

СТРУКТУРА ПОВЕРХНІ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ТЕРМОАКТИВОВАНИХ КАОЛІНІВ

Наведено результати досліджень з термічної активації каолінів і показано можливість регулювання властивостей їхньої поверхні для впливу на технологічні властивості глинистих суспензій.

Ключові слова: каолін, структура поверхні, термічна активація, водні дисперсії, глинисті суспензії.

Розвиток керамічної промисловості передбачає практичну реалізацію досягнень науково-технічного прогресу в розширенні сировинної бази та підвищенні експлуатаційних властивостей вітчизняних матеріалів і виробів. Поглиблене вивчення складу та фізико-хімічних властивостей сировини, розробка ефективних методів їх регулювання мають сприяти подальшому вдосконаленню технології виробництва.

У хімічній технології кераміки, що виробляється методом лиття, широко застосовуються каоліни різних видів (за походженням та ступенем збагачення) родовищ України [1]. Тому для цільового регулювання водних дисперсних систем – шлікерних керамічних мас важливо враховувати всі особливості кристалохімічної будови та фізико-хімічних властивостей поверхні каолінів. Використання широкої гами різноманітних за складом, структурою та фізико-хімічними властивостями реагентів (розріджувачі, коагулянти, відбілювачі, електроліти тощо) у процесі збагачення каолінів призводить до неконтрольованої адсорбції останніх на поверхні силікатів. Наслідком такого процесу є суттєва зміна фізико-хімічних властивостей поверхні каолінів (гідрофільно-гідрофобного балансу, рівня енергетичного стану тощо). Усе це, своєю чергою, призводить до зміни реакційної здатності активних центрів на поверхні глинистих мінералів.

Для регулювання фізико-хімічних властивостей поверхні матеріалів поряд з іншими відомими методами застосовують їх термоактивацію [2–5]. Простежено зв'язок активності поверхні кальцинованих каолінів від ступеня структурної досконалості каолініту (за індексом Хінклі) і температури випалу. Виявлено, що розпад метакалоїніту в інтервалі 800–850 К з утворенням субкристалічних фаз погіршує умови зв'язування води. Чим менш досконала структура каолініту, тим швидше зменшується сорбційна властивість продуктів термічної обробки каолінів, тим нижче температура стабілізації коефіцієнту діелектричних втрат. При дослідженні каолінів

Просяньського родовища України відзначено значне зменшення питомої поверхні після випалу в інтервалі максимальних температур 970–1070 К. Показано, що підвищення дисперсності кальцинованого ангрєнського каоліну сприяє інтенсифікації спікання фарфорових мас.

Властивості мінералів у процесі випалення можуть змінюватися в широких межах. Особливо важливо контролювати поведінку реакційної здатності поверхні каолінів у процесі термообробки, коли, окрім зазначених вище факторів, на процеси взаємодії в системах, що містять каоліни, впливають структурні перетворення останніх.

Термоактивований каолін отримують тепловою обробкою збагаченого каоліну. Низькотемпературна термоактивація, приблизно при 923–973 К, видаляє структурні гідроксили і дає аморфний метакалоїн. Густина падає під час процесу з 2,58 до 2,50 г/см³, в той час як твердість і пористість, а разом із тим і яскравість, світлорозсіюваність й маслємість збільшуються. Повністю термоактивовані каоліни з максимальною яскравістю і світлорозсіюваністю отримують при нагріванні до 1273–1423 К. Це достатня температура для повного руйнування аморфної структури з наступним зростанням питомої маси до 2,6–2,7 г/см³, але без мінералогічної трансформації в муліт (питома маса 2,6–2,7 г/см³, твердість 6–7). Баланс світлорозсіювання і яскравості може бути змінений завдяки термоактивації.

Термоактивований каолін утворюється під час термообробки каоліну і має високий вміст муліту. З нагрітим каоліном ним відбувається низка характеристичних змін, виявлених різними методами, включаючи диференціальний термічний та рентгенофазовий аналізи. Термічна обробка здійснюється в умовах інертної, кисневої атмосфери або атмосфери редукування. Збільшення температури випалу каоліну спричинює зміну кристалічної форми. Перші зміни відбуваються, коли температура сягає 823–

1023 К. У цих температурних межах каолін дегідратує, втрачаючи гідратну воду. Процес характеризується ендотермічним ефектом, результатом якого є перетворення каоліну на штучний мінерал – метакаолін. Наявність метакаоліну підтверджується кислотною розчинністю, оскільки глинозем у глині фактично цілком розчинний в сильній мінеральній кислоті. Метакаолін інколи відносять до частково термоактивованого каоліну.

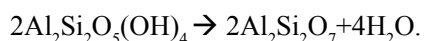
Подальша термічна обробка знову реорганізує кристалічну структуру метакаоліну і дозволяє отримати істотно аморфний та хімічно інертний синтетичний мінерал. Це відбувається після того, як матеріал досягає температури 1073 К (особливо в межах 1173–1223 К, коли стається кристалічна реорганізація, що характеризується екзотермічним ефектом). Продовження термічної обробки супроводжується такими структурними змінами, як зменшення об'єму (ущільнення). Оброблений каолін до 1223 К зазвичай вважається термоактивованим каоліном.

Мулліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) утворюється обробкою в діапазоні 1273–1573 К протягом достатнього проміжку часу. Нагрівати можна один або більше разів, щоб отримати достатню кількість муліту.

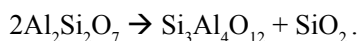
Термоактивацію або термічну обробку можна проводити різними можливими методами, щоб забезпечити потрібну кількість муліту. Типові схеми випалу включають миттєву термоактивацію, поглинальну термоактивацію та комбіновану. При комбінованій термоактивації метакаолін з'являється швидко протягом миттєвого прожарювання, а потім до готового продукту з необхідними властивостями обробляється завдяки дії поглинальної термоактивації.

Отже, фазові перетворення в каоліні мають такий вигляд. Зневоднення каоліну починається з 823–873 К, але безперервна втрата гідроксилу спостерігається аж до 1173 К і відбувається перетворення метакаоліну.

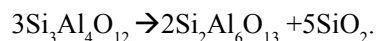
Дослідження метакаоліну показали, що останній є не просто сумішшю аморфних кремнезему і глинозему, а комплексною аморфною структурою, яка зберігає деякий порядок (але не строго кристалічний) за рахунок складання у відповідну упаковку його шестикутних шарів:



Надалі нагрівання до 1198–1223 К перетворює метакаолін на алюмосилікат $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$, який інколи відносять до глинозему:



При температурі близько 1323 К $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ утворює ядро і перетворюється на муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та кристалічний кристобаліт SiO_2 :



Термоактивований каолін із високим вмістом муліту може використовуватись як наповнювач у полімерних композитах, фарбах та гумі. Такі матеріали різних марок (*Indibrite*, *Indifil*, *IndiGard*) містять (мас. %): SiO_2 – $52,5 \div 50$, Al_2O_3 – $45,0 \div 45,4$ та мають питому поверхню в межах 8,0–10,0 м²/г. Однак детальніша інформація про властивості їхньої поверхні практично відсутня.

Тому з метою встановлення зв'язку між змінами в структурі каолінів під час термічної активації та фізико-хімічними властивостями одержаного продукту нами були виконані комплексні дослідження глуховецького і просянського збагачених каолінів марки КС–1 в інтервалі температур 773–1273 К.

Зіставлення даних їх повного термічного аналізу показали, що вони мають ідентичний характер з незначною різницею в кількісних показниках. Втрата хімічно зв'язаної води каолінів відбувається у досить вузькому інтервалі температур (максимум ефекту на кривих ДТА 843–853 К, а ДТГ 843–883 К). Наявність ендотермічного ефекту на термограмах каолінів, окрім дегідратації, пов'язана з утворенням метастабільної фази метакаолініту. Процес дегідратації закінчується орієнтовно при 1123 К, коли в каолініті зберігається не більше 0,3 мас. % гідроксильних груп. Іноді останні ОН групи видаляються при температурах, які безпосередньо передують екзотермічному ефекту при 1253 К, пов'язаному із структурною перебудовою в каолінах.

З метою детальнішого вивчення процесів, що відбуваються в структурі каолінів, здійснено інфрачервоний спектроскопічний аналіз [6, 7] вихідних і випалених при різних температурах (773, 873, 973, 1073, 1173 та 1273) К каолінів (рис. 1, 2).

На підставі результатів інфрачервоного спектроскопічного аналізу встановлено, що в процесі термоактивації відбуваються структурні зміни тетраедричних і октаедричних сіток каолінів (структуроутворювальні зв'язки Si–O, Si–O–Si і Si–O–Al) та емісія гідроксильних груп, зв'язаних із різними їх структурними фрагментами, й адсорбованої води.

Перебудова структури каолінів при нагріванні підтверджується і даними щодо зміни їхньої густини. Поступове її зниження в інтервалах температур 293–853 К із 2,97 до 2,81 г/см³ зафіксовано для глуховецького каоліну. Збільшення температури до 1173 К супроводжується незначним зростанням густини (на 0,03–0,04 г/см³), а потім відмічено її різке збільшення (до 3,05 г/см³).

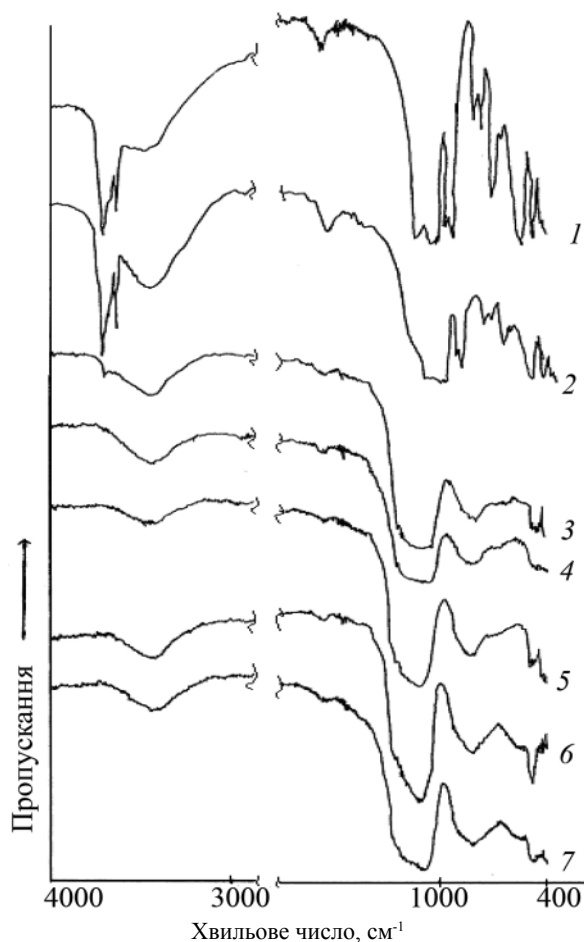


Рис. 1. ІЧ-спектри каоліну КС-1 глуховецького: 1 – вихідний; 2–7 – після випалу при температурах 773, 873, 973, 1073, 1173 та 1273 К відповідно

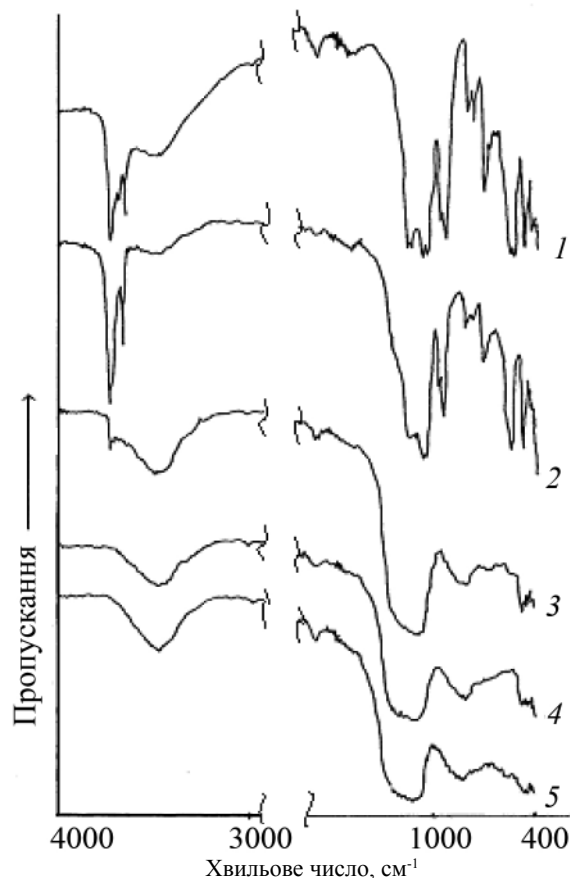


Рис. 2. ІЧ-спектри каоліну КС-1 просянського: 1 – вихідний; 2–5 – після випалу при температурах 773, 873, 1073 та 1273 К відповідно

Наявність структурних перетворень термоактивованих каолінів підтверджує і характер зміни їхньої ефективної питомої поверхні, визначеної за змочуванням полярною та неполярною рідинами. Так, для глуховецького каоліну остання має тенденцію до зростання температури обробки 1073 К і становить за водою – 50,5 м²/г проти 36 м²/г, а за бензолом – 50,9 м²/г проти 17 м²/г для вихідного каоліну. Це пов'язано з процесами дегідратації матеріалу й аморфізації його структури.

Подальше підвищення температури обробки каоліну супроводжується зменшенням ефективної питомої поверхні за водою до 25,8 м²/г, а за бензолом – до 42,2 м²/г при 1273 К, що є наслідком процесів рекристалізації та спікання (табл. 1).

Аналогічна картина спостерігається і для просянського каоліну. Єдиною відмінністю є зміщення температури початку і завершення зменшення густини на 100 К у бік низьких температур. Максимум її зменшення (2,67 г/см³) зафіксовано при 973 К. Кінцева густина досліджуваного каоліну становить 2,89 г/см³ порівняно з 2,80 г/см³ у вихідного матеріалу (рис. 3).

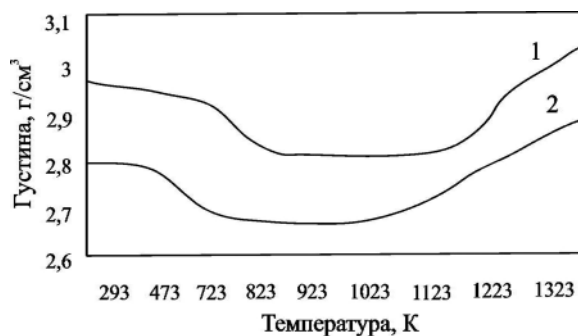


Рис. 3. Вплив температури випалу на густину каолінів: 1 – глуховецький; 2 – просянський

Аналогічні зміни ефективної питомої поверхні під час термоактивації фіксуються і у просянського каоліну. При цьому слід відмітити дещо більші її значення для вихідного матеріалу, як у випадку змочування водою, так і бензолом. Крім того, максимальний її приріст (6,6 м²/г) після випалу при 973 К значно менший порівняно з глуховецьким каоліном (14,5 м²/г при 1073 К).

Таблиця 1. Властивості поверхні каолінів після термоактивації

Температура активації, К	Змочування при натіканні / коефіцієнт фільтрації, К · 10 ⁻⁶		Питома ефективна поверхня, м ² /г	
	вода	бензол	вода	бензол
Глуховецький КС–1 вихідний	0,024/0,95	0,194/1,03	36,6	17,0
773	0,041/3,24	0,265/1,24	38,4	39,4
873	0,046/3,64	0,338/1,32	47,8	41,3
973	0,056/3,88	0,371/1,36	48,9	41,6
1073	0,059/3,94	0,388/1,39	50,5	50,9
1173	0,053/1,99	0,354/0,82	38,5	46,9
1273	0,041/1,89	0,275/0,63	25,8	42,2
Просянський КС–1 вихідний	0,058/1,51	0,236/4,39	49,6	18,7
773	0,061/1,74	0,268/5,4	54,1	31,1
873	0,072/1,76	0,374/5,7	55,1	39,9
973	0,079/1,92	0,435/6,1	56,2	47,8
1073	0,059/1,75	0,309/5,9	46,2	34,2
1173	0,046/1,6	0,262/4,8	43,4	31,0
1273	0,041/1,2	0,209/4,5	35,7	29,9

Стосовно коефіцієнта фільтрації, який прямо залежить від ступеня дисперсності матеріалу ($K = \frac{r^2}{r}$), необхідно відмітити вплив таких факторів, як вид каоліну, тип змочувальної рідини і температура активації. Мінімальні значення коефіцієнта фільтрації (0,63–1,39) · 10⁻⁶ для глуховецького каоліну зафіксовані при змочуванні бензолом, а максимальні (4,39–6,10) · 10⁻⁶ для просянського. У випадку води найбільш суттєві його зміни (майже в 4 рази) характерні для глуховецького каоліну КС–1 після термообробки при 1073 К.

Перебудова в каолінах при термообробці супроводжується змінами енергетичного стану їхньої поверхні. Оцінка змочування при натіканні за полярною і неполярною рідиною засвідчила цей факт. Змочування при натіканні водою глуховецького каоліну після термообробки до температури 1073 К зростає до 0,059 проти 0,024. При цьому також спостерігається і збільшення змочування при натіканні за бензолом до 0,388 проти 0,194. Подальше підвищення температури до 1273 К призводить до зменшення змочування за водою до 0,041, а за бензолом до 0,275.

Аналогічні зміни змочування при натіканні різними рідинами спостерігається і при термообробці просянського каоліну. Але збільшення абсолютних значень змочування відбувається до температури 973 К. Подальше її підвищення супроводжується погіршенням змочування. У цілому слід констатувати значно вищий рівень поверхневої енергії у просянського КС–1 та відносно вагоміші його зміни в процесі термоактивації.

Водночас слід зауважити, що гідрофільно-гідрофобний баланс каолінів у процесі термоактивації залишається практично стабільним. Зна-

чення коефіцієнтів ліофільності для термоактивованого глуховецького каоліну становлять 0,14–0,15 проти 0,12 у вихідного матеріалу, а просянського відповідно 0,18–0,23 проти 0,24.

Зміна фізико-хімічних властивостей поверхні й структурні перетворення каолінів при термообробці впливають на властивості їх водних систем, однією із важливих характеристик яких є здатність віддавати воду в процесі формування виробу з використанням пористих форм різної хімічної природи або лиття під тиском. Вирішальну роль у таких процесах, особливо в першому випадку, відіграє ступінь зв'язування води, що перебуває у просторі між адсорбційно-коагуляційними структурами та, можливо, частково бере участь у формуванні їх прикордонних ділянок. Міцність зв'язування такої води буде значною мірою визначатися енергетичним станом поверхні мінеральних інгредієнтів технічних дисперсій.

Як вже згадувалось, термоактивація каолінів супроводжується неоднозначною зміною їхньої ефективної питомої поверхні, дисперсності та змочування водою і бензолом. При цьому загальний гідрофільно-гідрофобний баланс їхньої поверхні практично залишається постійним.

Таким чином, наявність описаних закономірностей дає підстави говорити про вирішальну роль ступеня дисперсності та ефективної питомої поверхні термоактивованих каолінів у зв'язуванні води. Хоча нехтувати фактором змочування поверхні не слід. Мотивацією для такого висновку є суттєва різниця в змочуванні водою та бензолом вихідних і термоактивованих матеріалів (в 4–10 разів).

Особливо переконливо це простежується на зміні реологічних властивостей водних дисперсій термоактивованих каолінів. Динамічна межа

Таблиця 2. Фільтраційні властивості водних дисперсій термоактивованих каолінів

Каолін	Температура термообробки, К	Вологість композиції, %	t_2 – друга текучість, с	Коефіцієнт загустіння	Швидкість фільтрації (маса дисперсної фази вологого виливка), відносні одиниці	Залишкова вологість виливка, %
Глуховецький КС-1	273	61,7	4,3	1,23	1,00	36,5
	873	57,1	3,9	1,21	1,01	41,7
	1073	54,5	4,2	1,20	1,04	42,7
	1173	54,5	4,0	1,11	1,09	41,3
	1273	46,2	3,6	1,06	1,36	36,8
Просянський КС-1	273	62,2	4,5	1,28	1,00	33,6
	873	58,9	3,8	1,19	1,49	41,8
	1073	53,9	4,0	1,14	1,58	41,5
	1173	48,5	3,5	1,09	1,86	38,9
	1273	47,2	3,6	1,03	1,96	36,0

тривання з підвищенням температури обробки зменшується в 15–20 разів, а мінімальна динамічна в'язкість в 4 рази.

Тому з метою оцінки впливу реакційної здатності поверхні термоактивованих каолінів на фільтраційні властивості їх водних дисперсій та отримання об'єктивних порівняльних даних при виготовленні композицій на їх основі дотримувались однозначності показників за в'язкістю на віскозиметрі Енглера (І тривання – 3,2–3,6 с) та ступенем помелу (залишок на ситі № 0063 < 0,2 % за масою). Така підготовка композицій призводить до значних розбіжностей у показниках їхньої вологості. Вологість дисперсій на основі вихідних каолінів становить 61,7 і 62,2 мас. % відповідно для глуховецького та просянського каолінів. У випадку термоактивованих каолінів при 1273°K вологість композицій зменшується до 46,2 і 47,2 мас. %.

Зміна фізико-хімічних властивостей поверхні і структурні перетворення каолінів при термообробці впливають на фільтраційні властивості їх водних дисперсій (табл. 2). Аналіз експериментальних результатів дозволяє стверджувати, що при однаковому ступені помелу та вихідній в'язкості, коефіцієнт швидкості набору черепка та вміст дисперсної фази в ньому визначаються міцністю зв'язування води в коагуляційних структурах водних дисперсій термоактивованих каолінів.

Термоактивація каолінів супроводжується зменшенням коефіцієнта загустіння їх водних композицій на 0,22–0,25. Тобто коефіцієнт загустіння коливається в межах від 1 до 1,3, тоді як у заводських шлікерів він повинен становити 1,5–2,0. Таким чином, термоактивовані каоліни можна використовувати як компонент промислових водних дисперсій – шлікерних мас для регулювання в'язкості останніх.

Збільшення вмісту дисперсної фази в складі водних дисперсій термоактивованих каолінів та зниження їхньої в'язкості призводить до збільшення швидкості фільтрації. Маса дисперсної

фази вологого виливка зросла на 36 % у глуховецького КС-1 та майже в 2 рази – у просянського. При цьому слід відмітити, що у вихідних каолінів фільтраційні процеси інтенсивніші у першому випадку і маса дисперсної фази вологого виливка на 30 % вище порівняно з просянським каоліном КС-1.

Наявність такої різниці в фільтрувальних властивостях досліджуваних каолінів ще раз підтверджує факт більш високого енергетичного стану поверхні просянського КС-1. Саме цим у поєднанні з вищою дисперсністю останнього можна пояснити наявність відміченої різниці, яка зберігається і у випадку термоактивації каолінів.

Залишкова вологість виливка з дисперсій термоактивованих каолінів теж у добрій кореляції зі зміною змочуваності їх поверхні. А саме: її максимум на рівні 41,8–42,7 мас. % спостерігається після теплової обробки матеріалів в діапазоні температур 873–1073 К.

Таким чином, після узагальнення отриманих результатів можна констатувати:

- термоактивація промислових каолінів є ефективним технічним прийомом, який дозволяє суттєвим чином змінити хімічний склад, кристалохімічну структуру, дисперсність і фізико-хімічні властивості поверхні останніх;
- показано, що в інтервалі температур 773–1273 К процес перебудови структури та зміни властивостей каолінів має екстремальний характер з максимумами при 1073 К для глуховецького та 973 К – просянського каолінів КС-1;
- встановлена наявність чіткого кореляційного зв'язку між складом, структурою і фізико-хімічними властивостями термоактивованих каолінів та технологічними (в'язкість, загустіння, швидкість фільтрації) властивостями їх водних дисперсій. Показано, що, окрім згаданих характеристик каолінів, суттєвий вплив мають вид матеріалу, його дисперсність, питома поверхня та її енергетичний стан.

- [1] Сальник В. Г. Сировинна база виробництва санітарно-будівельної кераміки / В. Г. Сальник, В. А. Свідерський, Л. П. Черняк // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2006. – № 3(47) – С. 135–138.
- [2] Грум-Гржимайло О. С. Поверхностная активность прокаленных каолинов с различной степенью кристалличности / О. С. Грум-Гржимайло, В. В. Макаров // Стекло и керамика. – 1991. – № 2. – С. 16.
- [3] Грум-Гржимайло О. С. Электрофизические свойства каолинов Присяновского и Глуховецкого месторождений / О. С. Грум-Гржимайло, В. В. Макаров, Ю. К. Щипалов // Стекло и керамика. – 1990. – № 3. – С. 17–18.
- [4] Свидерский В. А., Особенности применения каолина в кремнийорганических покрытиях / В. А. Свидерский, Е. А. Бондаренко // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – К. : Знання. – 2000. – Вип. 15. – С. 65–66.
- [5] Таджиев Ф. Х. Влияние дисперсности обожженного каолина на спекаемость электрокерамических масс на основе ангренских каолинов / Ф. Х. Таджиев, Р. И. Исмагова, Ш. М. Шамуратова // Стекло и керамика. – 1991. – № 6. – С. 18–19.
- [6] Сальник В. Г. Аналіз природних каолінів з використанням ІЧ-спектроскопії / В. Г. Сальник, В. А. Свідерський // Строительные материалы и изделия. – 2009. – № 1. – С. 13–16.
- [7] Сальник В. Г. Структурні перетворення каолінів при термічній обробці / В. Г. Сальник // Кераміка : наука і життя. – 2009. – № 1(3) – С. 43–49.

V. Salnik, V. Sviderskiy, N. Tkach

SURFACE STRUCTURE OF CALCINED KAOLIN AND PROPERTIES OF WATER DISPERSIONS

Results of studying calcined kaolin is given and an opportunity regulation their surface properties and hydrophilia for influence on technological properties of clay suspensions is shown.

Keywords: kaoline, surface, structure, thermal activation, water dispersions, properties.

УДК 542.816:678.746.3

Потворова Н. В., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф.

ОМИЛЕННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНИХ МЕМБРАН ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розроблено метод лужного гідролізу ультрафільтраційних поліакрилонітрильних мембран (ПАН). Показано, що слабкогідрофільна полімерна мембрана при омиленні набуває сильно виражених гідрофільних властивостей. Встановлено, що ступінь перетворення поверхні полімерної плівки залежить від часу омилення, температури та концентрації лугу.

Ключові слова: мембрана, гідроліз, омилення, опріснення, гідрофільність.

Вступ

Полімерні мембрани, які нині широко використовують при очищенні та підготовки води для пиття й опріснення, повинні відповідати умовам і завданням кожного конкретного методу розділення. Тому при розробці мембран із заданими характеристиками, слід прагнути того, аби їхня поверхня була не лише достатньо селектив-

ною та продуктивною, а й достатньо стійкою до дії компонентів рідин, які ці мембрани розділяють або очищують.

Звісно, формування мембран передбачає значні затрати часу та матеріалів для отримання принципово нової пористої плівки. В той же час перспективним є модифікування вже існуючих мембран різними методами для того, щоб подолати такі недоліки: у гідрофобних мембран –