

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВАЦИИ СУГЛИНКА НА СОДЕРЖАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

**Шпирько Н.В.**, *д.т.н., проф.*, **Сторчай Н.С.**, *к.т.н., доц.*

**Гришко А.Н.**, *асп.*, **Кононов Д.В.**, *к.т.н., ас.*,

**Маляр Д.О.**, *к.т.н., ас.*, **Богданов Р.В.**, *асп.*

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства  
и архитектуры», Днепрпетровск, Украина*

**Введение.** Производство керамических материалов является процессом непрерывных изменений структуры природного сырья до образования требуемых контактов между частицами дисперсной фазы, которые формируются на стадии формования или прессования сырца [1]. Поэтому управление свойствами глинистых дисперсных систем должно осуществляться на начальных циклах технологического процесса – при первичной обработке глинистого сырья.

**Теоретические предпосылки.** Для повышения качества керамических изделий разработано множество способов управления физико-химическими и механическими свойствами глинистых дисперсных систем.

В технологии производства стеновых материалов накоплен положительный опыт использования тонкого помола с целью активации сырья. В работах, посвященных диспергированию глинистых минералов, отмечается рост их реакционной способности за счет образования мелкодисперсных частиц с повышенной поверхностной энергией и, главным образом, возникновения дефектов в кристаллической решетке твердого вещества [2–4].

Прочность керамических стеновых материалов, в основном, обеспечивается прочностью контактов между частицами, поэтому первоначально эти частицы должны обладать очень высокой дефектностью, которая может быть достигнута механическим или химическим путем.

Основная теория структурных условий, необходимых для протекания реакции в твердых веществах была разработана Смекалом [5, 6]. Его теория структурных дефектов вызвала решающий прогресс в изучении реакций в твердом состоянии. Принцип, положенный в основу теории структурных дефектов, заключается в том, что «реальные» кристаллы никогда не бывают идеально гомогенными, они представляют собой «мозаику», составленную из более мелких «идеальных» групп (блоков), между которыми рассеяны «дефекты».

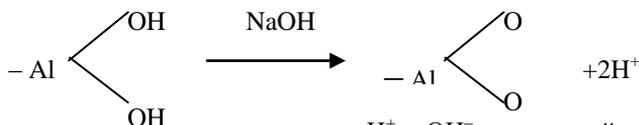
Ионы в реальном кристалле, которые находятся в непосредственном соседстве со структурными недостатками или дефектами, имеют менее прочные связи, чем масса ионов внутри блока. Поэтому дефекты вблизи ионной поверхности служат в узком смысле слова промоторами электропроводности в твердом веществе, вместе с тем они же служат точками, на которых возможны определенные топохимические реакции, на них же локализовано каталитическое действие на гетерогенные газовые реакции [5]. Этот чрезвычайно важный принцип химической кинетики был продемонстрирован Хедваллем [7].

Применение исходных материалов в так называемом активном состоянии, т.е. имеющих далекую от равновесной сильно искаженную решетку, позволяет в десятки и сотни (а иногда и более) раз повысить скорость спекания. Влияние этого фактора объясняется тем, что в материалах с искаженной решеткой сильно возрастает процесс самодиффузии, т.е. ускоряется процесс массопереноса, который лежит в основе механизма процесса диффузионного спекания. Активность исходных материалов на практике можно повысить различными способами. [8].

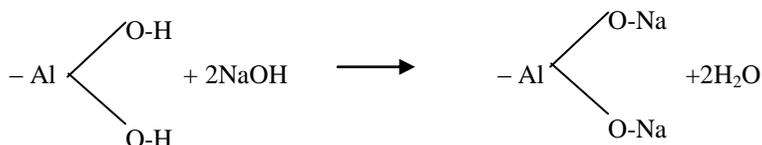
Шрадер с сотрудниками обнаружил, что при обработке каолинита в вибромельнице происходит нарушение связей между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями с образованием аморфных оксидов кремния и алюминия [9]. Рядом авторов было установлено, что разупорядочивание каолининовой структуры при механоактивации происходит либо путем беспорядочного смещения слоев, либо разворотом их на  $120^\circ$  по отношению друг к другу [10, 11]. Такие смещения являются энергетически выгодными, так как сохраняют в зоне сдвига неизменным характер водородных связей смежных слоев.

Одним из эффективных способов регулирования структурно-механических свойств минеральных дисперсий считается их химическая активация, которая заключается в том, что в дисперсную систему вводят, например, щелочи или кислоты. Результатом химической обработки глинистых дисперсий являются процессы самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы [12], разрыхление стенок ячеек образцов глин, когда их четко очерченные формы сменяются размытыми очертаниями [13], изменение обменной емкости [14] и другие [15, 16]. Поскольку каолин обычно плохо диспергируется, то было высказано предположение, что высокой степени его дисперсности можно достичь в результате механохимической обработки [17].

Считается, что в щелочной среде происходит диссоциация ОН групп, связанных с атомами Al на границах октаэдрического слоя по кислотному типу [19]:



В связи с этим, поглощение ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в щелочной среде обусловлено увеличением емкости обмена глин за счет замещения на  $\text{Na}^+$  ионов  $\text{H}^+$  из  $\text{OH}^-$  групп:



Разрушение кристаллической решетки глинистых минералов при химической активации, а также связанное с ним разрушение части обменных центров имеет место быть. Следствием химического разрушения является изменение обменной емкости глин на величину, которая определяется их минеральным составом. Разрушение первичных агрегатов и их гидратных оболочек способствует образованию более компактной системы в результате переориентации частиц - зародышей коагуляционной структуры и возникновению дальнедействующих связей между ними.

**Цель исследований** – определение закономерностей влияния длительности помола суглинка в щелочной среде на повышение содержания в сырье количества коллоидных частиц.

**Методы исследований.** Исследование зернового состава сырьевых материалов проводилось на лазерном гранулометре Бекман-Куултера ЛС30 с диапазоном измерений от 0,004 мкм до 2000 мкм (Технический университет «Фрайбергская горная академия», Германия).

Рентгенофазовый анализ (в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-8-94) определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Также проводилось исследование тонкой рентгеновской структуры в Германии на рентгенодифрактометре Филип ПВ1820.

Структурный анализ проводился при помощи растрового электронного микроскопа Selmi РЭМ-106 И в режиме вторичных электронов.

**Сырьевые материалы.** В качестве глинистого сырья использовались суглинки красно-бурый и лессовидный карьера п.г.т. «Братский» Днепропетровской области, содержащие 17,8 % глинистых частиц, 73 % пылеватых частиц, 10 % песчаных частиц размером менее 1 мм с числом пластичности 8, 7, 6. Песчаные и пылеватые частицы суглинка

представлены в основном кварцем, а глинистые гидрослюдой и каолинитом.

Рентгенофазовый анализ красно-бурого суглинка показал наличие:  $\beta$ -кварца, каолинита, микроклина, альбита, иллита, кальцита.

Рентгенофазовый анализ лессовидного суглинка показал наличие:  $\beta$ -кварца, каолинита, микроклина, альбита, иллита, кальцита, клинохлора. Наличие данных фаз подтверждают результаты комплексного термического анализа.

Также в исследованиях был использован красный шлам Запорожского алюминиевого комбината (ЗАЛК). Рентгенофазовый анализ красного шлама показал наличие: гематита; бемита; диаспора; магнетита;  $\text{Na}_{1,15}\text{Al}_{1,15}\text{Si}_{0,85}\text{O}_4$ ; кальцита; кварца. Наличие данных фаз подтверждают результаты дифференциально-термического анализа.

Заводские данные по химическому и минералогическому составам красного шлама за несколько лет свидетельствуют о постоянстве его состава. Зерновой состав шлама ЗАЛК представлен в табл. 1.

Таблица 1

Зерновой состав шлама ЗАЛК

|                            |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание зерен, мас. % < | 10    | 15    | 25    | 25    | 25    |
| Размер зерен, мкм          | 1,619 | 48,14 | 86,08 | 123,9 | 167,5 |

Средний размер зерен – 88,05 мкм.

**Основные результаты исследований.** В данных исследованиях активация суглинка проводилась сухим помолом в мельнице, загруженной цельпепсами. При загрузке мельницы цельпепсами диспергирование осуществляется не только за счет ударных воздействий на материал, но и за счет истирания, т.е. сдвига одной части зерна относительно другой, что позволяет интенсифицировать намол коллоидных частиц. Для активации процесса намола коллоидных частиц в качестве активирующей добавки к лессовидному и красно-бурому суглинкам добавляли красный шлам ЗАЛК, содержащий гидроксил-ионы и соединения, включающие натрий, железо [20, 21].

Намол коллоидных частиц определялся по снижению интенсивности характерных дифракционных максимумов кварца ( $d=0,334$  нм), гидрослюды ( $d=0,99-0,95$  нм) и каолинита ( $d=0,714-0,233$  нм) на рентгенограммах порошков с различным содержанием красного шлама, снятых через определенные промежутки времени помола. Исходя из экономических соображений, длительность помола составляла до двух часов. Рентгенограммы порошка, состоящего из 66,6 % суглинка и 33,4 % красного шлама, до активации и после активации в течение двух часов представлены на рис. 1, 2.

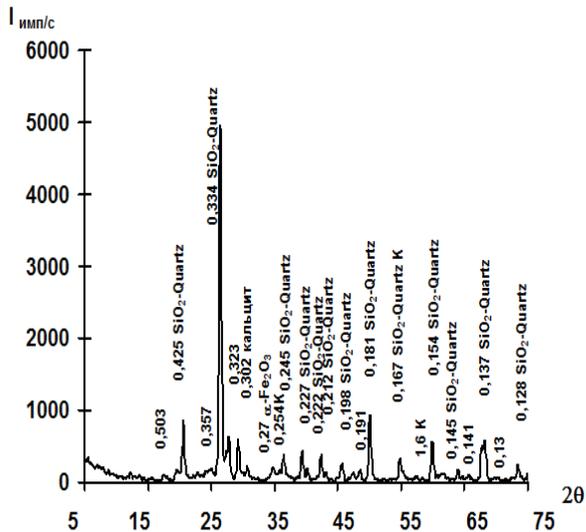


Рис. 1. Рентгенограмма керамического вяжущего, содержащего 66,6 % суглинка и 33,4 % красного шлама

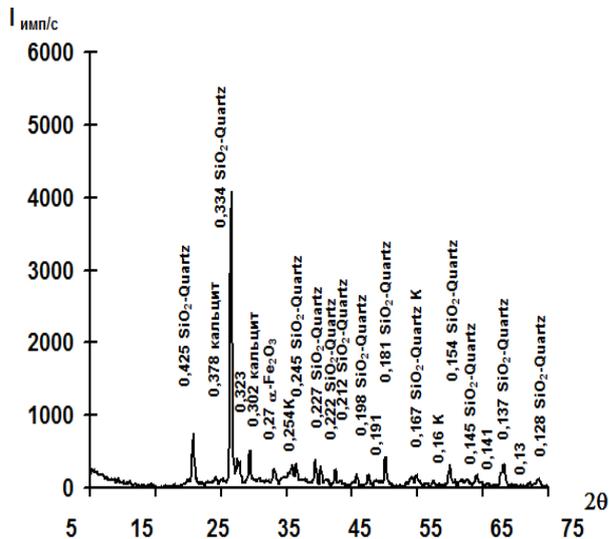
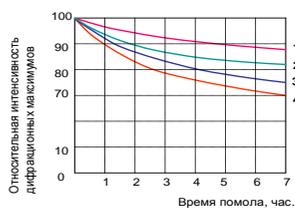


Рис. 2. Рентгенограмма керамического вяжущего, содержащего 66,6 % суглинка и 33,4 % красного шлама после активации в течении 2,0 часов

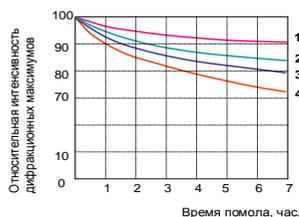
Результаты влияния механической и механо-химической активации на диспергирование частиц кремнезема, гидрослюды и каолинита представлены на рис. 3.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что присутствие гидроксил-ионов в процессе помола в течение 2-х часов интенсифицирует намол коллоидных частиц при  $\text{pH}=10$  на 12 %, а при  $\text{pH}=10,8$  на 18 %, гидрослюды соответственно на 22 и 30; каолинита на 30 % и 45 % по сравнению с механической активацией.

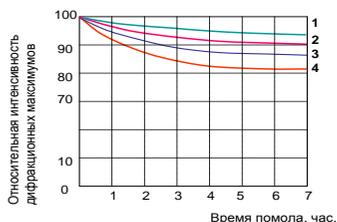
Наибольшая диспергирование как при механической, так и комплексной механохимической активации происходит в зернах каолинита и гидрослюды в меньшей степени диспергируются зерна кремнезема. Электрическая неуравновешенность внутри слоев создает отрицательные заряды на их поверхности. Так как у слюды, не скомпенсированные положительные заряды расположены ближе к поверхности и их больше, то величина отрицательных зарядов на поверхности пачек в межпачечном пространстве составляет 1,3 на одну структурную единицу.



а)



б)



в)

Рис. 3. Влияние механохимической активации на дисперсный состав:

а – кремнезема, б – гидрослюды, в – каолинита, присутствующих в суглинке, где: 1 – механическая активация помолом лессовидного суглинка; 2 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 10% красного шлама; 3 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 20% красного шлама; 4 – механохимическая активация помолом лессовидного суглинка с добавлением 30% красного шлама

Диспергирование структуры глинистых минералов по межпачечным границам вносит значительный вклад в суммарную активную поверхность, обуславливающую высокую адсорбционную способность. В процессе помола кремнезема суглинка с образованием коллоидного кремнезема значительно возрастает активная поверхность.

Все это приводит к адсорбции на кремнеземных и глинистых коллоидных частицах большего количества как катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  так и их аквакомплексов.

### ***Выводы***

В результате исследований методом рентгеновского анализа определено, что при комплексной механохимической активации лессовидного суглинка путем его помола в щелочной среде красного шлама, содержащего соединения натрия и железа содержание коллоидных частиц, ответственных за формирование структуры кирпича увеличивается на кремнеземных частицах на 13,7%, на гидрослюдистых частицах на 14,9%, каолинитовых – на 16,3% по сравнению с механически активированным сырьем.

### **Summary**

**The article presents results of studies on complex mechanochemical activation of clay raw materials. Technogenic waste was used as an alkali-containing component. It was established that the amount of colloidal particles responsible for the formation of brick structure increases by 13,7 % on silica particles, by 14,9 % on hydromicaceous particles, by 16,3 % on kaolinite particles compared with mechanically activated raw materials.**

### ***Литература***

1. Урьев Н. Б. Проблемы управления структурообразованием в высококонцентрированных дисперсных системах в связи с технологией их получения / Н. Б. Урьев // Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов : тез. докладов Республиканской конференции. – Киев, 1980. – 211 с.
2. Лапухова Е. С. Химические и структурные особенности механически активированного каолинита / Е. С. Лапухова, Е. Н. Столповская, Т. С. Юсупов // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук, 1977. – Вып.4. – №9. – С.110-115.
3. Григорьева Т.Ф. Начальные стадии процесса механохимиче-

ской активации каолинита и талька / Т. Ф. Григорьева и др. // Неорганические материалы. – 1996. – Т.32. – №1. – С. 84-88.

4. Fajnor V. S. Effect of degradation of montmorillonite by vibration grinding on the DTA curves in the range 20-1500 °C / V. S. Fajnor, L. Kuchta // J. of Thermal Analysis, 1995. – Vol. 45, №3. – P.481-489.

5. В. Эйтель Физическая химия силикатов / В. Эйтель // М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.

6. Smekal A. Zeitschrift für Kristallographie / A. Smekal, 1934. – № 89. – p.386-399.

7. Hedvall J.A. Zeitschrift für Elektrochemie und Physikalische Chemie / J.A. Hedvall, L. Wikdahl, 1940. – № 46. – p.455-458

8. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высш. школа, 1988. – 400 с.

9. Шрадер Р. Механохимия твердых тел / Шрадер Р.: [в кн. наука и человечество]. – М. : Наука, 1969. – С. 370-385.

10. Щербакова М. Я. Изучение механически активированных слоистых силикатов методом ЭПР / М. Я. Щербакова // Докл. АН СССР. – 1978. – Том 240. – №3. – С.714-717.

11. Isupov T. S. Memorialne cislo / Isupov T. S., Lapuchova E.S., Korneva T. A. – Kosice, 1976. – S.30-37.

12. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / Ребиндер П. А. – М. :Наука, 1979. – 382с.

13. Третинник В. Ю. Влияние обменных катионов и ультразвук на образование коагуляционных структур дисперсий глинистых минералов / В. Ю. Третинник, В. В. Симуров и др. // Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики в Украинской ССР. – Киев, 1970. – С. 73-90.

14. Злачевская Р. И. Исследования взаимодействия глин с кислотами и щелочными растворами в процессе их набухания / Р.И.Злачевская, В. И. Дивисилова и др. // Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Издательство МГУ, 1974 – Вып. 3. – С. 4-19.

15. Grigorieva T. F. Mechanochemical interaction of the kaolinite with the solid state acids / Grigorieva T.F. at al. // XIIIth International Symposium on the Reactivity of Solids. – Hamburg, Germany: Program, a. Abstr. – P.132.

16. Григорьева Т. Ф. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии /

Т.Ф.Григорьева, И. А. Ворсина и др. // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 214-220.

17. Морару В. Н. Влияние поверхностно-активных веществ и pH среды на электрокинетические и реологические свойства каолинита / В. Н. Морару // Украинский химический журнал. – 1986. – Т.52. – №3. – С.259-263.

18. Васильев Н. Г. Исследование катионообменной способности каолинита различной степени кристалличности / Н. Г. Васильев, Л. В. Головки и др. // Коллоидный журнал, 1976. – Т.38. – №5. – С847-852.

19. Мдибнишвили О.М. Природа функциональных групп и их связь с активностью глинистых минералов / О.М.Мдибнишвили, Л.Я.Уридия // Глины и глинистые минералы. – М. : Стройиздат, 1969. – С. 107-108.

20. Приходько А. Теоретические предпосылки снижения температуры обжига и повышения прочности стенового материала при активации сырья / А. Приходько, Н. Шпирько, Н. Сторчай, Д. Кононов, А.Гришко, Ю. Вечер, Р. Богданов // Theoretical foundations of civil engineering. – Warsaw : WUT, 2013. – Vol. 21. – P. 523-530.

21. Приходько А. П. Влияние комплексной механохимической активации на формовочные свойства сырьевой смеси / А.П. Приходько, Н. В. Шпирько, Н. С. Сторчай, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер, Д. В. Кононов // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск : ГВУЗ «ПГАСА», 2013. – Вып. 67.– С. 229-236.