

## Выводы

В данной работе авторы показали, что технологические свойства промышленных минералов зависят не только от химического, минерального состава и условий обработки, но и от особенностей его тонкой структуры, в частности дефектов кристаллической решетки на наноровне.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Наумкина Н.И., Пермьяков Е.Н., Хайдаров Ш.Х.*

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Электрокинетическое воздействие на шликер, представляющий собой глинистую суспензию, приводит к электроосмотическому обезвоживанию, электрофоретическим явлениям переноса заряженных частиц в электрическом поле, а также активацией глинистых минералов в процессе сложных физико-химических превращений в структуре. Все эти процессы находятся в прямой зависимости от минерального состава сырья, а также природы и количественных характеристик налагаемого электрического поля.

Электрокинетическая технология позволяет вовлечь в производство керамических и других изделий глинистое сырье, засоренное карбонатными, каменистыми и иными включениями с одновременным снижением энергозатрат на удаление влаги в 2 - 4 раза, а электрохимическая активация глинистых минералов в процессе обезвоживания позволяет повысить прочность керамики, получаемой из обработанных таким образом глиномасс [1].

В данной работе представлены результаты исследований физико-химических процессов, протекающих в сырье в результате электрокинетического воздействия. Для этого использовался комплекс физико-химических методов: петрографический, рентгеновский фазовый, дифференциально-термический, химический анализы, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия.

Электрокинетическое обезвоживание сырья проводилось на лабораторной установке (рис. 1), которая состоит из источника постоянного тока типа У-300 мощностью 1 кВт (1), импульсного генератора типа Г5 - 54 с диапазоном частот  $1 \div 105$  Гц (2), нестандартного импульсного усилителя мощности (3), электроизмерительных приборов (4), алюминиевой пластины с отверстиями диаметром 1 мм (5), служащей анодом, ячейки (6) размером 200 x 100 x 100 мм, собранной из текстолита и латунной сетки (7) с отверстиями 0,25 x 0,25 мм, служащей катодом.

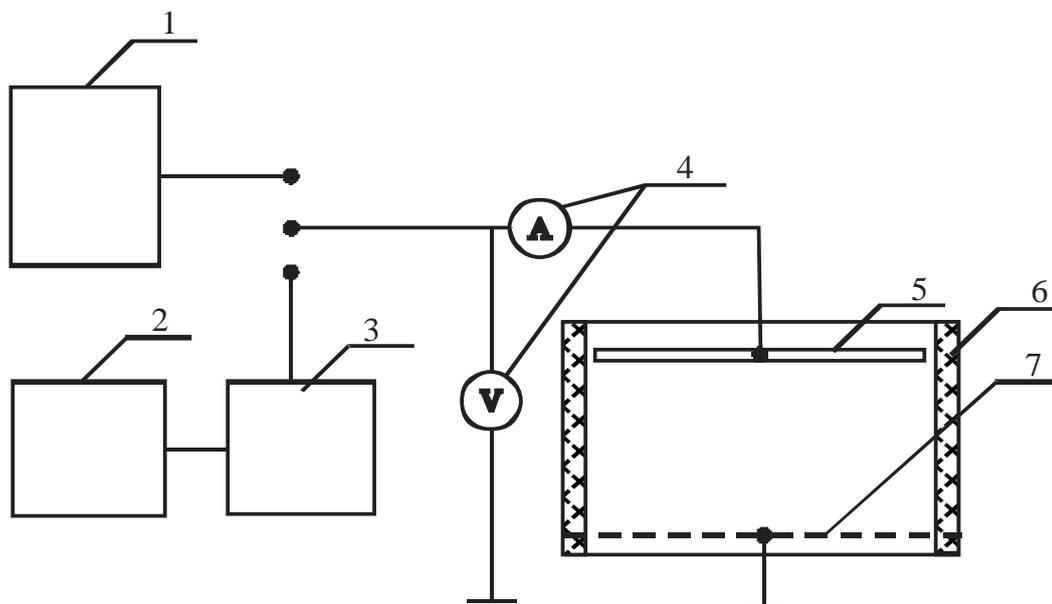


Рис. 1. Схема электрокинетической установки (пояснения в тексте)

Конструкция ячейки обеспечивает исключение неоднородности фильтрационного влагопереноса и максимально приближается к возможным условиям производства на установке непрерывного действия.

Объектом исследования было глинистое сырье Кошачовского месторождения Республики Татарстан. Химический состав глины указан в табл. 1. В образцах исходного глинистого сырья присутствуют глинистые минералы (монтмориллонит, слюда, каолинит), кварц, полевой шпат, кальцит. На

электронных микрофотографиях видно, что наиболее высокой степенью кристалличности отличается каолинит с характерной гексагональной формой частиц, но с дефектами на гранях в виде коррозии и обломанных краев. Частицы гидрослюда обладают характерной для них кристаллической формой, но с расплывчатыми контурами и обломанными краями. Данные электронной микроскопии очень хорошо согласуются с рентгенографическими исследованиями проб. Наибольшим многообразием отличаются частицы монтмориллонита, как в исходном сырье, так и в пробах после электрокинетической обработки.

Для проведения испытаний сырье готовилось следующим образом. Шликер с влажностью 30% пропускали через сито с размерами ячеек 1 мм с целью удаления крупнозернистых включений. Одну часть приготовленного шликера сушили обычным способом при температуре 40°C (исходная глина). Остальную часть обезвоживали в электрическом поле в электроосмотической ячейке до достижения формовочной влажности. Для этого шликер помещали в ячейку и включали один из источников внешней энергии (источник постоянного тока или импульсный генератор), т.е. обезвоживание может проводиться под воздействием как постоянного электрического, так и импульсного поля. Потеря влаги в ячейке определялась путем взвешивания, в течение процесса поддерживалась постоянная напряженность электрического поля и контролировалась сила тока.

Из полученной массы брали три образца - тонкий слой из середины («проба с середины ячейки»), тонкий слой с катода («проба с катода») и тонкий слой с анода («проба с анода»). Данные химического состава этих образцов приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходной глины и образцов после электрокинетической обработки

Наименование пробы	Содержание, масс.%									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.
Исходная глина	70,78	10,68	0,81	4,93	4,11	1,73	0,02	1,10	2,12	5,24
Проба с анода	70,56	10,66	0,88	4,08	3,51	1,72	0,04	1,12	2,15	5,21
Проба с середины ячейки	70,08	10,95	0,78	4,93	3,87	1,72	0,03	1,15	2,12	5,27
Проба с катода	70,04	10,66	0,86	3,91	4,23	1,46	0,07	1,12	2,15	5,35

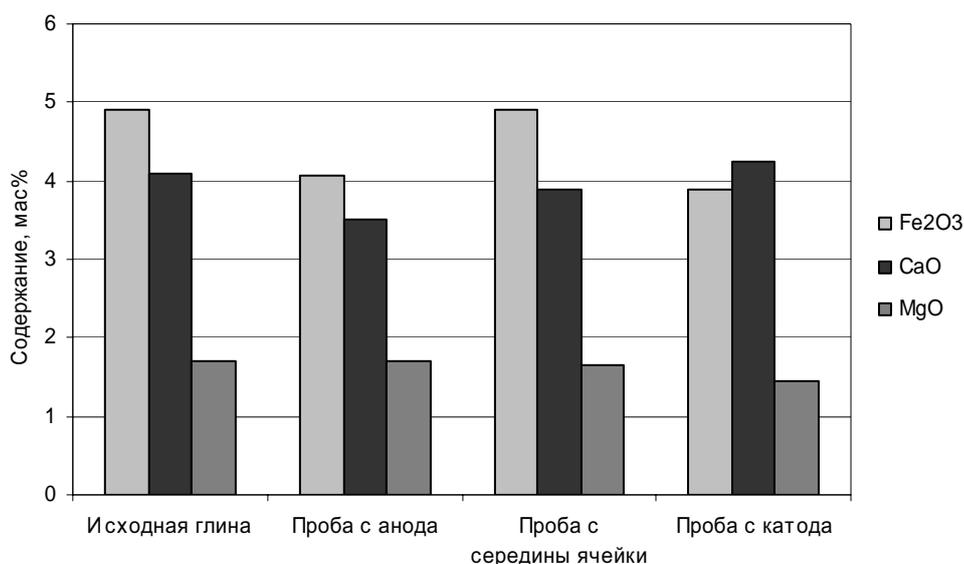


Рис. 2. Изменения химического состава в глине в результате электрокинетического воздействия

Рассмотрим более подробно, какие изменения происходят в этих образцах в результате электрокинетического воздействия.

Анализ микродифрактограмм глинистых минералов показал, что в исходном сырье они соответствуют таковым эталонных минералов. Отмечается хорошая степень кристалличности каолинита и удовлетворительная - для гидрослюда. Микродифрактограммы монтмориллонита имеют небольшие различия в четкости проявления структуры, но при этом дифракционные картины в пробах отличаются. Существенных же изменений в структуре монтмориллонита определить не представляется возможным из-за затруднений с выделением его монофракции. Поэтому влияние электрокинетической обработки на структурные изменения однозначно оценить нельзя.

#### 1. «Проба с анода».

Данный образец характеризуется агрегированной коллоидной структурой, агрегаты глинистых частиц более густо окрашены оксидами железа, глина более тонкодисперсная с примесью тонкоалевритового материала.

На электронных микрофотографиях видны округлые образования с порами между ними, структура в общей массе более рыхлая, чем проба с катода.

В химическом составе (табл. 1, рис. 2) образца «пробы с анода», по сравнению с исходной глиной, фиксируются следующие изменения: уменьшается количество оксида железа на 17,3 отн.% и оксида кальция на 14,6 отн.%. Содержание оксида титана увеличивается на 8,6 отн.% и оксида натрия на 1,2 отн.%. По данным фазового анализа содержание монтмориллонита незначительно увеличилось по сравнению с другими образцами.

Анализ дифракционного профиля не выявил каких-либо нарушений кристаллической структуры глинистых минералов.

#### 2. «Проба с середины ячейки».

Химический состав пробы, взятой с середины ячейки, характеризуется уменьшением содержания оксида титана (3,8 отн.%), оксида кальция (5,9 отн.%) и увеличением при этом количества оксида алюминия (2,5 отн.%), оксида магния (5,9 отн.%), оксида натрия (1,8 отн.%). Содержание оксида железа то же, что и в образцах исходной глины (табл. 1, рис. 2).

Содержание монтмориллонита составляет минимальное значение по сравнению с другими пробами. Таким образом, монтмориллонит под воздействием приложенных сил из середины ячейки перераспределяется на анод и катод.

Структура пробы по плотности близка исходной породе, однако отмечается ее некоторая слойчатость и ориентированное расположение агрегатов глинистых частиц в одной плоскости, что четко прослеживается на электронной микрофотографии в виде светлых полос, разделенных темными сливающимися порами и трещинами.

Вид рентгеновской дифрактограммы этой пробы несколько отличается от предыдущей пробы, что связано с изменением соотношений фаз в пробе. Нарушений кристаллической структуры глинистых минералов не наблюдается.

#### 3. «Проба с катода».

В пробе с катода наибольшие изменения коснулись содержания оксида железа (увеличение на 20,7 отн.%) и оксида магния (уменьшение на 41,7 отн.%), что видно при анализе табл. 1. Помимо этого, увеличивается содержание оксида титана (6,1 отн.%), оксида кальция (2,9 отн.%), что хорошо согласуется с данными рентгеновского и термического фазового анализа.

Проба имеет более плотную структуру по сравнению с другими пробами. На поверхности агрегатов глинистых частиц отмечается присутствие тонкодисперсного карбонатного вещества.

Результаты электронномикроскопического исследования подтверждают установленную петрографическим анализом более плотную структуру агрегатов глинистых частиц с равномерным распределением алевритового материала. Габитус частиц каолинита в образцах с катода сохраняет вид четких шестигранников, подтверждая гексагональную упаковку. Дифракционная картина гидрослюды и каолинита также остается без изменений.

Наиболее информативным для изучения влияния электрокинетического воздействия оказался метод инфракрасной спектроскопии. Отнесение частот поглощения в ИК-спектрах исходного образца и проб после электрокинетического обезвоживания сделаны с учетом привлечения литературных данных по ИК-спектрам каолинита, монтмориллонита, гидрослюды и других слоистых алюмосиликатов [2, 3].

Инфракрасные спектры глины «проба с анода» отличаются как от ИК-спектров исходной глины, так и проб с середины ячейки и с катода. Для исходной глины ИК-спектр поглощения представляет собой ряд диффузных полос поглощения в области  $400-540\text{ см}^{-1}$ ,  $695-800\text{ см}^{-1}$ ,  $900-1200\text{ см}^{-1}$ ,  $2860-2935\text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 3620\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре глины «проба с катода» проявляются полосы поглощения, очень близкие к ИК-спектру исходной глины. Исключение составляет небольшие изменения величин частот поглощения, относящихся к колебаниям связей «кремний-кислород» и «кремний-кислород-алюминий» в области  $400-900\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить появление в ИК-спектре пробы с середины ячейки новых полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний свободной и связанной гидроксильных групп ( $3705$ ,  $1765$ ,  $1630\text{ см}^{-1}$ ). Также регистрируются полосы поглощения в области  $1120$ ,  $1470\text{ см}^{-1}$ , которую относят к деформационному колебанию Al-OH связи в четверной координации атома алюминия в тетраэдре  $\text{AlO}_3(\text{OH})$ . В спектре проявляются полосы валентного и деформационного колебания гидроксильной группы при  $3705$  и  $1765\text{ см}^{-1}$ , которые относят [3, 4] к колебаниям гидроксильных групп в слюде, монтмориллоните и каолините, утративших водородные связи. Исчезают полосы поглощения при  $415$  и  $600\text{ см}^{-1}$ .

Существенным отличием спектра пробы с анода от спектров проб с середины ячейки и с катода является возрастание интенсивности полос поглощения в области  $778-800\text{ см}^{-1}$ , появление интенсивных полос в области  $1465$  и  $1638\text{ см}^{-1}$ , появление полос в области  $3620\text{ см}^{-1}$ ,  $3705\text{ см}^{-1}$ . Полосы  $778$  и  $800\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей Al – OH и Si – O – Al. Увеличение интенсивности этих колебаний, а также появление в спектре плеча при  $890\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $1465\text{ см}^{-1}$  может служить основанием для предположения, что изменяется характер связей катионов Al и Si.

По-видимому, в структуре глинистых минералов проявляются связи гидроксильной группы, входящей и в тетраэдр  $\text{AlO}_3(\text{OH})$  (четверная координация атома Al) и в окружение октаэдра  $\text{AlO}_5(\text{OH})$  (шестерная координация атома Al). Появление полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы при  $3620$  и  $3705\text{ см}^{-1}$  также свидетельствует о том, что в глине проявляется колебание  $\nu_{\text{вал}}(\text{OH})$ , характерное для каолинита ( $3620\text{ см}^{-1}$ ) и для  $\nu_{\text{вал}}(\text{OH})$  в слюде и монтмориллоните ( $3705\text{ см}^{-1}$ ) [4]. Отсутствие данных полос в ИК-спектрах в пробах исходной глины, с катода и с середины

ячейки, видимо, можно объяснить тем, что в результате электрокинетической обработки глины происходит частичная деформация кристаллической решетки минералов в части глины, принадлежащей околоанодной области. В результате рекомбинации ОН-групп в процессе разрушения структуры минерала при электроосмосе и электрофорезе в образцах глины появляется молекулярно-связанная вода.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. В процессе электрокинетического воздействия происходит перераспределение компонентного состава в пробах. В образце «проба с анода» отмечена концентрация монтмориллонита и агрегирование глинистых частиц. Карбонатная составляющая концентрируется в сырье, находящемся в области катода («проба с катода»), что также подтверждено увеличением содержания катионов кальция и значения потери при прокаливании. Увеличение содержания монтмориллонита на электродах («проба с катода» и «проба с анода») происходит преимущественно за счет его уменьшения в срединном слое шликерной массы («проба с середины ячейки»).

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что электрокинетическая обработка глинистого сырья приводит к появлению химических связей, относящихся к тетраэдрам  $AlO_3(OH)$  - (четверная координация катиона Al) и к октаэдрам  $AlO_5(OH)$  - (шестерная координация катиона Al).

3. Структура и морфология каолинита и гидрослюды после обработки сырья не изменяется. Однозначная оценка влияния электрокинетического воздействия на структуру монтмориллонита затруднительна из-за невозможности выделить фракцию монтмориллонитового компонента для рентгеноструктурного анализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов А. В., Лузин В.П. Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики // Стекло и керамика. 2004. № 1. С. 24-26.
2. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. М.: Мир, 1978. 198 с.
3. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 123 с.
4. Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В. Роль механической активации глин в формировании структуры керамических материалов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. вып. 22. № 11. С. 1886- 1889.

## ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Трофимов Л.В.**

ФГУП «ЦНИИгеолнатур», г Казань

Органофильные бентониты находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства, они легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели, в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами, которые затем легко перерабатываются в изделия. В настоящее время минеральные наполнители нашли широкое применение для получения эластомерных композиций – пластмасс и резин, изменяя в заданном направлении важные технологические свойства. Так, например, проблема увеличения термостойкости силоксановых каучуков и резин на их основе является в настоящее время очень актуальной [1]. Термостойкость полиорганосилоксанов в значительной мере зависит от присутствия в них остатков катализаторов полимеризации, наличия силанольных групп на концах полимерных молекул. Наиболее эффективно повышение термостойкости силоксановых каучуков за счет введения различных стабилизаторов [2]. Однако эффективность действия стабилизаторов снижается в присутствии аэросила (кремнеземного наполнителя), являющегося одним из основных компонентов силиконовых резин. Мы рассматриваем возможность применения органобентонитов в качестве наполнителей, которая позволит повысить термостойкость и прочностные характеристики силиконовых резин [3].

Органобентонит (бентон) представляет собой продукт взаимодействия естественных монтмориллонитовых глин с олеофилизаторами, в частности с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС). Замещение неорганических катионов на органические катионы проходит более полно и интенсивно у щелочных бентонитов с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв), и содержанием монтмориллонитового компонента более 60% [4]. Это связано со строением микрочастиц кристаллитов – у Na-формы глины они представлены первичными микрочастицами-кристаллитами, в идеальном случае – единичными силикатными слоями с большой площадью активной базальной поверхности.

В качестве сырья для получения органобентонита была использована бентонитовая глина, содержащая в своем составе ~ 65% монтмориллонитового компонента, обменный комплекс которого представлен в основном щелочноземельными катионами. Глинистые частицы представлены многослойными кристаллитами с невысокой активной поверхностью и низкой обменной емкостью ~