

Отже, наведені режими підготування суміші, її термо- та ультразвукового оброблення дозволяють одержати нанорозмірні порошки, доповані сіркою. Очевидним є той факт, що виникає потреба в додаткових дослідженнях для з'ясування механізму впровадження сірки в структуру анатазу.

1. Кобаса І.М. Дизайн сульфідних напівпровідникових систем та фото каталітичні і термічні процеси за їх участю: автореф. дис. ...д-ра хім. наук: спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / І. М. Кобаса. – К., 2006. — 32 с. 2. Diebold H. The surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* – 2003. – Vol. 48. – P. 53–229. 3. Стрюк А.Л., Крюков А.И., Кучмист С.Я., Походенко В.Д. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе // *Термическая и экспериментальная химия.* – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199–216. 4. Ed. Sumio Sakka. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications.* – New York, 2004. – Vol. 1–3. 5. Филиппов Е.А., Палков А.С., Кокорин И.И. // *Радиохимия.* – 1980. – Т. 22, № 3. – С. 305–315. 6. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium-dioxid photocatalysis // *J. Photochem., Photobiology C: Photochem. Rev.* – 2000. – Vol. 1. – P. 1–21.

УДК 666.646

М.Г. Пона, А.М. Дигдалович, З.І. Боровець, І.В. Солоха
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КАОЛІНУ МАЙДАН-ВИЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА

© Пона М.Г., Дигдалович А.М., Боровець З.І., Солоха І.В., 2010

Виконано комплексне термо-, рентгено- та мікроскопічне дослідження каолінів та встановлена належність майдан-вильського каоліну до групи глин низького ступеня кристалічності.

It is conducted complex thermo-, rentgeno- and microscopic researches of kaoliniv and belonging of maydan-vil'skogo kaolin is set to the group of clays of low degree of crystalline.

Постановка проблеми. Отримання керамічних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями неможливе без використання багатокомпонентних мас, кожному з інгредієнтів яких належить певна функція в процесах структуро- та фазоутворення під час випалу виробів. Використання в керамічній технології каолінів окремих родовищ показує різний їх вплив як на кераміко-технологічні властивості сировинних мас, насамперед шлікерів, так і на фізико-технічні властивості випаленого матеріалу. Для керамічної галузі Західної України перспективною, але недостатньо вивченою, каоліновою сировиною є каоліни Майдан-Вильського родовища Хмельницької області. Використання нових видів сировинних матеріалів потребує детального вивчення їх хіміко-мінералогічного складу, специфіки кристалічної будови головних мінералів та має наукове і практичне значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Каоліни є продуктом дуже складного багато-стадійного процесу перебудови кристалічної ґратки алюмосилікатів протягом геологічних епох. Ступінь каолінізації польових шпатів залежить від повноти процесу гідролізу алюмосилікату і переважно визначає умови поширення глинистих порід різного ступеня кристалічності – каолінів погано окристалізованих та добре окристалізованих [1]. Як правило, добре окристалізовані каоліни характеризуються досконалішою та впорядкованішою структурою і представляють поклади

вторинних каолінів. Каоліни Майдан-Вильського родовища належать до вторинних каолінів, які переважно менш впорядковані. Показано [2] позитивний вплив незбагаченого майдан-вильського каоліну в технології клінкерної цегли на основі легкотопких глин. Для детального вивчення структури глинистих порід у комплексі з оптичною та електронною мікроскопією використовують сучасні методи фізико-хімічного аналізу: рентгенографію, ІЧ-спектроскопію, термогравіметрію. Докладнішу інформацію можна отримати за результатами досліджень не лише середніх проб, але і окремих фракцій досліджуваних порід.

Мета роботи – дослідити мінералогічний склад та структурні особливості майдан-вильського каоліну.

Результати досліджень. Мікроскопічне дослідження шліфів серії проб майдан-вильської глини показало, що головними породоутворювальними мінералами є каолініт, польові шпати та кварц. У фракції залишку на ситі N 0063 основну масу становлять зерна польових шпатів, кварцу та лускоподібні частинки слюд. Кварцові піщинки – мутні, гострокутні, з кородованими краями. Польові шпати представлені переважно білими непрозорими зернами, дуже часто зцементовані недиспергованою глинистою складовою. Зерна польових шпатів у таких агрегатах тріщинуваті, з поверхні частково кородовані, очевидно внаслідок незавершеної каолінізації. Фракція, що пройшла через сито N 0063, містить псевдогексагональні пакети каоліну, часто зібраних в окремі скупчення, а також дрібні зерна кварцу, польових шпатів та незначну кількість частинок гідролюди.

Присутність вищенаведених фазових складових майдан-вильського каоліну підтверджена рентгенофазовим аналізом [2]. Важливо відзначити, що для фракції менше 0,063 мм на дифрактограмі зафіксована значно вища інтенсивність ліній каолініту і гідролюди при меншій інтенсивності ліній кварцу та польового шпату порівняно з дифрактограмою середньої проби.

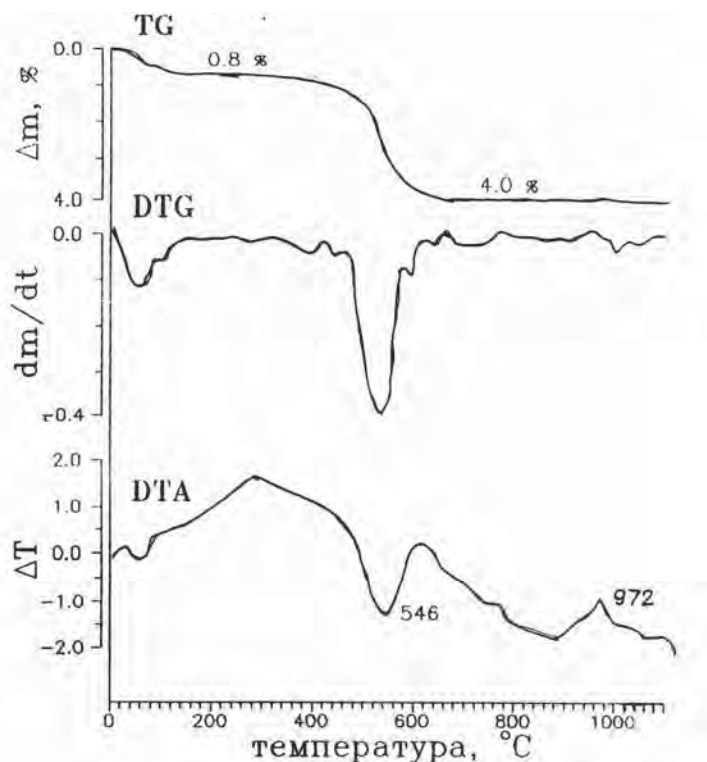


Рис. 1. Дериватограма майдан-вильського каоліну

Дериватограма майдан-вильської глини (рис. 1) є типовою для каолінових глин і характеризується наявністю слабого ендотермічного ефекту в області 80–200 °С, пов'язаного з виділенням гігроскопічної вологи та значно інтенсивнішого ендоефекту при 450–600 °С, обумовленого

дегідратацією каолініту з втратою 4,0 % структурної води. Зафіксований також екзотермічний ефект в області 950–1000 °С, зумовлений перебудовою кристалічної ґратки метакаолініту в мулітову фазу. Проте на відміну від термограм добре впорядкованих каолінів (глуховецький, проснянівський) дериватограми майдан-вильського каоліну мають певні особливості, виявлені для фракції менше 0,063 мм. По-перше, для цієї фракції проявляється роздвоєність низькотемпературного ендоефекту при 80 та 180 °С зі ступінчатою втратою маси на кривій TG, що характеризує для глин присутність в них як поверхнево адсорбованої, так і міжпакевної води. Остання, за даними [3], для мінералів каолінової групи характерна лише для погано окристалізованого каолініту. Про недостатню впорядкованість структури свідчить також зміщення другого ендоефекту з класичних 550–580 °С в область нижчих температур – до 546 °С.

Перший екзотермічний ефект, який для впорядкованої структури каолініту має максимум при 980 °С, для досліджуваного каоліну фіксує максимум при 972 °С, що характеризує більш раннє мулітоутворення.

Для фракції більше 0,63 мм крива ДТА фіксує лише один слабкий ендоефект при 573 °С без втрати маси на кривій TG, зумовлений модифікаційним перетворенням кварцу.

На достатню високу впорядкованість структури досліджуваного каоліну вказує детальний порівняльний аналіз дифрактограм. На дифрактограмі каоліну досконалої структури фіксуються два триплети рефлексів (020) і (002) в інтервалі міжплощинних відстаней 0,45–0,35 нм, чіткі рефлекси в області 0,35–0,25 нм і два триплети в області 0,26–0,22 нм [3]. Для майдан-вильського каоліну спостерігається збільшення дифузності ліній, заміщення триплетів дуплетами, а рефлекси в області 0,35–0,25 нм стають менш чіткими або взагалі зникають. Така порушеність строгої тримірної періодичності структури майдан-вильського каоліну підтверджується низьким значенням розрахованого для нього індекса кристалічності (за Д. Хінклі) в області 2θ від 18 до 24° – 0,74 проти 1,4–1,5 для глуховецького каоліну з високим ступенем впорядкованості структури.

ІЧ-спектри поглинання досліджуваного каоліну (рис. 2) характеризуються наявністю серії смуг у силікатній області при 1115–1110, 1035, 1010 см^{-1} , які відповідають валентним Si – O – (Si) і Si – O – коливанням з яскраво вираженим зменшенням інтенсивності максимуму при 1100 см^{-1} . Максимум при 915 см^{-1} пов'язаний з деформаційним коливанням структурних гідроксильних груп, зв'язаних з катіоном Al^{3+} в октаедричних шарах каолініту, а при 545 см^{-1} – змішаним деформаційним Si – O – і валентним Al – O (H) – коливанням, при 470 і 430 см^{-1} – деформаційним Si – O – коливанням. Порівняно слабкий максимум при 795 см^{-1} може належати симетричним Si – O – (Si) коливанням, а при 755 та 700 см^{-1} – змішаним Si – O – Al коливанням.

За даними [1] найчутливішими до структурної впорядкованості каолініту є смуги валентних коливань структурних гідроксильних груп в області 3700–3600 см^{-1} . Так, якщо на спектрі глуховецького каоліну фіксуються дуже чіткі лінії при 3665 та 3650 см^{-1} , то у разі майдан-вильського каоліну вони зливаються в один мало інтенсивний максимум. В роботі [3] показано, що під час переходу від добре окристалізованих до структурно недосконалих каолінів відношення інтенсивності смуг при 3695 і 3625 см^{-1} на ІЧ-спектрах зменшується. Проведеними розрахунками встановлено, що для глуховецького каоліну величина I_{3695} / I_{3625} становить 1,6, а для майдан-вильського – 1,21, що підтверджує більшу дефектність структури останнього.

Заслуговує на увагу проявлення на ІЧ- спектрі майдан-вильського каоліну максимуму при 3610 см^{-1} та широкої смуги з максимумом при 3450 см^{-1} . Перший з них належить до валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами Al^{3+} і Fe^{3+} , і свідчить про стереометричні ізоморфні заміщення, а другий належить до валентних коливань ОН-груп адсорбованої води.

Виявлені структурні відмінності майдан-вильського каоліну порівняно з добре окристалізованим глуховецьким каоліном обумовлюють різний характер перебігу фізико-хімічних процесів під час їх нагрівання, зокрема максимум дегідратації для першого проявляється в області нижчих температур.

За даними термічного аналізу на комп'ютері приладу DERIVATOGRAPH – С за методом Арнольда [4] було визначено енергії активації – процесу дегідратації двох типів каолінів. Хід розрахунку показаний на рис. 3.

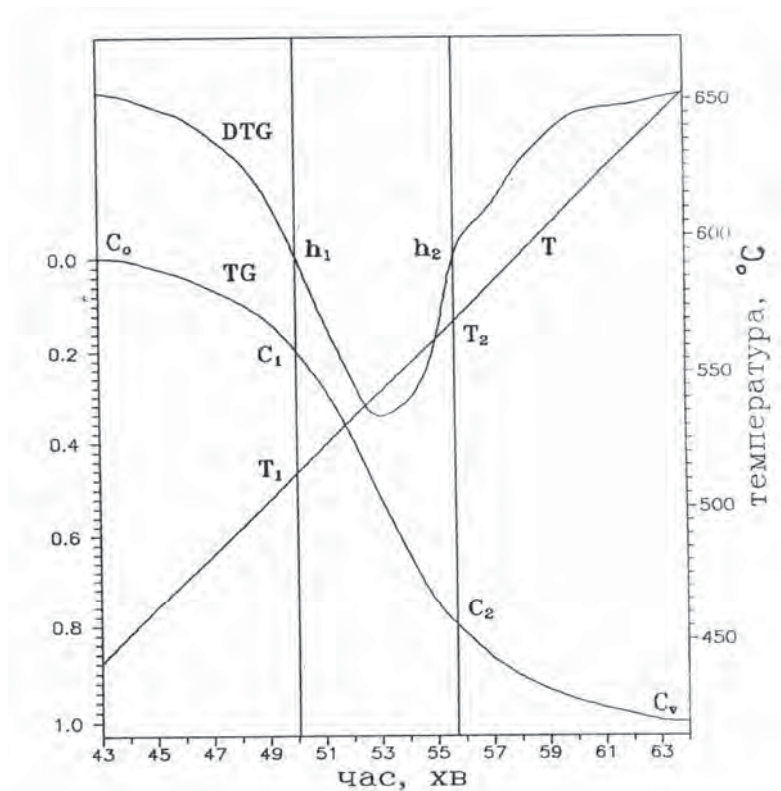


Рис. 2. ТГ-спектри майдан-вільського (а) і глуховецького (б) каоліну

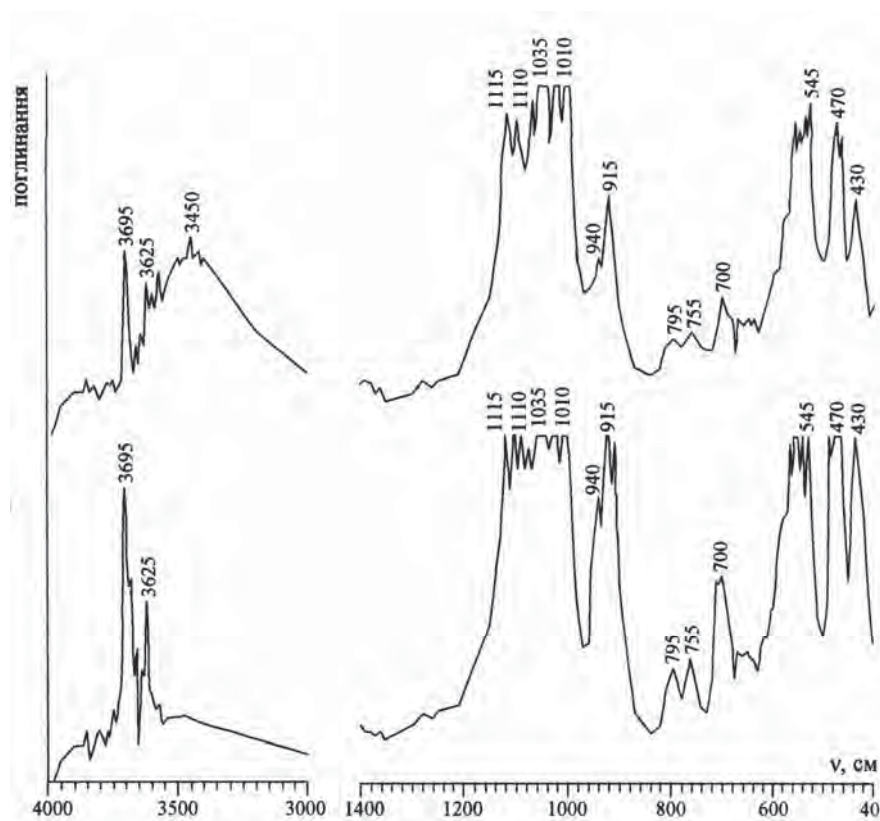


Рис. 3. Визначення енергії активації дегідратації каолініту за даними термічного аналізу

На кривій TG вибираються точки l_0 і c_v , які відповідають початку та завершенню реакції. Для половинних значень h_1 і h_2 прилад знаходить значення T_1 , C_1 і T_2 , C_2 . Енергію активації обчислювали за формулою

$$E_{акк} = \frac{n[\ln(1 - \alpha_1) - \ln(1 - \alpha_2)]}{(1/T_1 - 1/T_2)} R,$$

де n – порядок реакції; R – універсальна газова стала; α – ступінь перетворення в конкретній точці

$$\alpha_i = \frac{C_i - C_0}{C_v - C_0}$$

Згідно з отриманими розрахунками величина енергії активації дегідратації каолініту для майдан-вильської глини становить 156 кДж/моль, тоді як для глуховецького каоліну вона є вищою і дорівнює 164 кДж/моль. Менші значення енергії активації свідчать про більшу хімічну активність каолініту Майдан-вильського родовища внаслідок неупорядкованості структури кристалічної ґратки, як наслідок незавершеності геологічного процесу каолінізації материнської породи.

Висновки. Глинисті породи Майдан-вильського родовища представлені первинними каолінами з високим ступенем неупорядкованості структури. Отримані значення індекса кристалічності, енергії активації дегідратації та характеру ІЧ-спектрів вказують на високу хімічну активність майдан-вильського каоліну порівняно з добре окристалізованими каолінами.

1. Пластиніна М.А., Куковский Е.Г. Степень совершенства структуры каолинитов за даними рентгенограмм и ИК – спектрами // *Минералогический журнал*. – 1979. – № 2. – С. 67–72.
2. Боровець З.І., Пона М.Г., Солоха І.В. Незбагачені майдавильські каоліни в технології клінкерної цегли на основі легкотопних глин // *Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка»*. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 247–251. 3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: *Наук. думка*, 1975. – 351 с. 4. Паулик Е. *Дериватораф с микропроцессором – Практику – Будапешт*, 1988. – 233 с.

УДК 666.183.6 : 544.638.3 : 544.773.42

Я.І. Вахула, Б.З. Москаль
Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімічної технології силікатів

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ОСАДЖЕННЯ КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

© Вахула Я.І., Москаль Б.З., 2010

Досліджено можливість осадження складових колоїдного розчину на основі рідкого скла електрофоретичним методом. Досліджено структуру сформованого шару та визначено склад продуктів осадження.

The possibility of deposition of colloidal solution components based on liquid glass by electrophoretic method has been investigated. The structure of formed layer and the composition of deposited products have been determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Важливим питанням у сфері протикорозійного захисту металів є формування рівнотовщинного склокристалічного покриття на поверхні виробів складної конфігурації за енергоощадною технологією. Це дослідження було спрямоване на вирішення цього питання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із шляхів збільшення терміну експлуатації виробів є підвищення ефективності антикорозійного захисту [1]. Реалізація нових вимог здійсню-