

М.Г. Пона, М.М. Гивлюд, І.В. Чернікова, І.В. Солоха  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра хімічної технології силікатів

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВИПАЛУ НА ГІДРОФІЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛУХОВЕЦЬКОГО КАОЛІНУ

© Пона М.Г., Гивлюд М.М., Чернікова І.В., Солоха І.В., 2004

**Показано зв'язок характеру зміни теплоти змочування випаленого каоліну із структурними перетвореннями каолініту під час нагрівання.**

**Showed connection of temper changing heat moisture burnt kaolin with structural transformation of kaolinit at heating.**

**Постановка проблеми.** Одним з основних факторів передчасного руйнування будівельної кераміки є недостатня водостійкість керамічного черепка. Особливо актуальним питанням підвищення довговічності стало після широкого впровадження в керамічну технологію швидкісних режимів випалу, що в реальних умовах експлуатації спричинило підвищення вологісного розширення, зниження морозостійкості та механічної міцності виробів, незважаючи на відповідність випущеної продукції вимогам чинних стандартів.

Під дією води на керамічний матеріал відбуваються складні фізико-хімічні процеси, в оцінці сутності яких ще не досягнуто єдності думок. Характеристикою інтенсивності молекулярної взаємодії поверхні твердих тіл з водою є гідрофільність, яку найбільш надійно можна оцінити за величиною теплоти змочування водою [1].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій** вказує на відсутність систематизованих даних про зміну гідрофільних властивостей глин різного мінералогічного складу під час випалу. Особливо це стосується температурного діапазону 900...1100 °С, який відповідає максимальній температурі випалу більшості видів будівельної кераміки. Під час аналізу отриманих результатів не враховуються особливості будови окремих глинистих мінералів та структурні зміни, викликані процесами, що відбуваються при випалі глин.

Попередні дослідження регідратаційної здатності випалених глин різного мінералогічного складу дали змогу встановити, що найактивнішим щодо дії води є дегідратований каолініт [2].

**Мета роботи** полягає у вивченні закономірностей зміни гідрофільних властивостей та структурних перетворень каоліну під час нагрівання.

Об'єктом досліджень були проби відмуленого глуховецького каоліну сухого збагачення після випалу в інтервалі 500...1100 °С в лабораторній муфельній електропечі з витримкою за максимальної температури протягом 30 хв. Для точнішого моделювання процесів, що відбуваються під час випалу виробів, дослідні зразки пресували з порошкових мас вологістю 5 % при питомому тиску 30 МПа. Для термохімічних досліджень на диференційному мікрокалориметрі МІД-200 проводились вимірювання теплоти змочування проб, отриманих подрібненням випалених зразків до проходження через сито № 0063. Отримані дані термодинаміки змочування водою проб каоліну після випалу при різних температурах наведені на рис. 1, а на рис. 2 – залежність теплоти змочування від максимальної температури випалу.

**Теплота змочування ( $Q_{зм}$ ), максимальне значення потужності тепловиділення ( $dQ/dt$ ) і тривалість процесу змочування водою ( $\tau$ ) випаленого глуховецького каоліну**

Показники	Температура випалу, °С						
	500	600	700	800	900	1000	1100
$Q_{зм.}$ , Дж/г	2,30	1,67	2,10	2,91	1,46	1,78	0,54
$dQ/dt$ , мВт	1,22	1,80	1,49	1,88	0,80	1,16	0,40
$\tau$ , хв	94	69	77	92	71	95	67

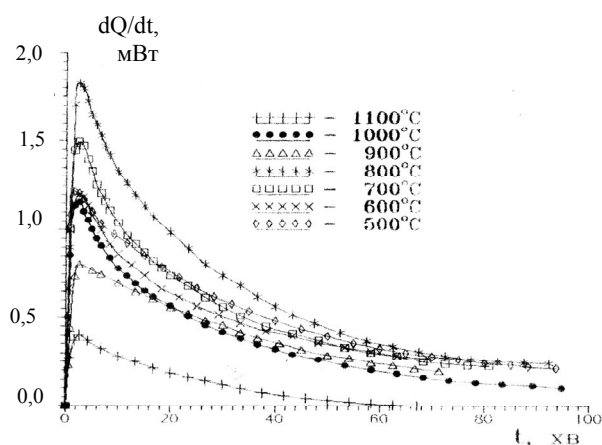


Рис. 1. Криві термокінетики змочування водою випаленого глуховецького каоліну

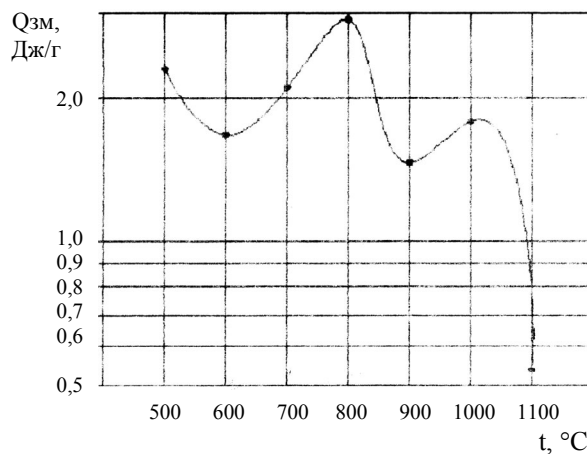


Рис. 2. Залежність теплоти змочування від температури випалу глуховецького каоліну

Як видно з отриманих графічних залежностей та даних таблиці, зразки глуховецького каоліну після випалу при різних температурах мають не тільки різні значення теплот змочування, але й відрізняються за потужністю тепловиділення та тривалістю процесу змочування. За зменшенням абсолютних значень теплового ефекту змочування  $Q_{zm}$  випалений каолін при різних температурах, розташовується в ряд:  $K_{800} > K_{500} > K_{700} > K_{1000} > K_{600} > K_{900} > K_{1100}$ . Послідовність зменшення максимального значення потужності тепловиділення  $dQ/dt$  випалених зразків є дещо іншою:  $K_{800} > K_{700} > K_{600} > K_{1000} > K_{900} > K_{1100}$ . На кривій залежності теплоти змочування від температури випалу каоліну чітко відслідковується два максимуми – при 800 і 1000 °C та два мінімуми – при 600 та 900 °C. Випал каоліну в інтервалі 500...600, 800...900 і 1000...1100 °C забезпечує зменшення  $Q_{zm}$ , а в інтервалах 600...800 і 900...1000 °C тепловий ефект змочування водою зростає.

Нелінійний характер зменшення  $Q_{zm}$  та  $dQ/dt$  з підвищенням температури нагріву вказує на перебіг складних структурних перетворень каолініту зі зміною енергетичного стану матеріалу в окремих температурних інтервалах.

За даними ДТА процес втрати структурної води, зв'язаної у ґратці каолініту у вигляді гідроксильних груп, починається повільно при 400...450 °C і прискорюється при 550...600 °C. Видалення основної маси хімічно зв'язаної води приводить до утворення нестабільного, рентгеноаморфного проміжного продукту дегідратації каолініту-метакаолініту. При цьому на ІЧ-спектрах зникають максимуми 945 і 925  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до деформаційних Al-OH-коливаль, і з'являються дифузні смуги при 820–830  $\text{cm}^{-1}$ , характерні для валентних  $\text{AlO}_4$ -тетраедрів, що свідчить про перехід шестикоординованого  $\text{Al}^{3+}$  в каолініті у чотирикоординований стан в метакаолініті зі значною деформацією ґратки вздовж осі с. Утворення після дегідратації координаційно ненасичених іонів  $\text{Al}^{3+}$  в структурі метакаолініту зумовлює утворення донорно-акцепторного зв'язку з молекулами води. Затягування неподіленої пари електронів молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на внутрішні гібридні d-орбіталі атомів алюмінію приводить до протонізації молекул води. Такі протонізовані молекули є центрами для подальшого приєднання води за механізмом водневих зв'язків.

Слід відзначити зростання хімічної активності метакаолініту щодо води для температурного інтервалу випалу 900...1000 °C, який за даними ДТА та РФА передувє інтенсивній екзотермічній перебудові структури метакаолініту в мулітову фазу. Вказане перетворення супроводжується переходом частини катіону алюмінію з четверної координації в шестерну, що підтверджується появою на ІЧ-спектрах смуг поглинання в області 700–550  $\text{cm}^{-1}$ , характерних для валентних Al-O-коливаль конденсованих  $\text{AlO}_6$ -октаедрів. Завдяки зменшенню в структурі при цьому координаційно ненасичених атомів алюмінію та утворенню термодинамічно стійкого муліту забезпечує різке зниження гідрофільної активності випаленого матеріалу.

**Висновки.** Характер залежності теплоти змочування каоліну від температури випалу доводить, що основними центрами приєднання води дегідратованим каолінітом є координаційно ненасичені іони алюмінію метакаолінітової фази, збільшення кількості яких в інтервалі 600...800 °С викликає підвищення гідрофільності. Структурна перебудова в області екзотермічного ефекту метакаолініту в муліт з переходом частини іонів алюмінію з четвертої в шестерну координацію приводить до різкого зменшення активності випаленого матеріалу щодо дії води.

1. Овчаренко Ф.Д. *Гидрофильность глин и глинистых минералов.* – К.: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с. 2. Пона М.Г. *Получение фасадных плиток повышенной морозостойкости из масс на основе полукислых тугоплавких и легкоплавких глин.*: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – К., 1983. –17 с.

УДК 666.293:666.11.01

Я.І. Вахула, А.С. Романів\*, В.В. Кочубей\*\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів,

\* кафедра техногенно-екологічної безпеки,

\*\* кафедра фізичної та колоїдної хімії

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ СКЛА СИСТЕМИ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$ , ОДЕРЖАНОГО ТЕРМООБРОБЛЕННЯМ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

© Вахула Я.І., Романів А.С., Кочубей В.В., 2004

Досліджено кристалізаційну здатність скла системи  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$ , одержаного з розчинів залежно від хімічного складу. Здійснено оцінку впливу каталізаторів та природи шихти на кристалізаційну здатність.

The glass crystallization ability of  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$  system received from solutions in dependence of chemical composition was investigated. The valuation of catalyzators influens and mixture nature on crystallization ability was conducted.

**Постановка проблеми.** Для зберігання високих значень електроізоляційних, термомеханічних властивостей, абразивної та хімічної стійкості поверхонь багатьох матеріалів, що експлуатуються в умовах підвищених температур та механічних навантажень, використовують склокристалічні покриття [1].

В умовах дефіциту паливно-енергетичних ресурсів важливою є проблема радикального зниження енерговитрат під час синтезу слоподібних та склокристалічних матеріалів. Одним із перспективних методів одержання таких покриттів є енергоощадна розчинова та золь-гель технології [2, 3].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На основі одержаних результатів [4] встановлена можливість отримання багатокомпонентних силікатних колоїдних розчинів на основі літійово-калієвого рідкого скла. Для одержання скла з електроізоляційними властивостями вибрано дволужну силікатну систему. Вміст оксидів в досліджуваному склі становить (мол. %):  $\text{SiO}_2$ –58–65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–18;  $\text{BaO}$  5–15;  $\text{K}_2\text{O}$  5–10;  $\text{Li}_2\text{O}$  6–10.

Присутність у склі двох лужних оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ , а також  $\text{BaO}$  дає змогу підвищити електроізоляційні властивості, хімічну стійкість[5].

**Мета роботи.** Дослідження впливу хімічного складу, каталізаторів кристалізації, природи шихтової суміші на кристалізаційну здатність скла системи  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$  і визначення оптимального складу для одержання склокристалічного електроізоляційного покриття.

Синтез скла здійснювався з синтетичної шихти, одержаної сушінням суспензій, в електричній печі при температурі 950 °С протягом 1 год.