

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Евтушенко Е. И., д-р техн. наук, проф.,
Сыса О. К., канд. техн. наук, доц.,
Ляшенко О. В., инж., аспирант,
Новоселов А. Г., инж., аспирант*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАОЛИНОВ

tdko@intbel.ru.

Приведены результаты термического и рентгенофазового анализа гидротермально-стабилизированных каолинов. Установлены некоторые различия в характере осуществления эндо- и экзотермических процессов в образцах каолинов в зависимости от условия гидротермальной модификации. Определен характер структурно-фазовых изменений при нагревании образцов при 900 °С и 1000 °С.

Отмечено, что гидротермальная стабилизация может приводить к совершенствованию кристаллической структуры кристаллогидратов, к насыщению, частичному удалению или перераспределению молекул воды в структуре каолинита, а также некоторым образом влиять на процессы образования новых фаз при обжиге керамических материалов.

Ключевые слова: каолин, гидротермальная модификация, эндотермический процесс, структурно-фазовые превращения, степень совершенства.

Одним из наиболее эффективных способов управления свойствами глинистого сырья является гидротермальная обработка [1, 2]. При этом фазовый состав глинистых минералов почти не меняется, но имеют место определенные структурные изменения, связанные с процессами упорядочения-разупорядочения внутренней структуры, изменения поверхности частиц, диспергацией, взаимодействием основных компонентов с примесями.

Исследования, с применением рентгенографии, выполненные для широкой гаммы каолинов различных месторождений показали, что запарка при давлении насыщенного пара до 4 МПа приводит к увеличению интенсивности основных дифракционных отражений, что говорит о большей упорядоченности структуры ми-

нералов в обработанном сырье [3, 4]. Однако, для новоселицкого каолина четко выявить закономерности изменения степени упорядоченности кристаллической структуры по данным РФА оказалось невозможным.

Для всех каолинов индекс кристалличности каолинита по Хинкли (табл. 1.) повышается при осуществлении гидротермальной модификации, что также свидетельствует об упорядочении их кристаллической решетки. Важно отметить, что степень совершенства кристаллической структуры изученных каолинов возрастает с ростом давления запарки до 4 МПа. Исключение составляет лишь каолиниты Новоселицкого и Просяновского месторождений, для которых оптимальным является давлением запарки около 1,6–2 МПа.

Таблица 1

Изменение индекса кристалличности по Хинкли для каолинов различных месторождений в зависимости от условий гидротермальной обработки

Месторождение каолина	Индекс кристалличности по Хинкли		
	Исходный каолин	Гидротермально модифицированный каолин при давлении насыщенного пара 1,6 МПа	Гидротермально модифицированный каолин при давлении насыщенного пара 4,0 МПа
Журавлиный Лог	0,20	0,22	0,46
Глуховецкий	0,77	0,83	1,27
Кыштымский	0,55	0,47	0,61
Просяновский	0,51	0,63	0,63
Новоселицкий	0,26	0,35	0,31

Для дополнительного изучения структурных превращений в каолинах в условиях гидро-

термальной модификации использовался термический анализ, а для уточнения особенностей

фазовых превращений при обжиге модифицированного сырья применяли рентгенофазовый анализ.

Установлены некоторые различия в характере осуществления эндо- и экзотермических процессов в образцах каолинов различных месторождений в зависимости от условия гидротермальной модификации. Так, максимум эндотермического эффекта дегидратации каолинита смещается в сторону более высоких температур (табл. 2, рис. 1.) практически для всех каолинов.

Это может также свидетельствовать о повышении степени совершенства их кристаллического строения [5]. При этом суммарная величина эндозффекта дегидратации может, как повышаться, что характерно для журавлинологского каолина, так и снижаться – каолины Просяновского, Новоселицкого месторождений. Для кыштымского и глуховецкого каолинов в зависимости от условий гидротермальной обработки может происходить как некоторое снижение, так и повышение величины эндозффекта.

Таблица 2

Некоторые результаты термического анализа каолинов

Каолин	Условия обработки	$T_{\text{эндозффекта}}, ^\circ\text{C}$	Суммарный эндозффект, Дж/г	$T_{\text{экзоэффекта}}, ^\circ\text{C}$	Суммарный экзоэффект, Дж/г	П.П.П. нач-кон, %
Журавлиный Лог	исходный	514,6	-364,1	985,7	97,01	12,81
	16 атм. 200 $^\circ\text{C}$	516,0	-368,4	985,3	93,23	12,52
	40 атм. 250 $^\circ\text{C}$	516,8	-386,2	985,7	100	12,42
Просяновский	исходный	521,8	-409,7	986,7	92,93	12,81
	16 атм. 200 $^\circ\text{C}$	522,6	-370,7	986,1	89,47	12,77
	40 атм. 250 $^\circ\text{C}$	523,1	-366,4	986,1	93,37	12,74
Кыштымский	исходный	517,6	-425,5	988,7	76,4	12,42
	16 атм. 200 $^\circ\text{C}$	516,5	-428,4	988,2	86,42	12,33
	40 атм. 250 $^\circ\text{C}$	518,3	-386,0	988,7	90,47	12,44
Новоселицкий	исходный	515,5	-486,1	979,4	99,99	13,21
	16 атм. 200 $^\circ\text{C}$	517,0	-422,4	979,6	106,3	13,56
	40 атм. 250 $^\circ\text{C}$	516,4	-408,7	979,5	98,52	13,40
Глуховецкий	исходный	528,8	-288,9	992,6	87,74	11,68
	16 атм. 200 $^\circ\text{C}$	531,3	-263,3	992,3	88,59	11,69
	40 атм. 250 $^\circ\text{C}$	530,0	-312,7	992,6	82,44	11,76

ДСК / (мВт/мг)

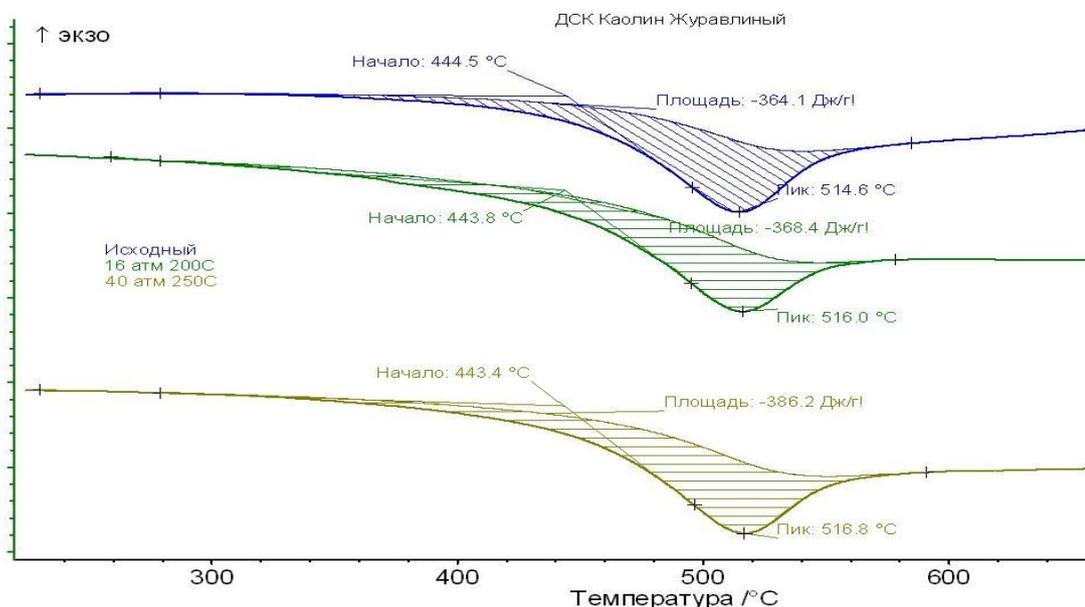


Рис. 1. Особенности осуществления эндотермических процессов в журавлинологском каолине в зависимости от условий предварительной гидротермальной обработки

Интересно отметить, что величина эндозффекта не коррелирует со значениями потерь массы от дегидратации. Так, например, при прокаливании журавлинологского каолина потери массы снижаются с 12,81 % (в интервале температур от начала до конца процесса дегидратации

на кривой ДТА) до 12,52 и 12,42% после гидротермальной модификации (табл. 2.). Это может свидетельствовать о существенном повышении степени совершенства кристаллической решетки каолинита при модифицировании, а значит, и о

повышение энергии связи кристаллизационной воды в решетке каолинита.

В случае новоселицкого каолина потери при прокаливании после модификации несколько возрастают, но суммарный эндозэффект снижается. Это позволяет сделать предположение о том, что структурная перестройка при гидротермальной обработке приводит к дополнительной гидратации и некоторому ослаблению энергии связи кристаллизационной воды в каолините.

Все это может быть связано с изменением местоположения кристаллизационной воды в структуре каолинита. В частности, возможно, что гидротермальная обработка способствует удалению молекул воды, внедряющейся, по мнению ряда исследователей [6, 7], в основания тетраэдрических слоев каолинита.

Остальные каолины, вероятно, занимают по своей структуре промежуточное положение.

ДСК / (мВт/мг)

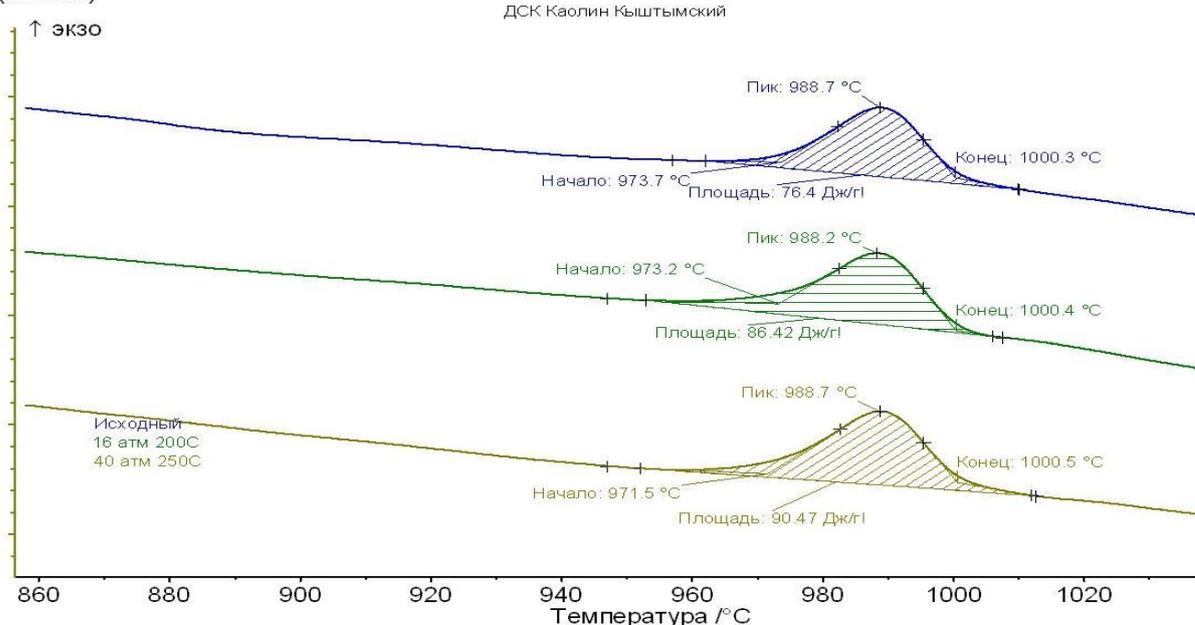


Рис. 2. Особенности осуществления экзотермических процессов в кыштымском каолине в зависимости от условий предварительной гидротермальной обработки.

Однако наиболее информативными для анализа особенностей структурных изменений в каолинах при модификации оказались зависимости изменения теплоемкости исследуемых материалов (рис. 3.). Так, при осуществлении экзотермических реакций в интервале температур 950-1020 °С наблюдается несколько экстремумов, свидетельствующих о возможности кристаллизации целого ряда фаз. В зависимости от условий гидротермальной стабилизации и генезиса исходного каолина ход кристаллизационных процессов может существенно изменяться. Рентгенофазовый анализ, выполненный на

В зависимости от генезиса и условий гидротермальной обработки в них могут наблюдаться процессы частичной дегидратации, гидратации, структурной перестройки с изменением энергии связи кристаллогидратной воды.

Таким образом, гидротермальная стабилизация по данным комплексного термического анализа приводит к изменению кристаллической структуры кристаллогидратов, к насыщению, частичному удалению или перераспределению молекул воды в структуре каолинита.

Кроме вышеуказанных эффектов на кривых ДСК в высокотемпературной области в интервале температур 950-1040 °С регистрируется экзотермический эффект кристаллизации аморфной фазы (рис. 2.). Значения температур пиков для исследованных образцов лежат в интервале 965-995 °С.

дифрактометре ДРОН-3, позволил установить появление β -кристобаллита, муллита, силлиманита, γ -глинозема.

Вероятно, что изменение структуры исходного материала вызывает и смещения температур начала кристаллизации новых фаз. Так, например, установлено [8], что в глинах с хорошо выраженной кристаллической структурой муллит образуется при более низкой температуре, а также из глинистого минерала с высокоупорядоченной структурой образуется большее количество муллита, чем из минерала с неупорядоченной структурой.

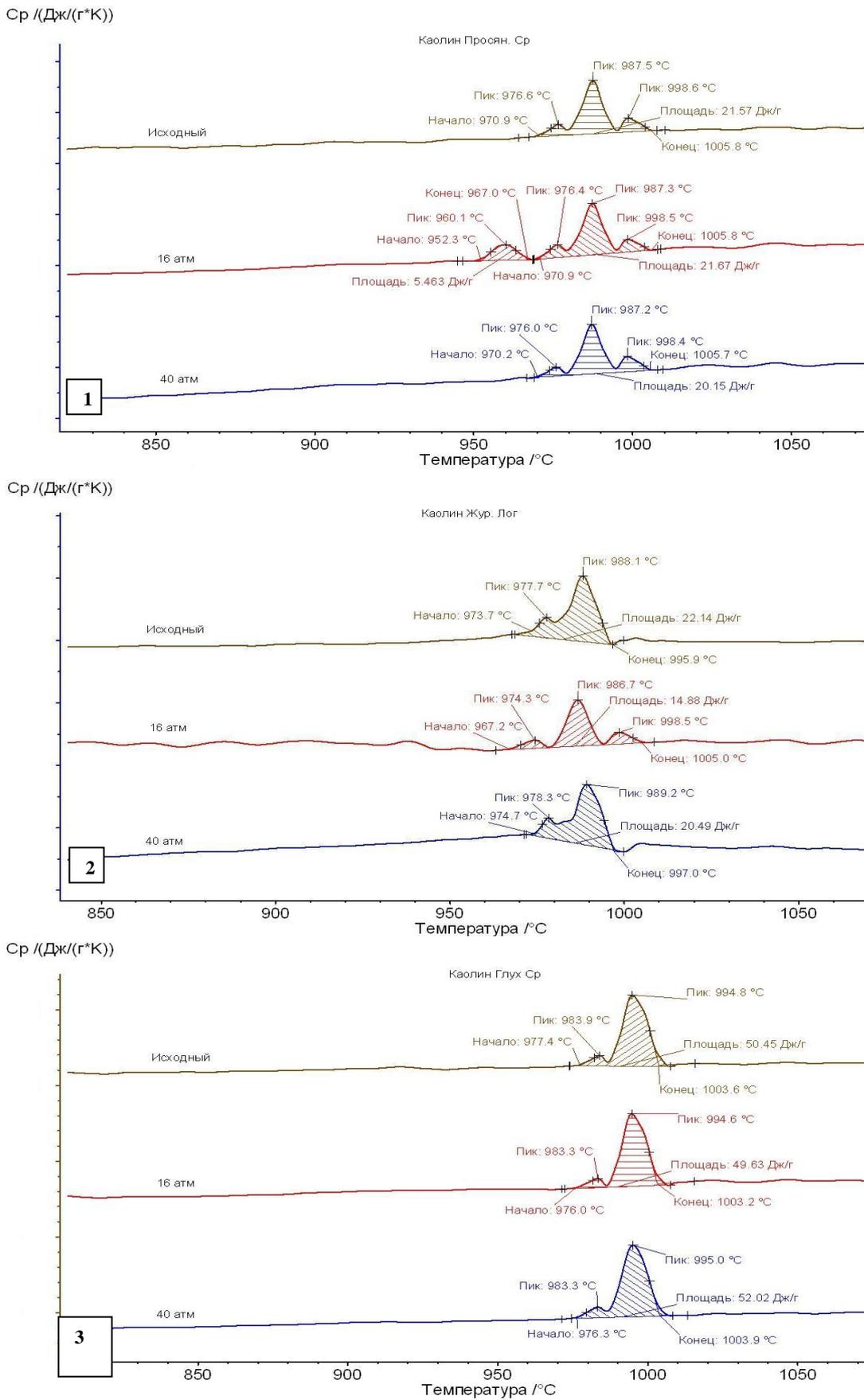


Рис. 3. Изменение теплоемкости исследуемых материалов при осуществлении экзотермических реакций в зависимости от условий предварительной гидротермальной обработки: 1 – просяновский каолин, 2 – журавлинологский каолин, 3 – глуховецкий каолин.

Таким образом, установлено, что гидротермальная стабилизация существенным образом влияет на процессы, происходящие при обжиге керамических материалов. Вследствие изменения кристаллической структуры кристаллогидратов, насыщения, частичного удаления или перераспределения молекул воды в структуре каолинита изменяются параметры дегидратации. Имеют место процессы, вызывающие смещение температуры начала кристаллизации новых фаз в интервале температур 950-1020 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Евтушенко, Е.И.* Управление свойствами сырья, литейных систем и паст в технологии тонкой керамики сырья / Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса, И.Ю. Морева // Строительные материалы.- 2007.- №8.- С. 16-17.
2. *Сыса, О.К.* Предварительная термическая подготовка глинистого сырья / О.К. Сыса, А.М. Шишкин // Образование, наука, производство. Сб. науч. тр. II Международн. студенческого форума. - Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. - Ч. 3. - 169 с.
3. *Евтушенко, Е.И.* Структурная модификация глинистого сырья в гидротермальных условиях / Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса // Известия вузов Северо-Кавказский регион; Технические науки. - 2006. - №2. - С. 82-86.
4. *Евтушенко, Е.И.* Структурная неустойчивость глинистого сырья / Е.И. Евтушенко, Е.И. Кравцов, И.Ю. Кашеева, О.К. Сыса // Стекло и керамика.- 2004.- №5.- С. 23-25.
5. *Августинник, А.И.* Керамика / А.И. Августинник.- М.: Изд-во литер. по строит. материалам, 1957.- 488 с.
6. *Куковский, Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е.Г. Куковский.- К.: Наукова думка, 1966.- 132 с.
7. *Шлыков, В.Г.* Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов / В.Г. Шлыков; отв. ред. В.Н. Соколов.- М.: ГЕОС, 2006.- 176 с.
8. *Горшков, В.С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. - М.: Высш. шк. - 1988. - 400 с.