

УДК 691.261.2:667.6

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Амельченко М.О. – аспирант

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Потапова Л.И. – кандидат химических наук, доцент

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Влияние кислотной и термической активации каолина на его дисперсность, химический состав и сорбционные свойства

Аннотация

В статье изучено влияние кислотной и высокотемпературной активации наполнителя – каолина, используемого в лакокрасочной промышленности, на его основные физические параметры. Установлено, что воздействие высоких температур позволяет увеличить дисперсность наполнителя с 30 мкм до 19 мкм, а также в 2 раза увеличить его удельную поверхность. Кроме того высокотемпературная активация приводит к увеличению сорбционных свойств каолина. Установлено, что известный прием активации каолина 3 % раствором уксусной кислоты не способствует проявлению сорбционных свойств и увеличению дисперсности наполнителя.

Ключевые слова: наполнитель каолин, термическая и кислотная активации, водно-дисперсионные лакокрасочные материалы.

Использование активированных наполнителей является одним из актуальных направлений в лакокрасочной промышленности. Ранее нами [1, 2] установлено положительное влияние от их введения в композицию на защитные характеристики, однако в этих работах не приводится сравнительный анализ данных по исследованию полученных активированных наполнителей.

В связи с вышеизложенным, актуальными являются исследования условий активации и свойств наполнителей, до и после обработки, а также поведение их в процессе хранения и использования и т.д.

Методы и объекты исследования

В качестве объекта исследования использовали каолин (ТУ 5729-016-48174985-2003).

Получение кислотно-активированного каолина (УК-каолина) заключалось в экспозиции образца исходного наполнителя в 3 % растворе уксусной кислоты в течение 12 часов. Далее наполнитель отфильтровывался и тщательно промывался водой, а затем подвергался сушке.

Образец термически обработанного каолина заключался в выдержке его при высокой температуре – 650-700 °С.

В полученных образцах активированного каолина определяли:

- дисперсный состав – на приборе HORIBA LA-950;
- поведение при дифференциально-термическом анализе (ДТА) на дериватографе Q-1500D (чувствительность 200 мг, скорость нагрева 10 °С);
- изменение химических связей – на спектрофотометре Perkin Elmer FT-IR Spectrometer model Spectrum 65;
- удельную поверхность наполнителя – на приборе ПСХ-8А;
- гидравлическую активность (СаО) по методу [3, 4], заключающемуся в способности каолина поглощать известь из насыщенного раствора;
- среднюю плотность и изменение рН по ГОСТ 21119.6-92 и ГОСТ ГОСТ 21119.3-91 соответственно.

Результаты и их обсуждение

Известно, что активация может способствовать изменению химического состава и физических свойств наполнителя [5, 6]. В связи, с чем нами исследовались основные физические характеристики каолинов (табл.): удельная поверхность, показатель рН, плотность.

Таблица

Основные физические характеристики исходного и активированных каолинов

Наименование показателя	Способ активации		
	Исходный	УК-каолин	Т-каолин
Удельная поверхность, см ² /г	8326	8220	12368
Плотность, г/см ³	2,6	2,8	3,1
Гидравлическая активность, мг/г	116	1013	1230
Значение рН	8,3	5,96	4,34

Из табл. видно, что увеличение удельной поверхности каолина происходит только при термической активации. При этом в обоих случаях наблюдается снижение показателя рН (наиболее значительно у Т-каолина) и увеличение гидравлической активности в 8-10 раз, что косвенно свидетельствует об увеличении количества активных центров.

На следующем этапе проводилось исследование изменения дисперсного состава полученных каолинов (рис. 1-3).

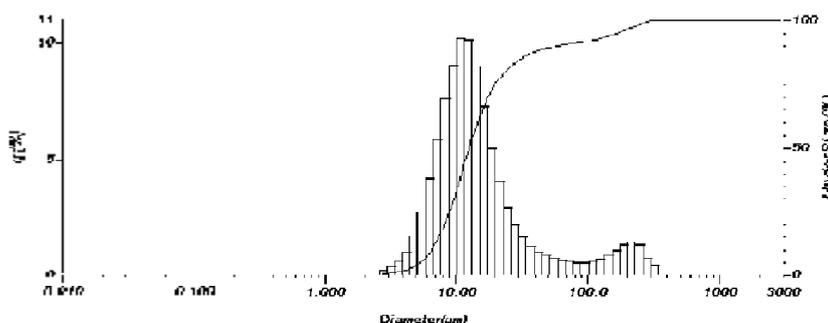


Рис. 1. Дисперсное распределение исходного каолина

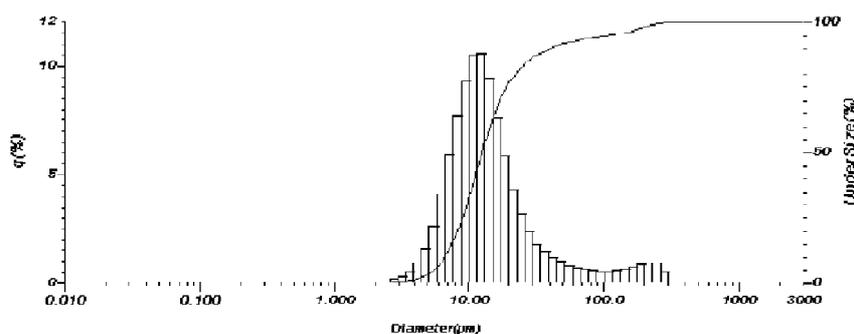


Рис. 2. Дисперсное распределение УК-каолина

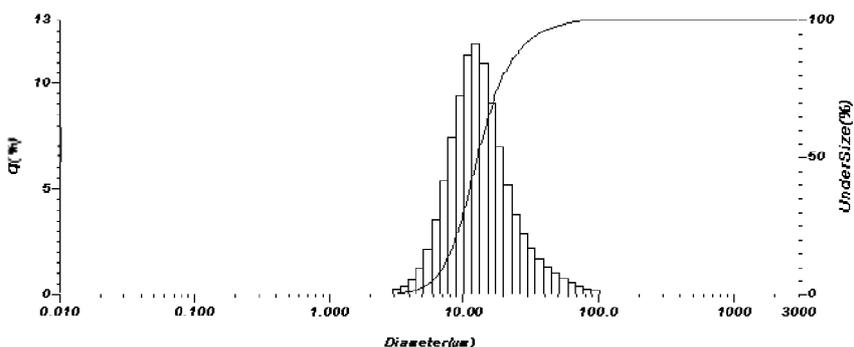
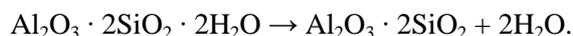


Рис. 3. Дисперсное распределение Т-каолин

Средний размер частиц (d_{cp}) исходного каолина 30 мкм (рис. 1), а при воздействии 3 % раствора уксусной кислоты d_{cp} изменяется незначительно – 25 мкм (рис. 2), в отличие от Т-каолина, у которого средний размер частиц равен 19 мкм (рис. 3).

Далее было интересно сравнить изменения химического состава активированных наполнителей, что проводилось методом ИК-спектроскопии (рис. 4-6). Из литературных данных известно [7, 8], что при воздействии высоких температур происходит дегидратация каолина, проходящая по следующей реакции:



Сравнение данных ИК-спектроскопических исследований образцов исходного (рис. 4) и термообработанного (рис. 6) каолинов, также подтвердили протекание данного процесса – отсутствие в Т-каолине характерных полос ответственных за колебание –ОН групп в интервале $3690\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ и $910\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Активация каолина 3 % раствором уксусной кислоты не приводит к изменению его химического состава (рис. 5).

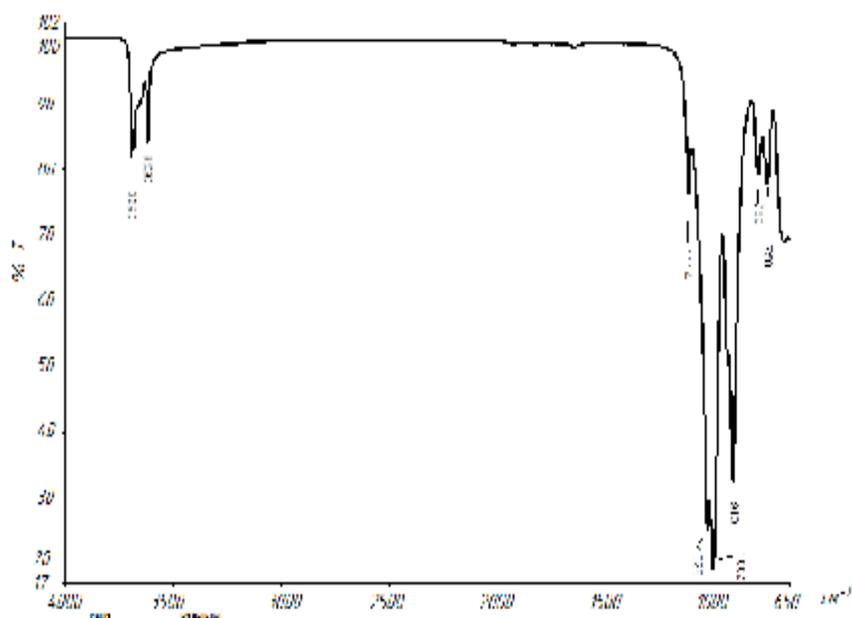


Рис. 4. Результаты ИК-спектроскопии исходного каолина

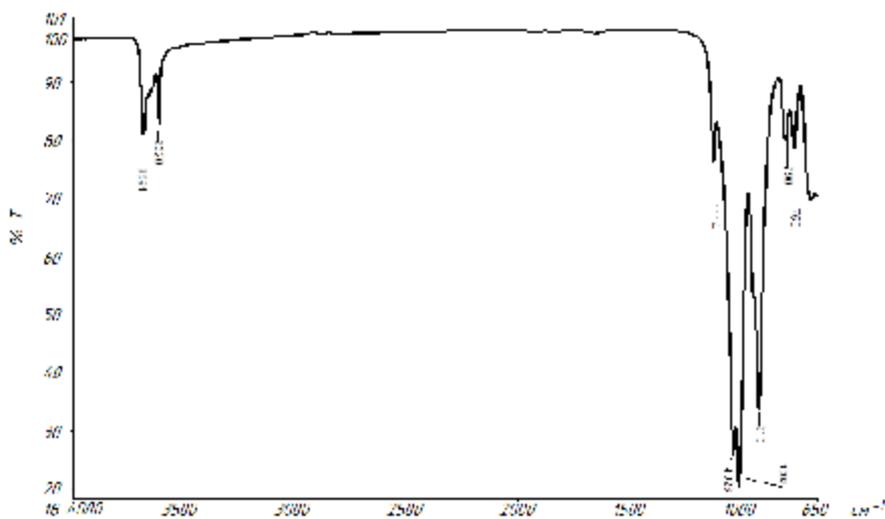


Рис. 5. Результаты ИК-спектроскопии УК-каолина

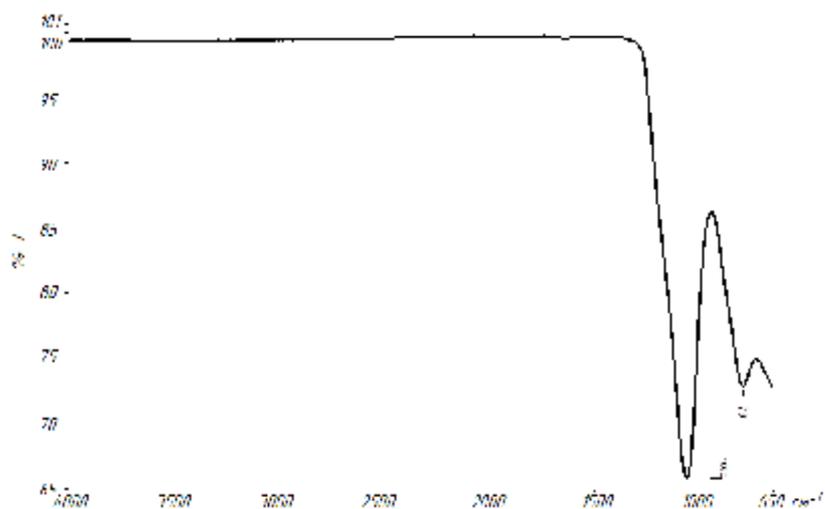
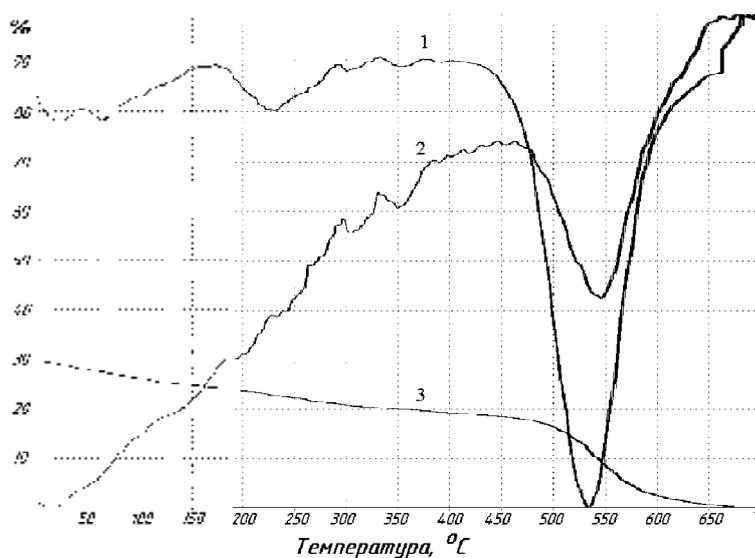


Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии Т-каолина

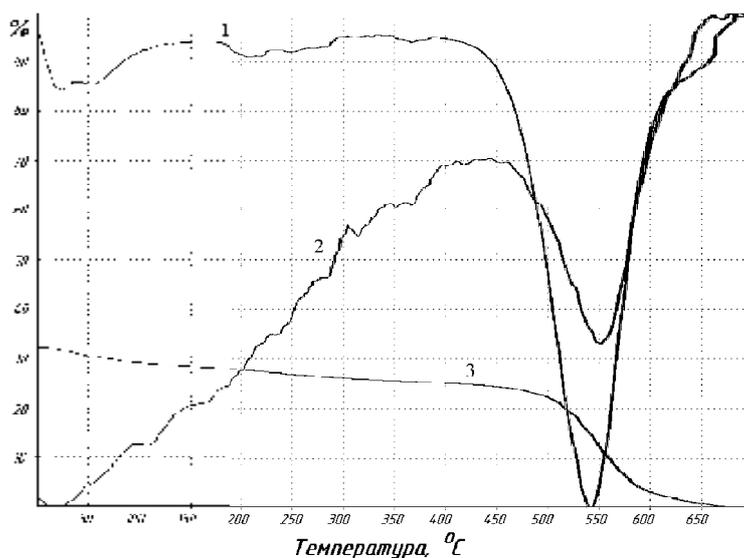
Известно [7, 9], что каолин используется в качестве сорбента, в ряде отраслей промышленности, в связи с чем, изучалось поведение образцов активированных наполнителей при дифференциально-термическом анализе (рис. 3).

При сравнении полученных данных УК-каолина (рис. 7б) с исходным образцом (рис. 7а) можно предположить о наличии в обычном каолине значительного числа примесей, что прослеживается на кривой Tg, где в интервале температур от 0 до 350 °С, происходит заметная потеря массы – 10 %. Наблюдая за характером поведения кривой Tg кислотно-активированного наполнителя, видно, что 10 % потеря массы осуществляется в диапазоне от 0 до 500 °С.

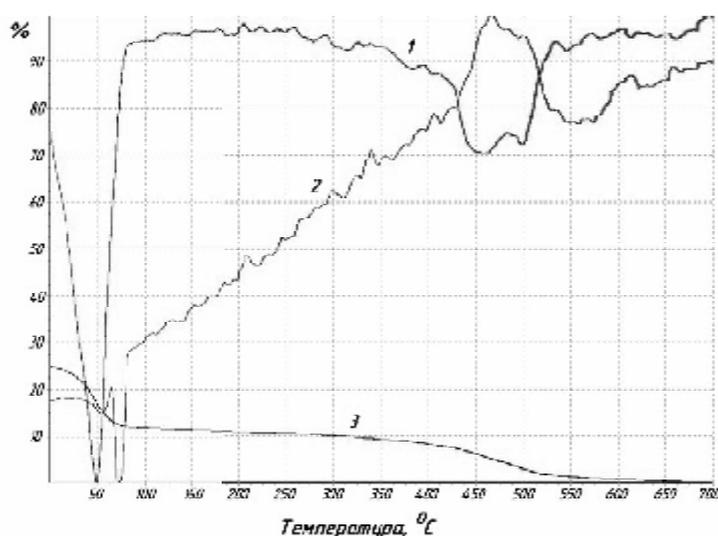
Исследование образца термически обработанного каолина (рис. 7в), показало, что термически активированный каолин сорбирует влагу воздуха. Аналогичный результат был получен при активации каолина ультразвуком [10], однако в отличие от него, процент сорбции меньше и равняется ~ 10-15 %.



а)



б)



в)

Рис. 7. Результаты ДТА исходного (а), УК-каолина (б) и Т-каолина (в):
 1 – дифференциал падения массы (DTG); 2 – кривая энергии (DTA);
 3 – кривая падения массы (Tg)

Выводы

Таким образом, в результате проведенного анализа активированных наполнителей можно сделать следующие выводы:

- химическая активация 3 % раствором уксусной кислоты позволяет связать посторонние примеси в образце, что подтверждается дериватографическим методом исследования, однако при данном виде воздействия изменение дисперсности и удельной поверхности каолина – незначительно. Кроме того установлено, что кислотная активация не приводит к изменению химического состава УК-каолина;

- термоактивация каолина в течение часа при высокой температуре обуславливает его дегидратацию, и как следствие, частичный переход к аморфной структуре, а также у Т-каолина наблюдается повышение дисперсности и удельной поверхности в 1,2-1,5 раза;

- кроме того, кислотная и термическая активация обуславливает изменение pH наполнителей и увеличение их гидравлической активности в 8-10 раз.

Список библиографических ссылок

1. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Исследование влияние кислотной активации каолина на свойства водно-дисперсионных защитных покрытий // Известия КГАСУ, 2014, № 4 (30). – С. 284-290.
2. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Влияние термической активации каолина на защитные свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых покрытий // Известия КГАСУ, 2015, № 4(34). – С. 293-298.
3. Trautvain A.I., Yadykina V.V., Gridchin A.M. Preparation of the Silica-Reactive filler material // Middle-East Journal of Scientific Research, 2013, № 18 (10). – P. 1499-1504.
4. ГОСТ 22688-77. Известь строительная, Методы испытаний.
5. Slaty F., Khoury H., Wastiels J., Rahier H. Characterization of alkali activated kaolinitic clay // Applied Clay Science, 2013, Vol. 75-75. – P. 120-125
6. Warshaw C.M., Rosenberg P.E., Roy R. Changes effected in layer silicates by heating below 550°C // Clay minerals bulletin, 1960, Vol. 4, № 23. – P. 113-126
7. Айлер Р. Химия кремнезема. Том 2. – М.: Мир, 1982. – 857 с.
8. Kakali G., Perrakib T., Tsivilis S., Badogiannisa E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity // Applied Clay Science., 2001, Vol. 20, № 1-2. – P. 73-80
9. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. – Минск: Наука и техника, 1997. – 248 с.
10. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Усманов Р.А. Влияние ультразвуковой обработки каолина на его дисперсность и сорбционные свойства // Известия КГАСУ, 2015, № 3 (33). – С. 147-152.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Amelchenko M.O. – post-graduate student

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Potapova L.I. – candidate of chemistry science, associate professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Influence of acid and thermal activation of kaolin on its dispersion, chemical composition and sorptive properties**Resume**

In this article were studied the effect of acid and high-temperature activation of the filler - kaolin, its main physical parameters. It is found that high temperature activation can increase the dispersibility of the filler from 30 microns to 19 microns, and a 2-fold increase in its specific surface area. Furthermore high temperature activation increases the sorption properties of kaolin, and kaolinite partial formation of amorphous structure. It was found that the known method of activation of kaolin 3 % solution of acetic acid (A-kaolin) is not conducive to the manifestation of the sorption properties and increase the dispersion of the filler but in differential thermal analysis of the original filler observed a 10 % weight loss in the range of 0-350 °C, for which the A-kaolin in the range of 0-500 °C, which may indicate the content of impurities in the sample, which bind to acetic acid. In both cases a decrease in activation of the pH value to 5-4.

Keywords: thermal and acid activation, acetic acid, kaolin, dispersion, thermogravimetry

Reference list

1. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Study the effect of acid activated kaolin on the properties of waterborne coatings // Izvestiya KGASU, 2014, № 4 (30). – P. 284-290.

2. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Effect of kaolin thermal activation on the protective properties of styrene-acrylic water-borne coatings // *Izvestiya KGASU*, 2015, № 4 (34). – P. 293-298.
3. Trautvain A.I., Yadykina V.V., Gridchin A.M. Preparation of the Silica-Reactive filler material // *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2013, № 18(10). – P. 1499-1504.
4. GOST 22688-77. Lime for building purposes. Test methods.
5. Slaty F., Khoury H., Wastiels J., Rahier H. Characterization of alkali activated kaolinitic clay // *Applied Clay Science*, 2013, Vol. 75-75. – P. 120-125.
6. Warshaw C.M., Rosenberg P.E., Roy R. Changes effected in layer silicates by heating below 550 °C // *Clay minerals bulletin*, 1960, Vol. 4, № 23. – P. 113-126.
7. Iler R. The chemistry of silica. Part 2. – M.: Mir, 1982. – 857 p.
8. Kakali G., Perrakib T., Tsivilis S., Badogiannisa E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity // *Applied Clay Science.*, 2001, Vol. 20, № 1-2. – P. 73-80.
9. Komarov V.S. Adsorbents and their properties. – Minsk: Nauka I tehnika, 1997. – 248 p.
10. Stroganov V.F., Amelchenko M.O., Usmanov R.A. Influence of ultrasonic processing of a kaolin on its dispersion and sorption properties // *Izvestiya KGASU*, 2015, № 3 (33). – P. 147-152.