



## РЕГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАОЛИНОВЫХ И ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ

**А.А. Слюсарь**<sup>1</sup>

**О.А. Слюсарь**<sup>1</sup>

**Н.М. Здоренко**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Белгородский государственный технологический университет*

*Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46*

*E-mail: o.slusar@mail.ru*

<sup>2</sup> *Белгородский университет потребительской кооперации*

*Россия, 308023, г. Белгород, ул. Садовая, 116 а,*

*E-mail: zdnatali@yandex.ru*

Изучено влияние отдельных компонентов и комплексных добавок на реологические свойства и агрегативную устойчивость каолиновых и глинистых суспензий. Показано, что при определенном соотношении некоторых компонентов наблюдается значительное усиление разжижающей способности по сравнению с предполагаемым аддитивным действием. Исследован характер совместной адсорбции компонентов добавок и влияния на электрокинетические свойства каолиновых и глинистых суспензий.

Ключевые слова: комплексные добавки, суспензии, реологические свойства, агрегативная устойчивость, электрокинетические свойства.

### Введение

Наиболее актуальными проблемами коллоидной химии является регулирование агрегативной устойчивости и процессов структурообразования водных минеральных суспензий. В производстве строительных материалов и керамики для регулирования процессов структурообразования и реологических свойств минеральных суспензий применяют разжижающие химические добавки, которые позволяют целенаправленно изменять электроповерхностные и реологические свойства глинистых суспензий [1].

Известно, что индивидуальные добавки малоэффективны в сложных минеральных суспензиях, поэтому наиболее целесообразно применять комплексные модификаторы в сложных многокомпонентных минеральных суспензиях, к которым можно отнести суспензии на основе каолинов, глин и т.д. [2, 3].

Однако ассортимент таких добавок и объем их производства невелик, а механизм действия комплексных добавок изучен не достаточно. Поэтому получение новых эффективных комплексных разжижающих добавок, изучение механизма их действия, регулирование агрегативной устойчивости и реологических свойств высококонцентрированных минеральных суспензий, исследование влияния добавок на свойства керамического шликера и керамики представляет большой как теоретический, так и практический интерес.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран один из составов керамического шликера, применяемого для производства санитарно-керамических изделий. Основными компонентами этого шликера являются Глуховецкий каолин, глина Веско гранитик, глина Веско керамик, поэтому именно их использовали для исследования.

Исходные суспензии готовили с водосодержанием 0.6 близким к критической концентрации структурообразования или оптимальной влажности.

Реологические параметры суспензии каолина исследовали на реометре «Реотест-2М». Для сравнения исследовали аналогичные комплексы на основе С-3 и реотана, – широко применяемого итальянского разжижителя глинистых суспензий, а также известный комплекс СБ-5+ТПФН.

Электрокинетический потенциал суспензий определяли по потенциалу протекания.

Для определения агрегативной устойчивости таких дисперсных систем применяли метод седиментационного анализа. В результате исследований были получены дифференциальные кривые распределения частиц по радиусам. По максимуму на дифференциальных кривых находили наивероятнейший радиус частиц, а по характеру кривых судили о влиянии добавок на степень полидисперсности суспензий. Определяли размеры частиц дисперсной фазы при различных концентрациях добавок.

### Результаты и их обсуждение

Нами было исследовано влияние различных пластифицирующих добавок и их различных комплексов на реологические свойства суспензий, т.к. они напрямую связаны с агрегативной устойчивостью. Установлено, что при определенном соотношении компонентов комплексных добавок к минеральным суспензиям (каолины, глины) наблюдается явление синергизма – взаимное усиление действия компонентов при их совместном введении. Для суспензий каолина (рис. 1) наибольший разжижающий эффект ( $\tau_0$  снижается до минимальных значений) наблюдается при введении в суспензию СБ-ФФ и ТПФН в соотношении 1 : 4, соответственно.

Исследования показали, что оптимальное соотношение мало зависит от вида добавок на основе оксифенолфурфурольных олигомеров (кривая 2), доля которых составляет также около 20-25 масс. %.

Однако эффект снижения предельного динамического напряжения сдвига при оптимальном сочетании компонентов СБ-ФФ и ТПФН на 15-20 Па больше, чем при использовании известной добавки. Это объясняется большей долей гидроксогрупп в элементарном звене молекулы СБ-ФФ, чем в СБ-5.

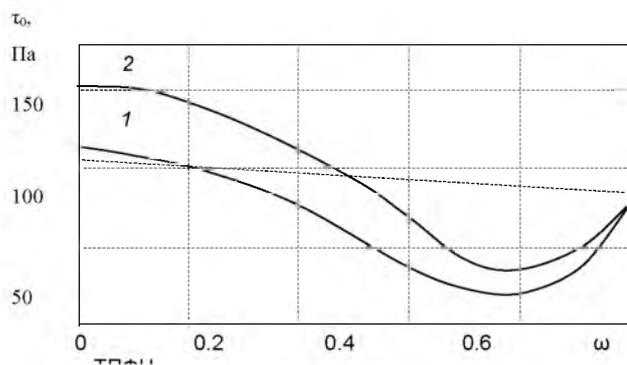


Рис. 1. Зависимость  $\tau_0$  суспензии каолина от состава комплексных добавок: 1 – СБ-ФФ+ТПФН; 2 – СБ-5+ТПФН

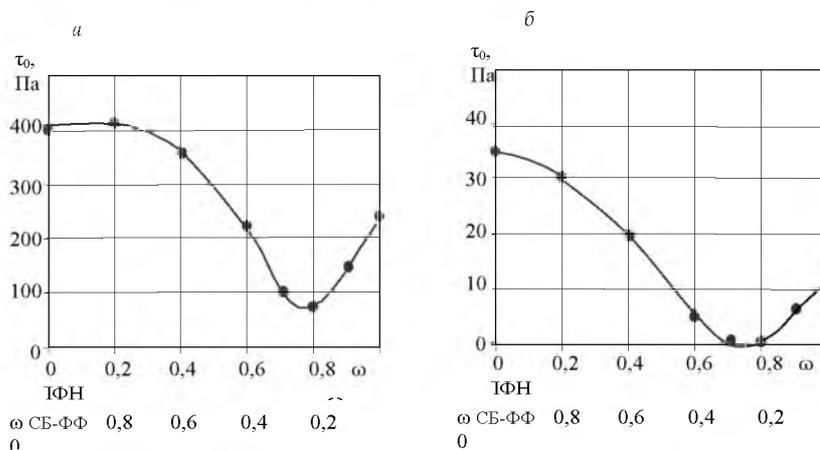


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов комплексной добавки СБ-ФФ+ТПФН на предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_0$  суспензии каолина: при  $V/T = 0.5$  и содержании добавки 0.2% (а); при  $V/T = 0.7$  и содержании добавки 0.1% (б)



Оптимальное соотношение компонентов предлагаемой комплексной добавки существенно не зависит от соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды и количества добавки.

На рис. 2 даны кривые зависимости предельного динамического напряжения сдвига от соотношения компонентов СБ-ФФ и ТПФН в добавке при другом содержании добавки и значениях  $V/T$ , равных 0.5 и 0.7.

Установлено, что для добавки С-3+ТПФН также наблюдается явление синергизма в суспензиях каолина, но оптимальным является соотношение компонентов С-3 и ТПФН, когда доля С-3 в добавке близка к 15%.

Однако эффективность такого комплекса ниже, чем на основе СБ-ФФ. При определенном сочетании компонентов реотана и ТПФН также наблюдается некоторое улучшение разжижающих свойств полученной добавки, однако это улучшение менее выражено, оптимум находится при другом соотношении реотан : ТПФН, близком к соотношению 2:3 соответственно. Действие компонентов комплекса на реологию каолина близко к аддитивному, что объясняется сходным (электростатическим) механизмом действия обоих компонентов добавки.

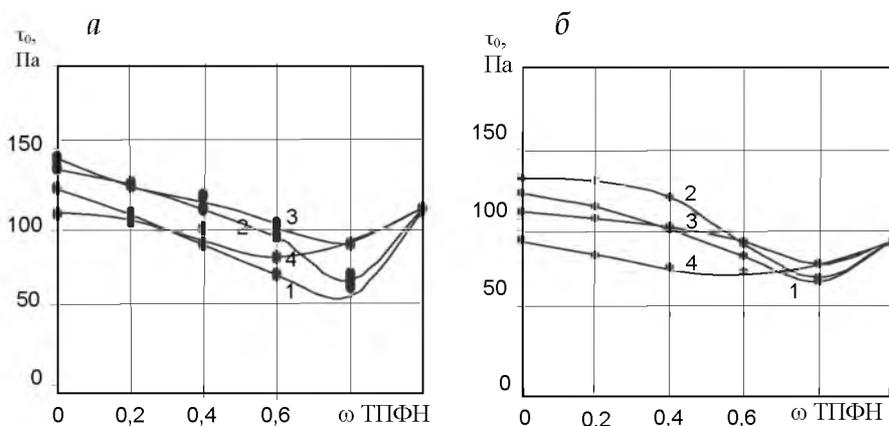


Рис. 3. Влияние соотношения компонентов комплексной добавки на предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_0$  суспензии глины Веско гранитик (а), глины Веско керамик (б): 1 – СБ-ФФ+ТПФН; 2 – СБ-5+ТПФН; 3 – С-3+ТПФН; 4 – реотан+ТПФН

Влияние соотношения компонентов на предельное динамическое напряжение сдвига глин представлено на рис. 3. Как видно из рисунка, оптимальное соотношение компонентов так же, как и для каолина, составляет 1:4. Однако улучшение реологических параметров при таком соотношении проявляется в меньшей степени, чем в суспензиях каолина, что очевидно вызвано снижением доли алюмоокислородных соединений в составе глин по сравнению с каолином. Меньше проявляется синергизм в суспензиях глины Веско керамик, имеющей меньшую долю глинозема и большую долю кварца.

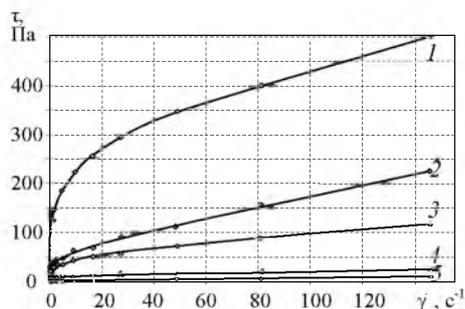


Рис. 4. Реологические кривые суспензии каолина с различными концентрациями комплексной добавки на основе СБ-ФФ 1 – без добавок; 2 – 0.1%; 3 – 0.2%; 4 – 0.4%; 5 – 0.6%

Добавки оказывают максимальное влияние на реологические параметры, на наш взгляд, при таком соотношении компонентов, когда наиболее полно проявляется электростатическое отталкивание между частицами, обусловленное в большей степени ТПФН, и действие структурных сил, преимущественно за счет добавки на основе СБ-ФФ или С-3, имеющих объемные ароматические кольца с хорошо сольватируемыми функциональными группами. На рис. 4 представлены реологические кривые суспензии каолина с различными концентрациями комплексной добавки на основе СБ-ФФ.

Кривые, полученные для суспензий с содержанием комплексных добавок более 0,3%, показывают, что реологические свойства суспензий приближаются к реологическим свойствам жидкообразных систем, для описания которых применимо уравнение Ньютона. Аналогичные зависимости были получены и для глин с комплексными добавками, но при большем содержании добавок.

При введении щелочных добавок на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров и добавок ТПФН наблюдается рост значения  $pH$  среды. Для объяснения механизма действия добавок необходимо было определить влияние значения  $pH$  на изменение реологических параметров суспензий. Для этого были проведены отдельные исследования, в которых в суспензии, не содержащие добавок, вводили  $NaOH$  до определенных значений  $pH$ , измеряли реологические параметры суспензий (табл. 1). Из таблицы видно, что изменение  $pH$  среды при введении в суспензию разработанных комплексных добавок на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров не является определяющим фактором влияния добавок на изменение реологических параметров суспензии каолина. Исследования показали, что для суспензий исследуемых глин влияние  $pH$  среды также относительно не велико.

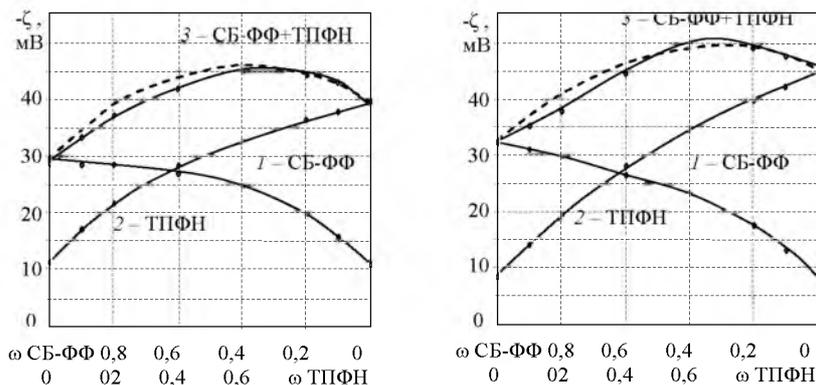
Одним из факторов агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем является электростатический фактор. О сравнительной величине сил электростатического отталкивания при исследованиях обычно судят по величине электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) поверхности дисперсных частиц. Исследовали влияние добавок на  $\zeta$ -потенциал суспензии каолина, а также суспензий дробленого кварцевого песка и дробленого глинозема, которые использовали в качестве модельных систем.

Таблица 1

**Влияние добавок на реологические параметры и  $pH$  среды суспензий каолина ( $v/\tau = 0.65$ )**

Параметры суспензии	Вид и концентрация добавки (С,м%)					
	Без добавок	СБ-ФФ, (0,1%)	ТПФН (0,1%)	Комплекс СБ-ФФ+ТПФН (0,1%)	$NaOH$ ( $5.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л)	$NaOH$ ( $1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)
$pH$	8.0	8.4	8.3	8.4	8.5	9.0
$\tau_0$ , Па	240	106	95	11	210	210
$\eta_{пл}$ , Па·с	0.50	0.28	0.25	0.15	0.32	0.32

Максимальное количество каждой добавки составляло 0.12% от массы твердой фазы для кремнезема и 0.3% для глинозема. При таком содержании наиболее интенсивно изменяются реологические параметры суспензий. На рисунке 5 показано влияние массовой доли индивидуальных добавок от этого числа (кривые 1 и 2) и массового соотношения компонентов в комплексной добавке при ее постоянном содержании 0.12% (кривая 3) на величину  $\zeta$ -потенциала. Пунктиром дана расчетная кривая при независимом аддитивном влиянии добавок на  $\zeta$ -потенциал. Как видно из рисунка, расчетная и экспериментальная кривые практически совпадают, что говорит об аддитивном влиянии на  $\zeta$ -потенциал компонентов данной комплексной добавки при их совместном введении. В довольно широком интервале соотношений компонентов (оптимум 60-80% ТПФН) абсолютное значение электрокинетического потенциала суспензий выше, чем при введении индивидуальных добавок. При таком сочетании компонентов  $\alpha$  может быть достигнута на  $\beta$  льшая агрегативная устойчивость суспензий.



**Рис. 5.** Зависимость электрокинетического потенциала суспензий кремнезема (а) и глинозема (б) от содержания добавок ТПФН, СБ-ФФ и от массовой доли компонентов в комплексной добавке СБ-ФФ+ТПФН



Аналогичные кривые зависимости электрокинетического потенциала от содержания добавок получены для суспензий каолина (рис. 6). При содержании в комплексной добавке 20-30% компонента на основе флороглюцинфурфурильных олигомеров и 70-80% ТПФН  $\zeta$ -потенциал суспензий имеет наибольшее абсолютное значение. Теоретические и экспериментальные кривые удовлетворительно совпадают.

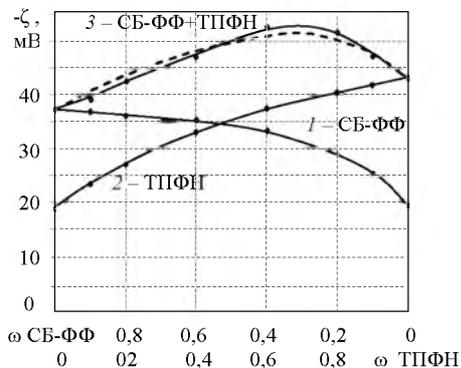


Рис. 6. Зависимость электрокинетического потенциала суспензий каолина от содержания добавок ТПФН, СБ-ФФ и от массовой доли компонентов в комплексной добавке СБ-ФФ+ТПФН

Снижение значения  $\tau_0$  суспензий каолина в области оптимального содержания компонентов в комплексной добавке более интенсивно. Изменение наблюдается в более узком интервале соотношений компонентов. Это свидетельствует о том, что на реологические свойства суспензий оказывают также влияние и другие, не электростатические силы. При введении добавок на основе флороглюцинфурфурильных олигомеров, имеющих объемные ароматические кольца с хорошо сольватируемыми функциональными группами, могут проявляться структурные силы, роль которых может быть весьма существенной в концентрированных суспензиях, находящихся в особых «стесненных» условиях, когда частицы дисперсной фазы в местах контактов значительно сближаются.

Введение комплексных разжижающих добавок приводит к снижению суммарной энергии связи между частицами в коагуляционных структурах и к разрушению коагуляционных структур, изменению реологического характера течения от бингамовского к ньютоновскому. В разбавленных суспензиях с теми же фазами при введении добавок происходит дезагрегация – распад относительно крупных агрегатов до первичных частиц.

На рис. 7 приведены дифференциальные кривые распределения частиц для суспензий глины Веско гранитик при содержании добавок 0,5%. Как видно из рисунка, увеличение концентрации разжижающих компонентов в глинистой суспензии приводит не только к уменьшению наиболее вероятного радиуса частиц, но и наблюдается более узкое распределение частиц по радиусам, что свидетельствует о повышении агрегативной устойчивости системы.

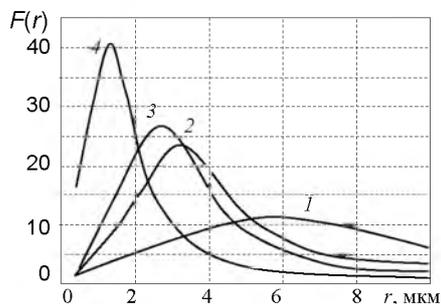


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения частиц по радиусам для суспензий глины Веско гранитик с добавками: 1 – без добавок; 2 – СБ-ФФ; 3 – ТПФН; 4 – комплекс СБ-ФФ+ТПФН

Аналогичные кривые были получены и для других дисперсных систем с индивидуальными и с комплексными добавками. Исследования показали, что комплексная добавка СБ-ФФ+ТПФН является более эффективным диспергатором исследуемых суспензий. На рис. 8 и 9 приведены изотермы адсорбции СБ-ФФ и ТПФН на частицах кремнезема и глинозема из растворов, содержащих как СБ-ФФ или ТПФН отдельно (кривые 1, 3), так и комплекс СБ-ФФ+ТПФН (кривые 2, 4). Как видно из рисунков, ха-

рактически изотерм адсорбции компонентов из растворов этих компонентов в исследованном интервале концентраций, близок к характеру изотерм мономолекулярной адсорбции.

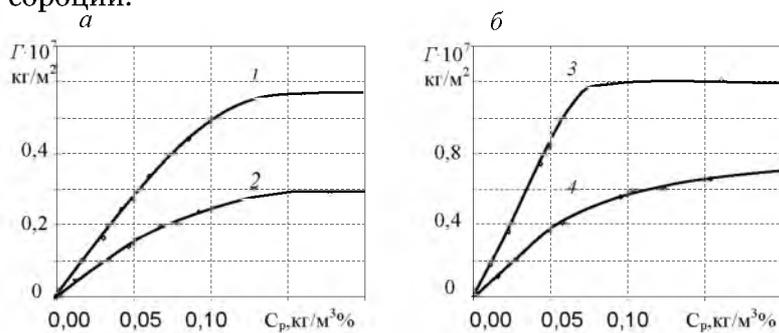


Рис. 8. Изотермы адсорбции для суспензии кремнезема (а – СБ-ФФ; б – ТПФН) из растворов: 1 – СБ-ФФ; 2 – СБ-ФФ+ТПФН; 3 – ТПФН; 4 – СБ-ФФ+ТПФН

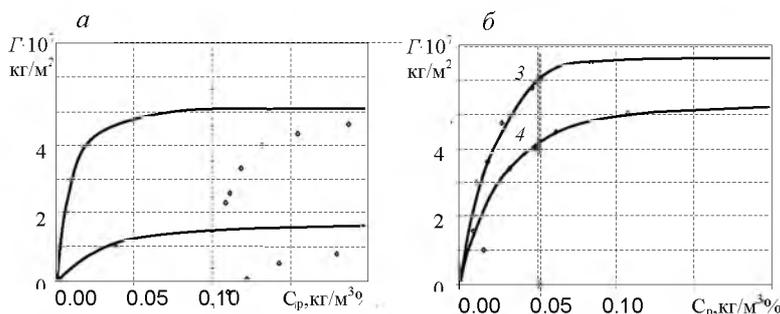


Рис. 9. Изотермы адсорбции для суспензии глинозема (а – СБ-ФФ; б – ТПФН) из растворов: 1 – СБ-ФФ; 2 – СБ-ФФ+ТПФН; 3 – ТПФН; 4 – СБ-ФФ+ТПФН

Адсорбция компонентов добавки на кремнеземе и на глиноземе различна. Емкость адсорбционного монослоя ТПФН в присутствии в растворе СБ-ФФ на глиноземе снижается (рис.9, б), но незначительно (на 15-20%). Емкость адсорбционного монослоя СБ-ФФ в присутствии ТПФН снижается (рис.9, а) на 70-75%. СБ-ФФ и ТПФН при адсорбции на глиноземе из растворов комплексов распределяются в адсорбционном слое так, что доля СБ-ФФ составляет 20-25 масс. %. Это соотношение удовлетворительно соответствует соотношению компонентов добавок в растворе, при котором наблюдается наибольшее изменение электрокинетического потенциала и реологических характеристик суспензий.

Адсорбция на частицах дисперсного кремнезема протекает при значительно больших равновесных концентрациях, а емкость монослоя на порядок меньше, чем на частицах глинозема. В присутствии второго компонента снижается емкость монослоя как СБ-ФФ, так и ТПФН пропорционально доле второго компонента.

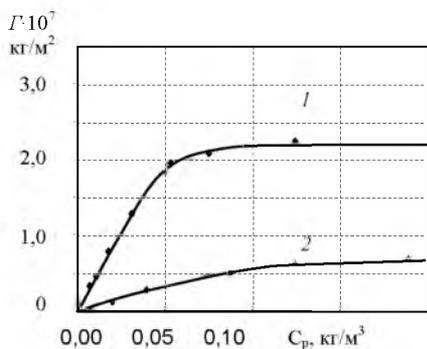


Рис. 10. Изотермы адсорбции СБ-ФФ для суспензии каолина из растворов: 1-СБ-ФФ; 2-СБ-ФФ+ТПФН

Изотермы адсорбции СБ-ФФ и СБ-ФФ в составе комплекса на частицах дисперсной фазы из суспензий каолина представлены на рис. 10.

Как видно из рисунка, изотермы адсорбции СБ-ФФ на частицах каолина из растворов СБ-ФФ также имеют типичный характер, соответствующий мономолекулярной адсорбции. Характер снижения емкости монослоя подобен тому, что наблюдалось для суспензий глинозема (рис. 9). При адсорбции из растворов комплексной добавки, доля СБ-ФФ в адсорбционном слое составляет 20-25%, что близко к содержанию в адсорбционном слое на частицах глинозема. Однако емкость адсорбционного монослоя на единицу поверхности каолина в два-три раза ниже, чем на поверхности глинозема. Еще ниже емкость монослоя СБ-ФФ на единицу поверхности исследуемых глин. Все эти данные показывают, что характер адсорбции на поверхности частиц каолина и глин определяется в основном адсорбционными центрами, свя-



занными с содержанием алюмоокислородных соединений. Соотношение  $SiO_2: Al_2O_3$  в элементарной ячейке для образующих минералов: каолинита 1:1, гидрослюд 2:1. По мере снижения доли  $Al_2O_3$  снижается емкость монослоя на поверхности исследуемых дисперсных фаз.

### Заключение

Разработана новая комплексная органоминеральная добавка, содержащая флороглюцинфурфурольные олигомеры СБ-ФФ и триполифосфат натрия, для регулирования агрегативной устойчивости и реологических свойств суспензий сложного минералогического состава с высоким содержанием алюмоокислородных соединений в составе дисперсной фазы. Установлено, что при определенном соотношении компонентов комплексной добавки наблюдается эффект синергизма – взаимное усиление действия компонентов при совместном введении в суспензии каолина, глин по сравнению с суммарным действием индивидуальных компонентов.

Адсорбция СБ-ФФ и ТПФН из растворов на частицах исследуемых суспензий носит мономолекулярный характер. При совместном введении компонентов наблюдается конкурентная адсорбция. На частицах суспензии глинозема в адсорбционном слое устанавливается соотношение СБ-ФФ : ТПФН  $\approx 1 : 4$ . Емкость монослоя компонентов на поверхности частиц глинозема в несколько раз выше, чем на поверхности частиц кремнезема. Доля СБ-ФФ в адсорбционном слое исследуемых суспензий каолина и глин в присутствии ТПФН составляет 20-25%, что близко к содержанию в адсорбционном слое на частицах глинозема. Емкость адсорбционного монослоя на единицу поверхности каолина и глин в два-три раза меньше, чем на поверхности глинозема. Это говорит о том, что характер адсорбции компонентов разработанной добавки на поверхности каолина и глины определяется адсорбционными центрами, связанными, в основном с содержанием алюминатных составляющих.

При оптимальных дозировках комплексных добавок реологический характер течения суспензий изменяется с тиксотропного на ньютоновский, происходит изменение критической концентрации структурообразования исследуемых каолина и глин с 42-46% до 60-65%. Более активной является предложенная комплексная добавка.

В результате адсорбции комплексных добавок снижается удельная свободная поверхностная энергия на границе твердое тело – жидкость, происходит пептизация агрегатов, уменьшение радиуса частиц в среднем до 1-2 мкм, то есть до размеров первичных частиц, максимальное снижение полидисперсности системы.

Установлено, что при определенном соотношении компонентов добавки наблюдается наибольшее увеличение абсолютного значения электрокинетического потенциала. Модельный расчет потенциальных кривых взаимодействия частиц в суспензии каолина показал, что в результате адсорбции молекул модификаторов на поверхности частиц силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов агрегативной устойчивости. Снижение энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения, приводит к агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии.

### Список литературы

1. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Реологические свойства и критическая концентрация структурообразования суспензий каолина с комплексными добавками // Стекло и керамика. – 2008. – №8. – С.35–36.
2. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Комплексные разжижающие добавки для керамического шликера // Стекло и керамика – 2009. – №8. – С.29 – 30.
3. Здоренко Н.М., Горобец А.В. Новая комплексная разжижающая добавка для минеральных суспензий // Сборник международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2009. – С.163–164.

## **REGULATION OF COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF CAOLIN AND CLAY SUSPENSIONS BY COMPLEX ADDITIVES**

**A.A. Slyusar**<sup>1</sup>

**O.A. Slyusar**<sup>1</sup>

**N.M. Zdorenko**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Belgorod Shukhov State  
Technological University  
Kostyukov St., 46, Belgorod,  
308012, Russia*

*E-mail: o.slyusar@mail.ru*

<sup>2</sup> *Belgorod University  
of Consumer's Cooperation  
Sadovaja St., 116 a, Belgorod,  
308023, Russia*

*E-mail: zdnatali@yandex.ru*

Influence of separate components and complex additives on rheological properties and aggregative stability of caolin and clay suspensions is studied. It is shown that at a certain parity of some components a considerable strengthening of diluting ability in comparison with prospective additive action is observed. Character of joint adsorption of components of additives and influence on electrokinetic properties of caolin and clay suspensions are investigated.

Key words: complex additives, suspensions, rheological properties, aggregative stability, electrokinetic properties.