

Г. В. КУКОЛЕВ, И. И. НЕМЕЦ, Г. Д. СЕМЧЕНКО

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
С КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНОЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 IV 1970)

Поверхностноактивные вещества (п.а.в.), адсорбирующиеся на поверхностях раздела соприкасающихся тел, образуют тончайшие слои, резко изменяющие молекулярную природу и свойства поверхностей (<sup>1-3</sup>). Такие адсорбционные слои могут вызывать значительные изменения кинетики процессов перехода веществ через поверхности раздела фаз и условий их молекулярного взаимодействия. П.а.в., адсорбируясь на поверхности глинистых частиц могут гидрофобизировать (<sup>4</sup>) и диспергировать их (<sup>5</sup>). При

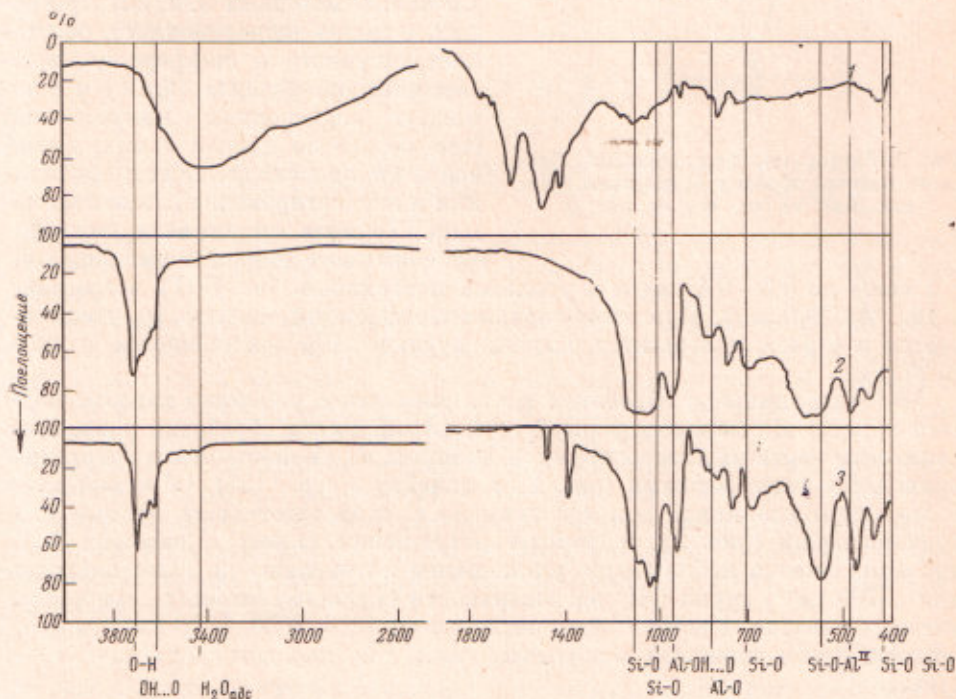


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 — кубового остатка ВЖС, 2 — кировской глины, 3 — кировской глины после адсорбции 0,1% кубового остатка ВЖС

взаимодействии глин и каолинов с п.а.в. возможно образование органокомплексов (<sup>6</sup>), соединений включения (<sup>7</sup>), развитие несовершенств (дефектов) кристаллической структуры глинистых минералов вплоть до потери дальнего порядка (<sup>8</sup>).

В качестве добавок п.а.в. для активации процессов спекания и получения высокоплотных изделий мы использовали оказавшиеся высокоэффективными для этой цели кубовые остатки высших жирных спиртов (ВЖС)



Щебекинского химкомбината, представляющие собой 40% водный раствор натриевых солей жирных кислот в смеси с высшими жирными спиртами. Углеводородные цепи этих кислот и спиртов содержат соответственно от 10 до 22 и от 18 до 22 атомов углерода. Характеристика жировой части кубового остатка: кислотное число 100 мг КОН, гидроксильное число 113,4. Содержание кислот 40–50%, неомыляемых веществ 15–20%, спирты и эфиры — остальное. Молекулярный вес жировой части кубового остатка около 450, удельный вес 0,79 г/см<sup>3</sup>.

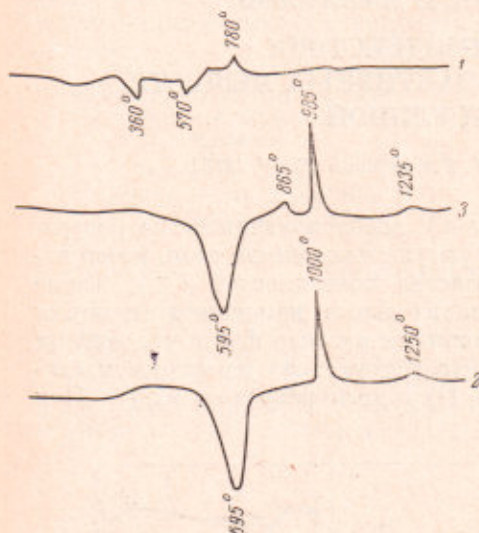


Рис. 3. Результаты д.т.а. образцов. Скорость нагрева образца 10 град/мин. Обозначения те же, что на рис. 2

с 3 кал/г до 0,3–0,4 кал/г, а удельная поверхность (по БЭТ) возрастает с 16,5 до 29,0 м<sup>2</sup>/г. При этом содержание фракций меньше 1μ увеличивается в 4 раза, а агрегатов частиц крупнее 10μ уменьшается с 64,0 до 27,0%.

Частицы глины до обработки п.а.в. компактны, каолинит характеризуется хорошо выраженной формой кристаллов. После обработки п.а.в. каолиновые частицы диспергируются, толщина их уменьшается и очертания становятся менее четкими (рис. 1 см. вклейку к стр. 1115). Об изменениях в структуре каолинита при действии п.а.в. свидетельствуют данные и.к. спектроскопии (рис. 2). В спектре поглощения глины с добавкой 0,1% кубового остатка наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения (3700 см<sup>-1</sup>) групп OH<sup>-</sup> на поверхности гидраргиллитового слоя каолиновых пакетов, а также полос поглощения 3620, 3650, 3670 см<sup>-1</sup> гидроксильных групп, имеющих водородные связи с кислородом следующего слоя пакета.

Это показывает, что п.а.в., адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, частично проникают в межпакетное пространство. Об этом также свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения 930 см<sup>-1</sup>, которая соответствует водородной связи Al—OH...O между пакетами. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности и смещение других полос поглощения в область более низких частот.

На кривых нагревания глины с добавкой этого п.а.в. появляется новый небольшой, но явственный экзотермический эффект при температуре 865° (рис. 3). Это также свидетельствует о наличии прочной связи п.а.в. с глинистыми частицами, так как выгорание остатков органических веществ, протекающее обычно при 780°, в данном случае осуществляется лишь после

Нами исследовалось влияние п.а.в. на поведение Кировской (УССР) каолиновой глины K-1 следующего химического состава (%): SiO<sub>2</sub>, 45,69 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, 1,00 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,72 — CaO, 0,47 — MgO, 15,04 — п.п.п. при нагревании с целью активизации процесса ее спекания. Образцы прессовали из глины, размолотой до частиц менее 0,5 мм. Добавка п.а.в. (0,1%) на сухую глину вводилась вместе с водой при растирании глины.

Действие данного п.а.в. на глину изучалось методами и.к. спектроскопии, а также дисперсионного, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа (д.т.а.) и с помощью электронной микроскопии. При обработке данной глины добавкой п.а.в. происходит ее гидрофобизация и диспергирование глинистых частиц. Теплота смачивания гидрофобизированного порошка уменьшается



разрушения решетки кристаллов каолинита. Взаимодействуя с каолинитом, п.а.в. не разрушает основную структуру каолинита, а нарушает устойчивость его решетки при нагревании (эндотермический эффект при 590° увеличен), повышая этим подвижность элементарных частиц каолинита и число дефектов в его структуре, что вызывает обнаруженное нами повышение электропроводности.

Образование и последующее разложение при нагревании промежуточных органокаолиновых соединений повышает дефектность кристалличе-

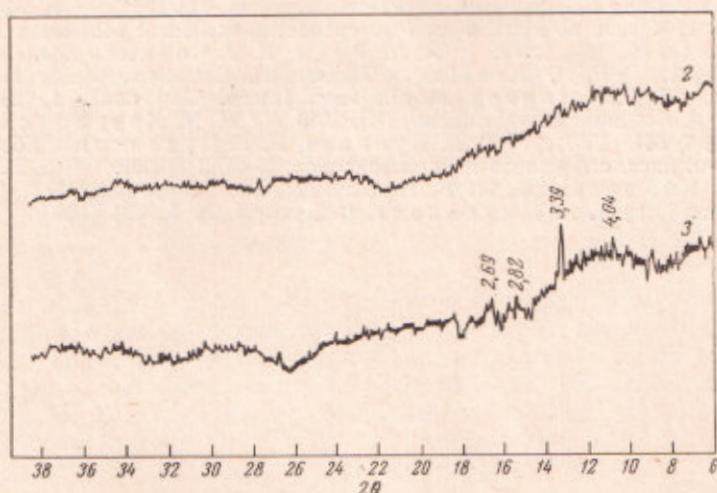


Рис. 4. Результаты рентгенструктурного анализа на установке УРС 50 ИМ, излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ . Обозначения те же, что на рис. 2

ской решетки продуктов разложения каолинита (\*). Это, наряду с диспергированием (<sup>10</sup>) глины при вводе п.а.в., и повышает ее активность к спеканию.

Экзотермические эффекты при 1000 и 1250° смещаются на 15° вниз, что указывает на активацию процессов превращения продуктов разложения каолинита в результате большей дефектности структуры последних. Так, на рентгенограмме глин с добавкой п.а.в. (рис. 4) уже при 870° наблюдается частичная кристаллизация новообразований.

Указанные особенности, выявленные при воздействии п.а.в. на Кировскую глину, и служат основанием применения этих добавок для интенсификации спекания. При этом активизированный и диспергированный под влиянием п.а.в. каолинит в глинах должен, очевидно, более интенсивно взаимодействовать с минеральными спекающими добавками (<sup>11</sup>), усиливая их спекающее действие.

Таблица 1

Влияние добавок на свойства образцов (отпрессованных при оптимальных влажностях)

Род и количество добавок, %		Кажущаяся плотность отпрессованных сухих образцов, г/см <sup>3</sup>	Свойства образцов после обжига при 1420° С (выдержка 2 часа)		
талькомагнезит (по MgO)	п. а. в.		кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	истинная пористость, %	водопоглощение, %
Не вводили	Не вводили	1,51	2,30	15,5	6,6
0,15	Не вводили	1,52	2,39	12,2	5,1
Не вводили	0,1	1,54	2,38	12,5	5,4
0,15	0,1	1,54	2,44	10,2	4,3

Так, например, значительная интенсификация спекания кировской глины была нами достигнута при совместном применении добавки п.а.в. и талькомагнезита (0,15% по MgO), что показано в табл. 1.

Харьковский политехнический  
институт

Поступило  
16 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Исследования в области поверхностных явлений, М., 1936.  
<sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Поверхностно-активные вещества, М., 1961. <sup>3</sup> П. А. Ребиндер, Тр. I и II Совец. по применению поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности, М., 1961, 1963. <sup>4</sup> В. П. Руди, Е. Р. Собкин, Колл. журн., 28, в. 1, 119 (1966). <sup>5</sup> P. S. Keeling, Trans. Brit. Cer. Soc., 64, 3, 137 (1965).  
<sup>6</sup> A. Weiss, W. Thielepape et al., Proc. Intern. Clay Conf., 1, 287 (1963).  
<sup>7</sup> Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, 1958. <sup>8</sup> М. М. Круглицкий, Докл. АН УРСР, № 6, 567 (1967). <sup>9</sup> Г. В. Куколев, И. Е. Дудавский, Сборн. работ Украинск. н.-и. инст. огнеупоров и кислотоупоров, в. 45, 3 (1939). <sup>10</sup> Э. В. Дегтярева, И. С. Кайнарский, М. И. Прокопенко, Огнеупоры, № 3, 41 (1967).  
<sup>11</sup> Г. В. Куколев, К. А. Михайлова, Огнеупоры, № 5, 222 (1960).