

К. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Ш. К. Ирмаева, М. А. Зуфаров, К. Т. Н. Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, К. Т. Н. Ш. Р. Нурматов**

*Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце» АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

УДК 666.321+661.683.3]:661.722.221.001.5(575.1)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПАРКЕНТСКОЙ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Приведены результаты исследований структуры и состава композиций на основе красножгущейся каолининовой глины и карбоната кальция, термообработанных при 500 °С, в процессе кислотной активации. Показано, что при воздействии 12 %-ной  $H_2SO_4$  происходят выщелачивание ионов железа и алюминия и образование сульфата кальция при сохранении структуры каолинита. Введение в состав материала жидкого стекла приводит к разрушению структуры каолинита, что способствует увеличению скорости извлечения ионов алюминия в процессе последующей кислотной активации. Входящие в состав композиций  $Ca^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -содержащие компоненты в присутствии жидкого стекла пассивируются активным аморфным кремнеземом, образующимся в процессе реакции жидкого стекла с  $CO_2$  воздуха.

**Ключевые слова:** каолининовая глина, жидкое стекло, каолинит, щелочно-кислотная активация, ИК-спектры, элементный состав.

**В** последнее время жидкое стекло все более активно применяют в качестве связующего при разработке составов керамических и геополимерных композиций для жаропрочных, теплоизоляционных, химически стойких материалов. Композиции, состоящие из силикатного наполнителя, в том числе глины, и жидкого стекла в качестве связующего, предлагают в качестве упрочняющих оксидно-керамических покрытий на изделиях из легковесных пористых теплоизоляционных материалов, в частности пористых огнеупоров [1]. Достаточно подробно изучены взаимодействие каолина и метакаолина с серной кислотой (при получении сульфата алюминия) и щелочными средами (смесями  $NaOH$  и  $Na_2SiO_3$ ) при получении искусственных цеолитов, а также отверждение жидкого стекла соединениями кальция [2, 3]. Несколько меньше данных по свойствам смесей каолина и жидкого стекла [4, 5], хотя имеются сведения о том, что геополимерные растворы, активированные жидким стеклом, имеют более высокую прочность по сравнению с геополимерами, активированными раствором гидроксида натрия [6]. Вместе с тем при решении задач по расширению сырьевой базы керамической и строительной промышленности в разработки приходится вовлекать наиболее дешевые виды

сырья, в том числе полиминеральные глины с повышенным содержанием различных примесей.

Одним из таких сырьевых материалов является паркентская (Ташкентская обл., Паркентский район) красножгущаяся глина. Несмотря на то что месторождение мало изучено и промышленным способом не разрабатывается, расположенные вблизи него небольшие предприятия пытаются найти ей применение для решения собственных производственных задач. Паркентская глина относится к полиминеральным среднedisперсным глинам. Потери при прокаливании 11 %. Основными составляющими глины являются каолинит и кварц. В качестве примесной составляющей присутствует гематит, наличие которого обусловлено повышенным содержанием оксида железа.

Ранее [7] нами были проведены исследования некоторых свойств материалов на основе ряда каолининовых глин Узбекистана различного химического состава с добавкой жидкого стекла для получения из них защитных покрытий. Было показано, что наиболее высокой химической, коррозионной, ударной износостойкостью обладает состав, в котором в качестве наполнителя в жидкое стекло используется красножгущаяся каолининовая глина с добавкой  $CaCO_3$ .

Настоящие исследования направлены на изучение структуры композиционных материалов в условиях воздействия агрессивной среды. Для этого были использованы методы рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН УМ-1,  $Cu K\alpha$ -излучение), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спек-

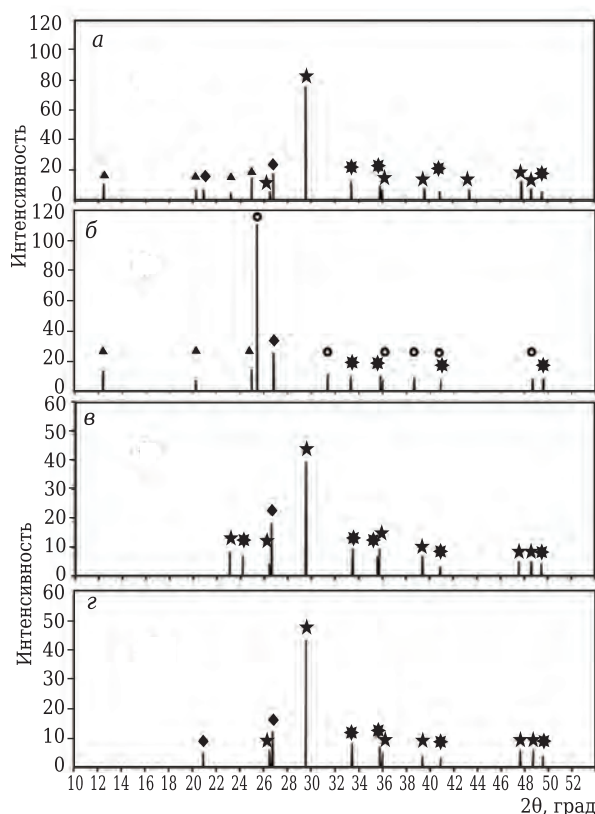


М. Х. Руми  
E-mail: marinarumi@yandex.ru

трометр Nicolet iS50 фирмы Thermo Scientific, диапазон 400–4000 см<sup>-1</sup>). Анализ элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVO MA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy (Oxford Instruments).

Влияние натриевого жидкого стекла (плотность 1,46 г/см<sup>3</sup>, модуль 2,8) на свойства композиций, содержащих глинистые компоненты (<0,063 мкм), исследовали на массе, в состав которой входили краснужущая паркентская каолиновая глина (92 мас. %) и CaCO<sub>3</sub> (8 мас. %). Химический состав исходной глины, мас. %: SiO<sub>2</sub> 59,98, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,02, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12,23, TiO<sub>2</sub> 0,03, CaO 0,63, MgO 2,26, K<sub>2</sub>O 3,07, Na<sub>2</sub>O 1,06. Сравнивали образцы без добавки и с добавкой жидкого стекла в виде водного раствора плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>. Соотношение (глина + CaCO<sub>3</sub>) : (жидкое стекло + вода) 40 : 60. Смеси термообработывали при температуре 500 °С, при которой начинается процесс удаления кристаллизационной воды. Для определения характера взаимодействия материалов с кислотами термообработанные образцы кипятили в 12 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 30 мин, а затем промывали до pH = 7 и высушивали при 100 °С.

Дифрактограмма образца без добавки жидкого стекла представлена смесью каолинита,



**Рис. 1.** Дифрактограмма состава глина + CaCO<sub>3</sub> без добавки (а, б) и с добавкой жидкого стекла (в, г) до (а, в) и после обработки в 12 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б, г): ▲ — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ▲ — каолинит; ★ — CaCO<sub>3</sub>; ● — CaSO<sub>4</sub>; ◆ — α-кварц

α-кварца и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входящих в состав глины, а также CaCO<sub>3</sub>, применяемого в качестве добавки (рис. 1, а). При введении жидкого стекла рефлексы, соответствующие каолиниту, исчезают (рис. 1, б). После обработки кислотой в образце без добавки жидкого стекла отмечены исчезновение рефлексов CaCO<sub>3</sub> и появление ярко выраженных пиков сульфата кальция CaSO<sub>4</sub> (рис. 1, б). В то же время после обработки кислотой образца с жидким стеклом каких-либо существенных изменений на дифрактограммах не произошло, за исключением незначительного уменьшения интенсивности рефлексов α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, г).

Анализ изменения элементного состава образцов после кислотной обработки показал (см. таблицу), что в отсутствие жидкого стекла происходит полная потеря углерода и частичная кислорода, обусловленная разложением CaCO<sub>3</sub>. Было отмечено также уменьшение содержания алюминия и железа на 26,0 и 8,6 мас. % соответственно. Вместе с тем при введении в массу жидкого стекла характер ее взаимодействия с кислотой меняется. Уменьшение содержания алюминия возрастает до 35 мас. %, в то время как железо в массе сохраняется. Содержание углерода уменьшается, однако не столь значительно (на 66 мас. %), как в образце без жидкого стекла.

Взаимосвязь полученных данных со структурными особенностями исследуемых материалов оценивали методом инфракрасной спектроскопии. Полученный ИК-спектр образца без добавки жидкого стекла представлен набором полос поглощения, соответствующих каолиниту: деформационным колебаниям δ (Si–O) при 426 см<sup>-1</sup>, δ (Si–O–Si) при 462 см<sup>-1</sup> и δ (Si–O–Al<sup>VI</sup>) при 530 см<sup>-1</sup>, а также валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si при 800,0, 1029 и 1114 см<sup>-1</sup> (рис. 2, а) [8, 9]. Кроме того, на спектре отмечено присутствие полос поглощения деформационных колебаний связей Н–О–Al при 912 см<sup>-1</sup> и ОН–О–Al при 935 см<sup>-1</sup>, Al<sup>VI</sup>–O–Si при 1007, 753 и 795 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания гидроксильных групп ОН<sup>-</sup> проявляются при 3619 и 3692 см<sup>-1</sup>.

#### Изменение элементного состава образцов, обожженных при 500 °С, до и после обработки в 12 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в образце			
	без жидкого стекла		с жидким стеклом	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
O	52,46	48,40	48,08	48,84
C	6,09	–	10,01	3,40
Si	11,68	12,28	22,10	22,72
S	1,00	9,80	–	4,84
Ca	6,78	11,39	5,20	7,03
Al	11,02	8,10	4,35	2,82
Fe	10,97	10,03	2,86	5,23
Na	–	–	7,40	5,12

Интенсивность соответствующих деформационных колебаний при этом крайне мала. Пики при 871 и около 1418  $\text{см}^{-1}$ , а также слабый пик при 711  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей групп  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Появление этой полосы поглощения обусловлено присутствием в исходном составе материала  $\text{CaCO}_3$ . Характер спектра свидетельствует о том, что в процессе термообработки при 500  $^{\circ}\text{C}$  начавшаяся дегидратация каолинита не приводит к существенному изменению его структуры. После обработки в 12 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  структура каолинита не претерпевает заметных изменений (рис. 2, б). Полосы поглощения  $\text{CaCO}_3$  исчезают, но проявляются полосы поглощения анионов  $[\text{SO}_4]^{2-}$  сульфата кальция при 592, 609, 672 и 1147  $\text{см}^{-1}$ .

При введении в массу жидкого стекла структура каолинита изменяется (рис. 2, в). Максимумы основных полос поглощения в диапазонах 900–1200 и 750–800  $\text{см}^{-1}$  вырождаются, резко уменьшается интенсивность пика колебаний связи  $\delta$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{\text{VI}}$ ) при 530  $\text{см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о начале перехода иона алюминия из октаэдрической координации в тетраэдрическую, а также полос поглощения валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп при 3618 и 3694  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, слабая полоса поглощения около 1700  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  [5]. Основные полосы поглощения жидкого стекла скрыты под размытым максимумом при 900–1200  $\text{см}^{-1}$ .

После обработки кислотой (рис. 2, г) интенсивность рефлекса при 530  $\text{см}^{-1}$  продолжает

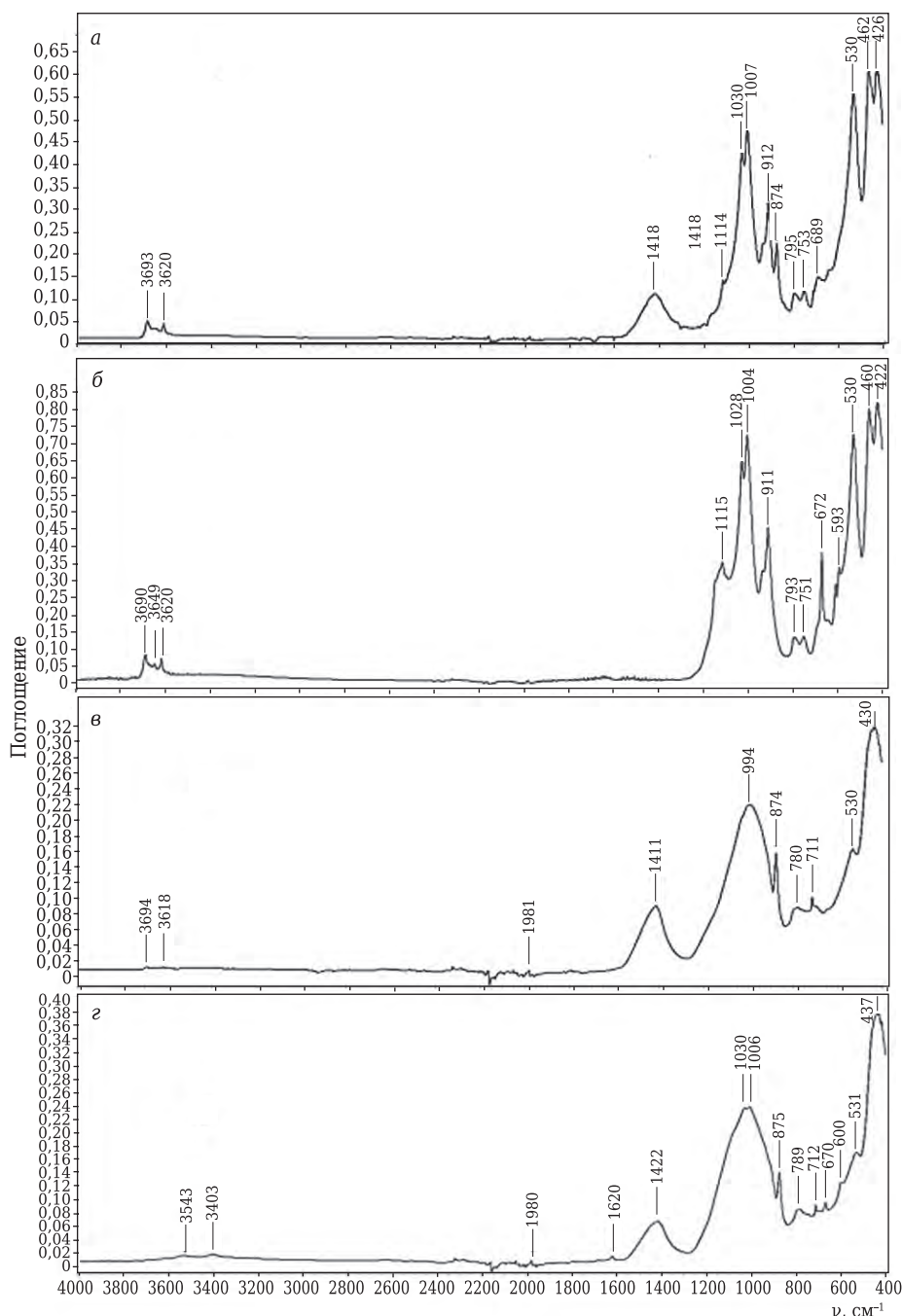


Рис. 2. ИК-спектры образцов состава глина +  $\text{CaCO}_3$  без добавки (а, б) и с добавкой жидкого стекла (в, г) до (а, в) и после обработки 12 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б, г)

снижаться, что свидетельствует о дальнейшем разрушении связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{\text{VI}}$ . Сохраняются без изменений полосы поглощения  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Полностью вырождаются полосы поглощения колебаний гидроксильных  $\text{OH}$ -групп каолинита в области 3600–3700  $\text{см}^{-1}$ , но появляются полосы поглощения валентных колебаний сорбированной воды при 3543  $\text{см}^{-1}$  и межслоевой воды при 3403  $\text{см}^{-1}$ . При 1620  $\text{см}^{-1}$  отмечены слабые полосы поглощения деформационных колебаний межслоевой воды и иона гидроксония при 1680  $\text{см}^{-1}$  [10]. Плохо выраженное плато в диапазоне 1150–1200  $\text{см}^{-1}$

может свидетельствовать о присутствии аморфного кремнезема. Проявление слабого расщепления полос поглощения при 1006 и 1030 см<sup>-1</sup> после кислотной активации может быть обусловлено некоторым улучшением спектральной кристалличности из-за удаления изоморфно-замещенных ионов [11].

Такое изменение спектра образцов при введении жидкого стекла подтверждает известные данные о том, что активация в щелочной среде приводит к увеличению неоднородности структуры каолина [11], обусловленной распадом одноводного каолинита в водной щелочной среде на ионы  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  [12, 13]. При последующей обработке разбавленной серной кислотой происходит взаимодействие гидроксида алюминия с жидким стеклом с образованием водорастворимых солей, что отражается в изменении элементного состава массы в условиях проведения эксперимента. Авторы [5] полагают, что при введении жидкого стекла в систему каолин – вода происходит разрыв связи О–Н структурных гидроксильных групп в октаэдрической сетке каолинитового слоя и появляются в результате взаимодействия с жидким стеклом ионы гидроксония. Уменьшение интенсивности полосы поглощения связей при 530 см<sup>-1</sup> после кислотной активации свидетельствует о дальнейшем разрушении связей  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{–O–Si}$  под действием протона кислоты  $\text{H}^+$  [4].

Сохранение в составе массы с жидким стеклом добавки  $\text{CaCO}_3$  после кислотной обработки согласуется с данными [14], согласно которым при взаимодействии жидкого стекла с  $\text{CO}_2$  воздуха:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + m\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  происходит выделение геля кремниевой кислоты, обволакивающего частицы карбоната кальция, препятствуя тем самым его разложению с последующим образованием сульфата кальция, в отличие от процесса кислотной обработки масс без жидкого стекла.

По-видимому, аналогичный процесс происходит и по отношению к гематиту, о чем свидетельствует сохранение содержания железа в образце с жидким стеклом после воздействия 12 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кроме того, по мнению авторов [15], при смешении поликремниевой кислоты и

гидроксида железа возможна их адсорбция на поверхности кремнезема с образованием ассоциатов из полимерных частиц, включающих как кремнезем, так и ионы железа. При термической дегидратации смешанных ксерогелей в результате удаления воды и гидроксильных групп возможно образование связей  $\text{Si–O–Fe}$ . К сожалению, изучение ИК-спектров не позволило авторам настоящей статьи проследить изменение содержания гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в результате кислотной обработки по связям  $\text{Fe–O}$ ,  $\text{Fe–O–Si}$  и  $\text{Fe–OH}$ . Можно согласиться с мнением авторов [16], что изучение состояний  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в гетерофазной системе методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности, обусловленные незначительной разницей частот колебаний связей  $\text{Si–O}$  и  $\text{Fe–O}$ , а также существенным различием характеристических частот колебаний связей  $\text{Fe–O}$  и  $\text{Fe–OH}$ , приводимых в литературе. Следует также отметить, что хотя в литературе имеются данные [17] об образовании аморфно-коллоидных силикатов кальция при взаимодействии  $\text{CaCO}_3$  с жидким стеклом, проведенные эксперименты не позволили сделать вывод об их существовании.

Результаты исследований изменения структуры и состава композиций на основе красной глины и карбоната кальция, термообработанных при 500 °С, в процессе кислотной активации показали:

1. При воздействии 12 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходят выщелачивание ионов железа и алюминия и образование сульфата кальция при сохранении структуры каолинита.

2. Введение в состав материала жидкого стекла приводит к разрушению структуры каолинита, что способствует увеличению скорости извлечения ионов алюминия в процессе последующей кислотной активации разбавленной серной кислотой.

3. Входящие в состав композиций  $\text{Ca}^{2+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащие компоненты в присутствии жидкого стекла пассивируются активным аморфным кремнеземом, образующимся в процессе реакции жидкого стекла с  $\text{CO}_2$  воздуха.

\*\*\*

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88.

## Библиографический список

1. Пат. 2137733 Российская Федерация. Способ получения упрочняющего покрытия на огнеупорных материалах / Владимиров В. С., Жуков Н. И., Мальцев В. М., Уваров Л. А., Хотенко С. В.; заявл. 15.01.97; опубл. 20.09.99. <http://ru-patent.info/21/35-39/2137733.html>.
2. Heah, C. Y. General properties of kaolin geopolymers / C. Y. Heah, H. Kamarudin, A. M. Bakri [et al.] // Adv. Sci. Lett. — 2013. — Vol. 19, № 1. — P. 153–156. <http://www.aspbs.com/science/contents-science192013.html>.
3. Soleimani, M. A. Effect of calcination temperature of the kaolin and molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  activator ratio on

physical and microstructural properties of metakaolin based geopolymers / M. A. Soleimani, R. Naghizadeh, A. R. Mirhabibi, F. Golestanifard // Received : May 2012 Accepted: October 2012 School of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. [http://ijmse.iut.ac.ir/browse.php?a\\_id=504&sid=1&slc\\_lang=en](http://ijmse.iut.ac.ir/browse.php?a_id=504&sid=1&slc_lang=en)

4. Лоухина, И. В. Механическая активация каолинита серной кислотой : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Сыктывкар, 2006. — 145 с. <http://www.dslib.net/tverdoe-sostojanie/mehanohimicheskoe-razlozhenie-kaolinita-sernoj-kislotoj.html>.



5. **Смирнов, К. В.** Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина : дис. ... канд. техн. наук. — Иваново, 2007 — 190 с. <http://www.dslib.net/tehnologia-neorganiki/razrabotka-kompozicionnyh-materialov-na-osnove-soedinenij-silikata-natrija-i.html>.
6. **Davidovits, J.** Geopolymer chemistry and applications / J. Davidovits. — Saint Quentin, France : Geopolymer Institute, 2008. — P. 585. [https://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/GPCement2013.pdf](https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/GPCement2013.pdf).
7. **Руми, М. Х.** Глины Узбекистана как сырьевой материал для получения защитных покрытий на стальных поверхностях / М. Х. Руми, Ш. Р. Нурматов, Ш. К. Ирматова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 1/2. — С. 45–48. [http://refractory-journal.ru/arhiv2017\\_1-2](http://refractory-journal.ru/arhiv2017_1-2).
8. **Насыров, Р.** Возможности применения методов ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии при изучении геологического разреза нефтегазовых скважин / Р. Насыров, А. П. Слюсарев, И. Б. Саматов [и др.] // Изв. НАН РК. Сер. геологическая. — 2008. — № 5. — С. 50–57. [http://nauka-nanrk.kz/ru/assets/%D0%B6%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%202017%205/%D0%93%D0%B5%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%8F\\_05\\_2017\\_%D0%93%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%B2.pdf](http://nauka-nanrk.kz/ru/assets/%D0%B6%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%202017%205/%D0%93%D0%B5%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%8F_05_2017_%D0%93%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%B2.pdf).
9. Database ATR-FT-IR-spectra of various material / ATR-FT-IR-spectra of kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). [http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/fillers/kaolinite/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/kaolinite/).
10. **Шишелова, Т. И.** Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : уч. пособие / Т. И. Шишелова, Т. В. Созинова, А. Н. Коновалова. — М. : Академия естествознания, 2010. — 88 с. <https://monographies.ru/ru/book/view?id=74>.
11. **Antsiferov, V. N.** Influence of mechanochemical activation of a charge on properties of mullite-tialite materials / V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, E. V. Matygullina // Science of Sintering. — 2004. — Vol. 36, № 1. — P. 21–26. <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0350-820X/2004/0350-820X0401021A.pdf>.
12. **Шумков, А. И.** Местные вяжущие, получаемые по энергосберегающим технологиям / А. И. Шумков // Изв. вузов. Строительство. — 1993. — № 11/12. — С. 26–30.
13. **Тарасов, Р. В.** Анализ возможности повышения термической стойкости материалов при комбинировании глин и шлаков в жаростойких композициях / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, А. А. Батынова // Современные научные исследования и инновации. — 2015. — № 2. — Ч. 2 [Электронный ресурс]. <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46911>.
14. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Мамвеев. — М. : Промстройиздат, 1956. — 443 с. <http://www.read.in.ua/book253334/?r=29&p=27>.
15. **Малаявский, Н. И.** Кальцийсиликатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей / Н. И. Малаявский, В. В. Зверева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. — 2015. — Вып. 2 (38). — Ст. 5. [www.vestnik.vgasu.ru](http://www.vestnik.vgasu.ru).
16. **Четверикова, А. Г.** Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами / А. Г. Четверикова, В. С. Маряхина // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2015. — № 1. — С. 250–255. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-polimineralnoy-gliny-soderzhashey-trehsloynnye-alyumosilikaty-fizicheskimi-metodami>.
17. **Корнеев, В. И.** Жидкое и растворимое стекло : производственное издание / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. — СПб. : Стройиздат, 1996. — 216 с. <https://www.chipmaker.ru/files/file/8454/>. ■

Получено 18.05.18

© М. Х. Руми, Ш. К. Ирматова, М. А. Зуфаров, Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, Э. М. Уразаева, Ш. Р. Нурматов, 2018 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

### REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24–26 апреля 2019 г.

г. Прага, Чешская Республика

#### Темы:

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высокотемпературных процессов
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и их модификация наноматериалами
- Новые свойства огнеупорных материалов

[www.silicaty.cz](http://www.silicaty.cz)