

Модифицирующие комплексные добавки для каолиновых суспензий

О. А. Слюсарь, Н. М. Здоренко

Исследовано влияние модифицирующих комплексных добавок, содержащих различные оксифенолфурфурольные олигомеры и триполифосфат натрия, на реологические и электрокинетические свойства каолиновых суспензий. Изучены процессы адсорбции данных добавок. Показано оптимальное соотношение компонентов в добавках, при котором наблюдается наибольшее изменение реологических параметров суспензии и ζ -потенциал имеет максимальное абсолютное значение. Рассмотрен механизм действия исследуемых модифицирующих комплексов.

Ключевые слова: каолиновые суспензии, комплексные добавки, адсорбция, реологические параметры, ζ -потенциал.

In work influence of the modifying complex additives containing various oksifenolfurfurolny oligomer and tripolyphosphate of sodium, on rheological and electrokinetic properties of kaolinic suspensions is investigated. Processes of adsorption of these additives are studied. The optimum ratio of components in additives at which the greatest change of rheological parameters of suspension is observed is shown and ζ -potential has the maximum absolute value. The mechanism of action of studied modifying complexes is considered.

Key words: kaolinic suspensions, complex additives, adsorption, rheological parameters, ζ -potential.

Введение

В производстве строительных материалов, огнеупорных и керамических изделий весьма актуальной задачей является регулирование агрегативной устойчивости, реологических свойств, процессов структурообразования водных минеральных суспензий. Как показывают наши исследования [1 – 3], а также работы [4 – 7], для многих сложных минеральных суспензий, к которым можно отнести каолиновые, глинистые суспензии и т.д., более эффективно применение комплексных модифицирующих добавок, содержащих несколько компонентов.

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 шликерных масс и керамики представляет большой как теоретический, так и практический интерес.

Цель работы — исследование влияния модифицирующих комплексных добавок, содержащих различные оксифенолфурфурольные олигомеры и триполифосфат натрия, на реологические и электрокинетические свойства каолиновых суспензий.

Методика эксперимента

Нами было исследовано влияние различных комплексных пластифицирующих добавок на подвижность каолина Глуховецкого КМ-1, так как это составляющая подавляющего большинства шликерных масс.

Один из компонентов модифицирующих комплексных добавок — оксифенолфурфурольный олигомер — продукт совместной конденсации фурфурола с резорцином (СБ-РФ), с флороглюцином (СБ-ФФ), с кубовыми остатками производства

резорцина (СБ-5). В качестве второго компонента для модификаторов был использован достаточно широко применяемый в керамической промышленности разжижитель — триполифосфат натрия (ТПФН) [4].

Исходные суспензии готовили с водотвердым соотношением (В/Т) равным 0,5; 0,6; 0,7. Влияние концентрации модифицирующих комплексных добавок на реологические параметры суспензии каолина исследовали на реометре “Реотест-2 М” с коаксиальными цилиндрами. В качестве параметра, характеризующего начало структурообразования, использовали значение предельного динамического напряжения сдвига (τ_0).

Суммарное содержание компонентов модифицирующих добавок было постоянным (0,1 % от массы дисперсной фазы), варьировали массовые доли компонентов в комплексных добавках.

Адсорбцию компонентов исследуемых добавок на дисперсных материалах изучали по изменению концентрации исследуемых веществ после установления адсорбционного равновесия. Концентрацию определяли фотометрическим методом с помощью УФ-спектрометра СФ-46 и спектрометра SPEKORD UV VIS. Готовили растворы с известной концентрацией адсорбата, в каждый раствор помещали навески адсорбента, на встряхивающей площадке перемешивали в течение 30 мин.

Электрокинетический потенциал ζ [мВ] частиц рассчитывали по значению потенциала протекания, определенного в соответствии с известной методикой [8] по формуле:

$$\zeta = \frac{\eta \alpha \Delta E}{\epsilon \epsilon_0 \Delta P},$$

где η — вязкость дисперсионной среды, Па·с; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, Ф/м; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; α — удельная электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹; ΔE — изменение потенциала ячейки, мВ; ΔP — давление, Па.

Для определения электропроводности исследуемых растворов использовали кондуктометр “Экотест 002”, измеритель LCR цифровой Е 7-8. Для потенциометрических измерений применяли иономер универсальный Э-74, рН-метр Анион-4100.

Результаты

Зависимость предельного динамического напряжения сдвига (τ_0) суспензий каолина от состава комплексных добавок, содержащих СБ-5 и ТПФН; СБ-РФ и ТПФН; СБ-ФФ и ТПФН при В/Т = 0,6, показана на рис. 1.

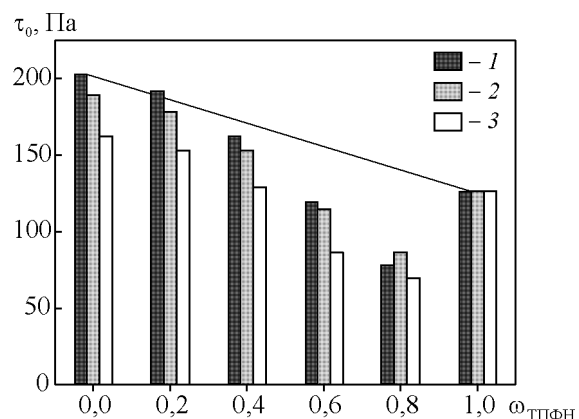


Рис. 1. Зависимость предельного динамического напряжения сдвига τ_0 суспензий каолина от состава комплексных добавок: 1 — СБ-5 + ТПФН; 2 — СБ-РФ + ТПФН; 3 — СБ-ФФ + ТПФН. ω — массовая доля компонента в добавке.

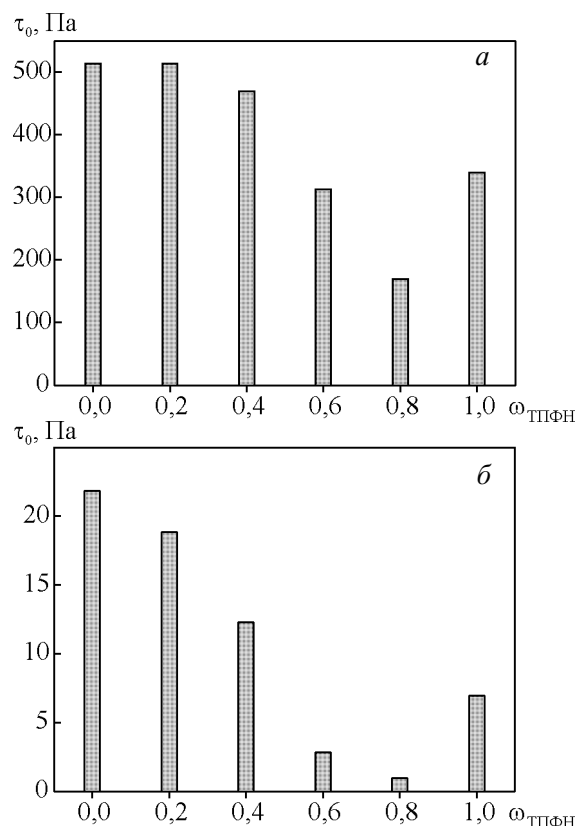


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов комплексной добавки СБ-ФФ + ТПФН на предельное динамическое напряжение сдвига τ_0 суспензий каолина: а — при В/Т = 0,5; б — при В/Т = 0,7.

На рис. 2 даны зависимости предельного динамического напряжения сдвига от соотношения СБ-ФФ и ТПФН при значениях В/Т равных 0,5 и 0,7.

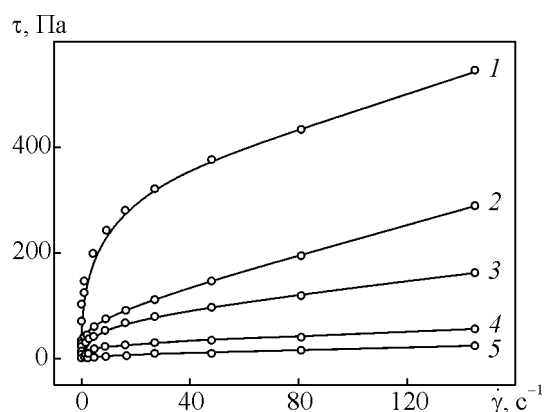


Рис. 3. Реологические кривые суспензии каолина с различными концентрациями модификатора на основе СБ-5, масс. %: 1 — без добавок; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,4; 5 — 0,6. $\dot{\gamma}$ — градиент скорости сдвига.

На рис. 3 представлены реологические кривые суспензии каолина с различными концентрациями модификатора на основе СБ-5.

Исследования влияния модифицирующих добавок, содержащих СБ-5, СБ-РФ и СБ-ФФ на ζ -потенциал суспензии каолина представлены на рис. 4. Пунктирами даны расчетные кривые при независимом аддитивном влиянии добавок на ζ -потенциал.

Изотермы адсорбции СБ-5 и СБ-5 в составе комплекса, а также СБ-ФФ и СБ-ФФ в составе комплекса на частицах каолина представлены на рис. 5.

Обсуждение результатов

В ходе экспериментов обнаружено, что оптимальное соотношение компонентов в добавке мало зависит от вида оксифенолфурфурольного олигомера.

Из рис. 1 видно, что наибольший разжижающий эффект (τ_0 снижается до минимальных значений) наблюдается при введении в суспензию олигомера и ТПФН в соотношении, близком к 1:4, соответственно, — это соотношение и является оптимальным. При таком соотношении компонентов наблюдается значительно большее снижение предельного динамического напряжения сдвига суспензии, чем предполагаемое в соответствии с правилом аддитивности (пунктирная линия).

Оптимально также соотношение компонентов добавки, когда содержание ТПФН близко к 80% (рис. 2). На наш взгляд, исследуемые модифицирующие добавки оказывают максимальное влияние на реологические параметры при таком соотношении компонентов, когда наиболее полно проявляется

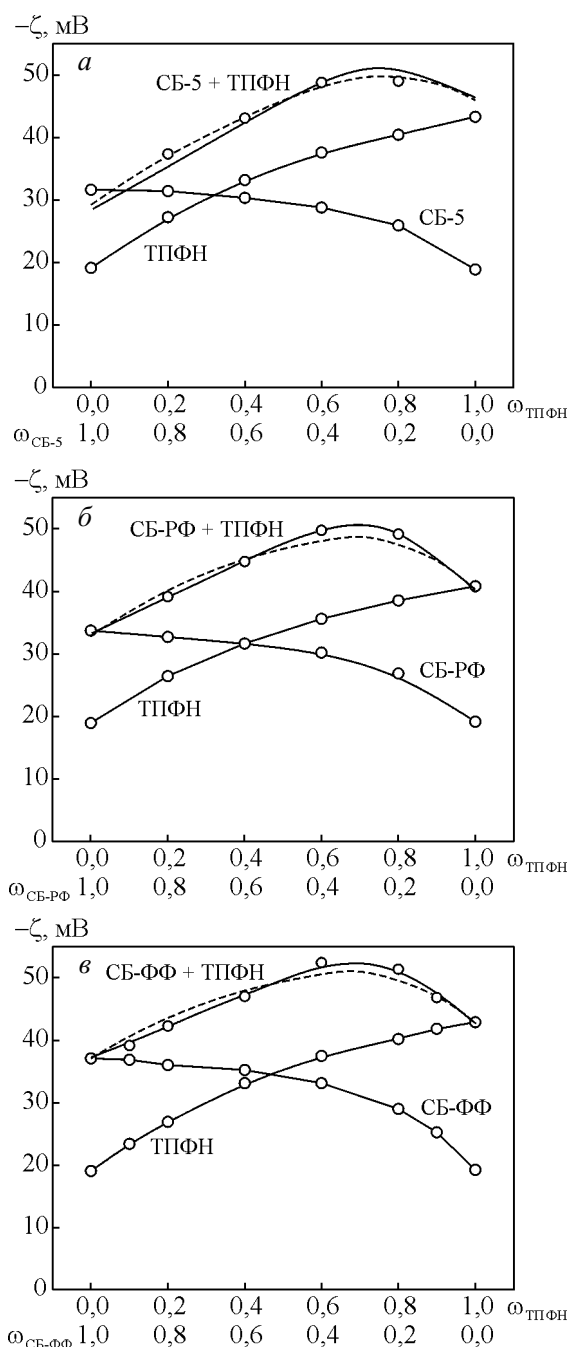


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала суспензий каолина от содержания добавок: а — СБ-5, б — СБ-РФ, в — СБ-ФФ; ТПФН и от массовой доли компонентов в комплексной добавке: а — СБ-5 + ТПФН, б — СБ-РФ + ТПФН, в — СБ-ФФ + ТПФН.

электростатическое отталкивание между частицами, обусловленное в большей степени ТПФН, и действие структурных сил, преимущественно за счет добавки на основе оксифенолфурфурольных олигомеров,

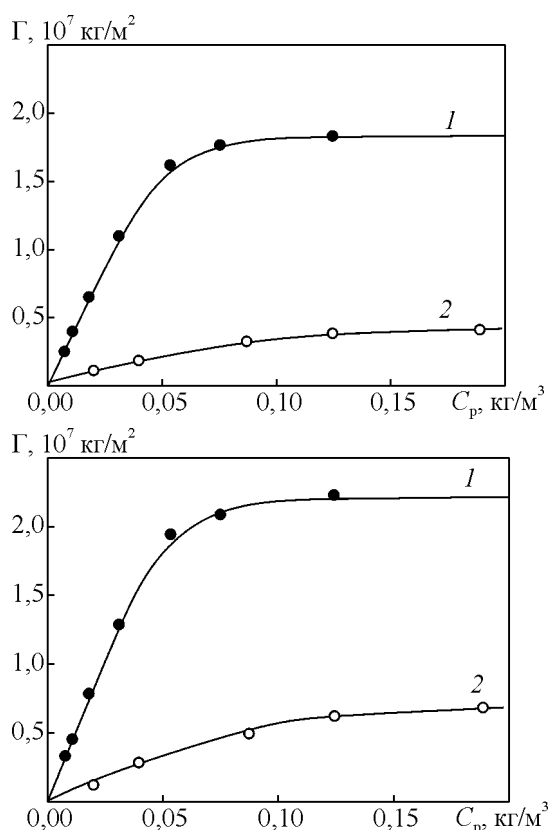


Рис. 5. Изотермы адсорбции СБ-5 (а), СБ-ФФ (б) для суспензии каолина из растворов: 1 – СБ-5; 2 – СБ-5 + ТПФН; б: 1 – СБ-ФФ; 2 – СБ-ФФ + ТПФН. Γ – величина адсорбции; C_p – равновесная концентрация адсорбирующегося вещества в растворе.

имеющих объемные ароматические кольца с хорошо сольватируемыми функциональными группами.

На рис. 3 кривая 4, 5, полученные для суспензий с содержанием комплексных добавок более 0,3–0,4%, показывают, что реологические свойства суспензий приближаются к реологическим свойствам жидкообразных систем, для описания которых применимо уравнение Ньютона. Аналогичные зависимости были получены и для суспензий с комплексными добавками, содержащими СБ-ФФ или СБ-РФ.

Выявлено, что снижение значения τ_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 модифицирующих добавок на основе флороглюцинфурфурольных

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.

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 (ζ -потенциал) поверхности дисперсных частиц. Из рис. 4 видно, что расчетная и экспериментальная кривые практически совпадают. Данный факт говорит об аддитивном влиянии на ζ -потенциал компонентов исследуемых добавок при их совместном введении. При содержании в комплексных модификаторах 20–30 % компонента на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров и 70–80 % ТПФН ζ -потенциал суспензий имеет наибольшее абсолютное значение. Теоретические и экспериментальные кривые удовлетворительно совпадают.

Выявлено, что при оптимальных дозировках модифицирующих комплексных добавок реологический характер течения суспензий изменяется с тиксотропного на ньютоновский, наблюдается наибольшее увеличение абсолютного значения электрокинетического потенциала.

Как видно из рис. 5, изотермы адсорбции имеют типичный характер, соответствующий мономолекулярной адсорбции. При адсорбции из растворов комплексного модификатора, доля СБ-ФФ или СБ-5 в адсорбционном слое составляет 20–25 %. Это соотношение удовлетворительно соответствует соотношению компонентов добавок в растворе, при котором наблюдается наибольшее изменение электрокинетического потенциала и реологических характеристик суспензий. Аналогичные изотермы адсорбции были получены и для модифицирующего комплекса СБ-РФ и ТПФН. Адсорбция данных модифицирующих комплексов из растворов на частицах каолина носит мономолекулярный характер. При совместном введении компонентов наблюдается конкурентная адсорбция.

Выводы

Исследуемые модифицирующие комплексные добавки, содержащие различные оксифенолфурфурольные олигомеры, имеют сходный механизм действия на суспензии каолина. Установлено, что при

определенном соотношении компонентов комплексной добавки наблюдается эффект синергизма — взаимное усиление действия компонентов при совместном введении в суспензии каолина по сравнению с суммарным действием индивидуальных компонентов.

По нашему мнению, в результате адсорбции молекул олигомеров 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 и изменению реологического характера течения суспензии.

Литература

1. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Комплексные разжижающие добавки для керамического шликера. *Стекло и керамика*, 2009, № 8, с. 29 – 30.
2. 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.
3. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. К вопросу о механизме совместного действия компонентов комплексных разжижителей суспензий каолина. *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*, 2010, № 3, с. 115 – 119.
4. Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Овчаренко Ф.Д., Барина Л.С. Энерго- и ресурсосберегающая технология приготовления смесей в производстве керамических изделий с применением щелочных разжижителей. *Обзор. Информации. Серия 5. Керамическая промышленность. Выпуск 1. ВНИИЭСМ*, 1986, 46 с.
5. Евтушенко Е.И., Морев И.Ю., Сыс О.К. Управление свойствами сырья, литейных систем и паст в технологии тонкой керамики. *Строительные материалы*, 2007, № 8, с. 16 – 17.
6. Щербакова Н.Г., Белостоцкая Н.С., Варлахина Т.Б. Новые понизители вязкости фарфоровых шликеров. *Стекло и керамика*, 1986, № 6, с. 19 – 21.
7. Климош Ю.А., Левицкий И.А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов. *Стекло и керамика*, 2004, № 11, с. 19 – 22.
8. Практикум по коллоидной химии. Под ред. И.С. Лаврова. М.: Высшая школа, 1983, 216 с.

Статья поступила в редакцию 15.05.2013 г.

***Слюсарь Оксана Анатольевна** — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат технических наук, доцент, специалист в области химии и технологии новых высокоэффективных модификаторов для строительных материалов. E-mail: o.slusar@mail.ru.*

***Здоренко Наталья Михайловна** — Белгородский инновационно-технологический центр “ТРАНСФЕР” (г. Белгород), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии и технологии новых высокоэффективных модификаторов для строительных материалов. E-mail: zdnatali@yandex.ru.*