

УДК 544.77

МЕХАНОАКТИВАЦІЯ ШУНГИТА В ВОДНИХ РАСТВОРАХ ЕЛЕКТРОЛИТОВ И СПИРТОВ

А.А. Коновал*, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского 42, Киев 03142, Украина*

Изучена эффективность электролитов и спиртов, а также влияние рН среды на процесс диспергирования водных суспензий шунгита. Для исследований были использованы методы ротационной вискозиметрии и рН-метрии. Среди электролитов наиболее эффективным диспергатором оказался NaCl при рН среды несколько выше 8. При диспергировании шунгита в водной среде с добавлением спиртов наилучшие результаты были получены с этанолом. Максимальный эффект диспергирования достигается при совместном использовании электролита и спирта.

ВВЕДЕНИЕ

Противоприварные краски представляют собой суспензию, состоящую из огнеупорного наполнителя, связующего, стабилизатора и специальных добавок, распределенных в дисперсионной среде. При изготовлении чугунных отливок в качестве наполнителя противоприварных красок широко применяется графит, но с увеличением объемов его применения в различных областях промышленности и недостаточной мощностью добывающих производств в последнее время ощущается его дефицит. Поэтому проблема поиска заменителей графита остается актуальной [1].

Выбор шунгитовых пород для противоприварных покрытий обусловлен особенностями структуры и свойств шунгитового углерода, а также высокой дисперсностью силикатных частиц. Шунгитовый углерод – элементарный углерод со специфичной шунгитовой структурой. Основу ее составляет многослойная глобула размером около 10 нм. Такая структура проявляет высокую активность в окислительно-восстановительных реакциях и обладает выраженными сорбционными и каталитическими свойствами. Углерод в породе образует матрицу, в которой распределены высокодисперсные силикаты с размером частиц 0,5 мкм [2, 3], что дает возможность получать дисперсии с высокими тиксотропными свойствами.

Характер взаимодействия между противоприварной краской с содержанием шунгита и

поверхностью отливки обусловлен большой площадью поверхности взаимного контакта углерода и кремнезема шунгита. Таким образом, использование шунгита позволяет восполнить дефицит дорогостоящих графитовых наполнителей при помощи дешевого материала. Одним из первых этапов производства указанных красок является получение дисперсий. Для сокращения временных и энергетических затрат, а также для предотвращения агрегации используются диспергаторы.

Исследования высокодисперсных материалов вызывают интерес в связи с тем, что с ростом дисперсности затрудняется их измельчение и анализ. Затраты на "помол" резко увеличиваются, а начиная с некоторой дисперсности, предельной для каждого материала и способа разрушения частиц, дальнейшее измельчение становится невозможным. На изменение структуры частиц затрачивается значительно бóльшая энергия, чем на обнажение поверхностей в процессе чистого скола. Учет затрат энергии на деформирование поверхностных слоев позволил построить теорию процесса, согласующуюся с экспериментальными данными [4]. Влияние на процесс измельчения оказывают внешняя жидкая среда и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Энергетические затраты на диспергирование снижаются путем адсорбционного понижения прочности твердых частиц вследствие обратимой адсорбции на них ПАВ из жидкой среды (эффект Ребиндера).

* контактный автор himikjus@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был шунгит Зажогинского месторождения, Россия. Суспензии готовили методом механоактивации минерала в дистиллированной воде с добавлением неорганических электролитов и спиртов в фарфоровой планетарной мельнице с рабочим объемом 2 дм³. Основные реологические параметры шунгитовых суспензий: эффективную вязкость η (Па·с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе "Rheotest-2", с помощью измерительной системы S/S₁ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_f = 1,0\text{--}437,4 \text{ с}^{-1}$. Согласно ТУ 5714-007-12862296-01, исследуемый шунгит имел следующий состав (мас.%).

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
57,5	0,21	3,95	2,44	1,11	0,24
Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	C	H ₂ O
0,20	1,50	0,058	1,11	28,6	4,20

Влияние электролитов на процесс диспергирования шунгита. В процессе получения водных суспензий шунгита использовались галогениды и сульфаты лития, натрия, калия, хлориды и сульфаты алюминия и магния, силикат, триполифосфат, карбонат натрия. Учитывая структуру шунгитовой породы [2], акцент при выборе диспергаторов делался на большое содержание оксида кремния.

Эффективными солями при получении дисперсий кварца являются хлорид алюминия и соединения лития [5, 6].

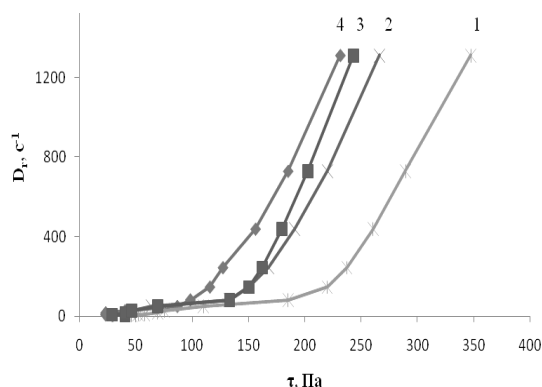
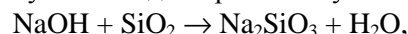


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водных суспензий шунгита с добавлением различных электролитов (3%): 1 – NaCl, 2 – Na₂SiO₃, 3 – NaOH, 4 – AlCl₃

Однако указанные электролиты а также силикат натрия, несмотря на близость химической природы аниона SiO₃²⁻ и оксида кремния, не дали существенных результатов (рис. 1).

По сравнению с AlCl₃ и Na₂SiO₃, несколько лучшие результаты были получены с гидроксидом натрия. Это объясняется, очевидно, тем, что pH раствора до механоактивации значительно больше границы гидролиза силиката натрия 10,9, в результате чего гидроксид натрия взаимодействует с оксидом кремния шунгита



что обуславливает повышение вязкости и напряжения сдвига. Образование силиката натрия подтверждается тем, что после диспергирования pH среды уменьшается до 11,87 и в последующем остается почти неизменным.

Отличительных результатов удалось добиться с хлоридом натрия – при напряжении сдвига 185 Па еще наблюдается ньютоновское течение системы, что свидетельствует о ее стабильности, в отличии от системы с гидроксидом натрия, где суспензия переходит в псевдопластическое состояние уже при напряжении сдвига 134 Па.

Как показали исследования, шунгит обладает избирательной способностью к электролитам. Проведенные эксперименты среди ряда щелочных металлов Li – Na – K и галогенов F – Cl – Br – I свидетельствуют, что наиболее эффективным электролитом оказался NaCl. При добавлении хлорида натрия к готовым "чистым" (без электролита) суспензиям шунгита реологические характеристики практически не менялись. Влияние NaCl на процесс диспергирования шунгита было исследовано также при разных показателях pH среды (рис. 2).

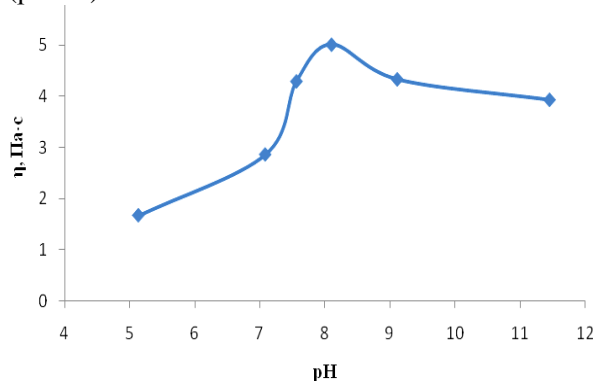


Рис. 2. Влияние pH среды на вязкость водных суспензий шунгита с добавлением хлорида натрия

Для приготовления систем использовались растворы 0,1н HCl для pH 6 и ниже, и 0,1н NaOH – pH выше 8. Поскольку pH суспензии шунгита без электролитов ниже 7 и в породе присутствуют иные соединения, кроме углерода и оксида кремния, система обладает буферными свойствами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что максимально эффективной для диспергирования шунгита является щелочная среда выше 8.

Диспергирование шунгита в водных растворах спиртов. В ходе исследования спирты как ПАВ также дали положительные результаты. Наиболее эффективным диспергатором оказался этиловый спирт (рис. 3).

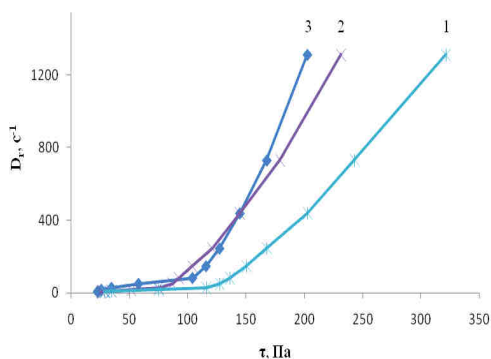
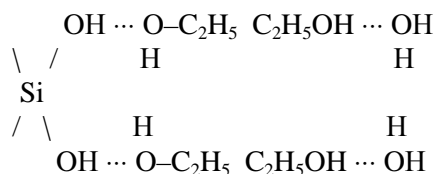


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водных суспензий шунгита с добавлением спиртов (10 мас.%): 1 – этанол, 2 – изопропанол, 3 – метанол

Менее эффективно себя показал изопропанол, еще менее – метиловый спирт. Также проводились эксперименты с такими спиртами, как бутанол, изопропанол, гексанол, деканол, в присутствии этанола из-за малой их растворимости в воде; последние не дали положительных результатов.

Диспергирование с использованием метанола, этанола, изопропанола связано с их полной растворимостью в воде, возникновением водородных связей на поверхности гидратированного оксида кремния и большим, чем у воды, размером молекул.



Более высокомолекулярные спирты (гексанол и деканол), вероятно, адсорбируются на поверхности шунгита, выполняя при этом

роль "пластифицирующего агента", тем самым уменьшая жесткость диспергируемых частиц и понижая диспергирующую способность. В связи с наибольшим диспергирующим эффектом этанола, было также изучено влияние его концентрации в системе (рис. 4).

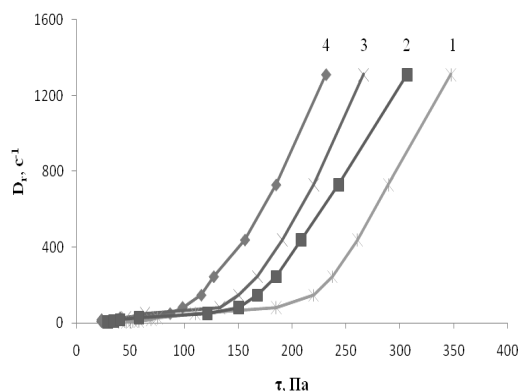


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водных суспензий шунгита с добавлением этанола: 1 – 10 мас. % и 3% NaCl, 2 – 10 мас. %, 3 – 15 мас. %, 4 – 5 мас. %.

Исходя из экспериментальных данных, этанол наиболее эффективен при концентрации 10 мас.%. В тоже время, при концентрации этилового спирта 15% вязкость системы была большей, чем при 5%, что свидетельствует о том, что максимум находится в пределах 10–15 мас.%. Также были проведены эксперименты для систем без диспергаторов с последующим добавлением спирта, аналогичные исследования с NaCl. Их результаты указывают на снижение вязкости таких систем за счет уменьшения поверхностного натяжения воды.

Ввиду различного химического строения и механизмов действия таких диспергаторов, как хлорид натрия и этиловый спирт, они были применены в одной системе. Ньютоновское течение данной суспензии шунгита сохранялось до напряжения сдвига 185 Па (такие же результаты были получены для системы с NaCl). В то же время, при разрушении структуры система обладала большей вязкостью, чем с хлоридом натрия и этанолом в отдельности.

ВЫВОДЫ

Несмотря на то, что шунгит состоит большей частью из оксида кремния, диспергирование его происходит иначе, чем кремнезема.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее эффективным дис-

пергатором для водных суспензий шунгита среди изученных электролитов является NaCl при pH среды несколько выше 8. Добавление NaCl в уже приготовленные дисперсии практически не меняет их вязкость.

Наиболее эффективным диспергатором среди спиртов оказался этанол. В случае добавления этилового спирта в готовые системы наблюдается снижение вязкости.

Максимальный эффект диспергирования достигается при совместном использовании электролита и спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Заверткин А.С.* Противопригарные покрытия для форм и стержней // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии
2. *Мосин О.В.* Шунгит – природный нанотехнологический материал // NanoWeek, 12–18 мая 2008, № 17, [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/shungit-prirodnyi-nanotekhnologicheskii-material>.
3. *Юшкин Н.П.* Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН СССР – 1994. – Т. 337, № 6. – С. 800–803.
4. *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. – Москва: Стройиздат, 1972. – 239 с.
5. *Гийо Р.* Проблема измельчения материалов и ее развитие. – Москва: Стройиздат, 1964. – 112 с.
6. *Айлер Р.К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. – Москва: Стройиздат, 1959. – 288 с.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Механоактивация шунгиту у водних розчинах електролітів і спиртів

О.А. Коновал, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий

*Институт колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського 42, Київ 03142, Україна, himikjus@mail.ru*

Досліджена ефективність електролітів і спиртів, а також вплив рН середовища на процес диспергування водних суспензій шунгиту. Для досліджень були використані методи ротаційної віскозиметрії та рН-метрії. Серед електролітів найбільш ефективним диспергатором виявився NaCl за рН середовища децю вище 8. При диспергуванні шунгиту у присутності спиртів найкращі результати було одержано з етанолом. Найбільш ефективне диспергування досягається за умов одночасного використання електроліту і спирту.

Mechanical Activation of Shungite in Aqueous Solutions of Electrolytes and Alcohols

A.A. Konoval, A.S. Makarov, D.P. Savitskiy

*Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Academician Vernadsky Avenue, Kyiv 03142, Ukraine, himikjus@mail.ru*

The electrolyte and alcohol aqueous suspensions effectiveness for shungite as well as the influence of pH on the dispersion process have been defined with rotational viscometry and the pH-metry methods. The best dispersant among the electrolytes has been found to be NaCl with pH value of solution somewhat above 8. As for alcohols, the best result has been obtained with ethanol aqueous solution. The maximum dispersion effect has been found in case the electrolyte and the alcohol were combined.