

Природа проводимости каолина в условиях гидратации и механохимической активации

К. А. Каздобин^а, Е. Д. Першина^б, В. В. Коханенко^а,
Л. Н. Маслюк^с, А. К. Запольский^д

^аИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

^бТаврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина

^сLaboratoire de Physique des Solides Université Paris Sud,
Plateau de Moulon, Rue Noetzlin – Gif sur Yvette, Orsay, 91400 France

^дЖитомирский национальный агроэкологический университет,
Старый бульвар, 7, г. Житомир, 10008, Украина

Электрохимическими методами оценена роль гидратации и природы проводимости каолина различной степени гидратации и определена его каталитическая активность в реакции генерации H_2O_2 в условиях механохимического воздействия. Показано, что для структуры 1:1 каолина с плотной упаковкой и монослоем воды на поверхности каталитическая активность низка.

Ключевые слова: каолин, гидратация, импеданс, механохимия.

УДК 544.722: 544.6.018.464

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействию частиц минералов, особенно алюмосиликатов, с водой посвящено большое количество работ, в частности об использовании в современных технологиях, например при производстве металлургического глинозема и коагулянтов [1, 2], а также для интенсификации процессов разделения фаз (седиментация, флотация, фильтрация, центрифугирование, коагуляция и др.) [3]. Особенно широко применяются суспензии алюмосиликатных минералов в технологиях водоочистки и обогащения полезных ископаемых [4, 5].

В природе граница раздела фаз минерал/вода является основой процессов самоочищения водоемов [6]. Вода оказывает значительное влияние на формирование заряда поверхности алюмосиликатов, в том числе и каолина.

Проблеме гидратации каолина посвящены работы [7–9]. Теоретически рассмотрена нуклеация льда на поверхности каолина [7]. Показано, что поверхность каолина амфотерна, но ее свойства приближаются к гидрофобным, то есть способна удерживать лишь монослой адсорбированной воды. Спектральные исследования каолина показали [8], что активность поверхностных ОН-групп сильно зависит от их положения и определяется степенью разупорядочивания поверхности. Как следствие, точка нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ для минералов каолина различного происхождения находится в пределах $5 \div 7$ [9]. Это связано с взаимным влиянием силикатных и оксидных слоев каолина [9], обладающих разным зарядом, и активностью относительно ионов водорода.

Такое взаимовлияние, по мнению авторов, приводит к гетерогенному распределению зарядов в присутствии воды: формированию двойного электрического слоя на силикатных центрах с образованием отрицательного заряда поверхности минерала и полной нейтрализации зарядов в оксидном слое [6]. Это формирует протонную проводимость каолина [10] вблизи силикатных центров, а также области рН-устойчивости суспензий минерала и его частичную гидрофобность, связанную с исчезновением заряда на оксидных центрах поверхности [9].

При исследовании электрофизических свойств водных суспензий каолина и бентонита методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) установлено их антибатное поведение [11], характеризующееся увеличением проводимости суспензии бентонита с разбавлением и, наоборот, ее снижением в суспензии каолина, что указывает на различие механизмов гидратации поверхности каолина и бентонита. Действительно, их относят к различным структурным типам: 1:1 – для каолинита и 2:1 – для бентонита [12]. Соответственно каолин имеет плотную упаковку, сформированную чешуйками гексагональной формы, а бентонит – рыхлую пластинчатую структуру, склонную к набуханию в воде и электролитах.

Ранее нами показано [13–16], что при переходе от прокаленного к увлажненному природному бентониту и далее – к его водным суспензиям сопротивление систем падает с 10^6 Ом·см в прокаленном бентоните до $5 \cdot 10^2$ Ом·см в увлажненном и $\approx 10^2$ Ом·см в его водных суспензиях. Бо-

лее того, в присутствии воды существенно изменяются механизмы проводимости суспензионных систем, а при перемешивании суспензий минералов проявляется механохимическая генерация пероксида водорода H_2O_2 на поверхности частиц суспензии. Такой механизм генерации активных окислителей в воде, впервые обнаруженный Домрачевым с сотрудниками [17], подтвержден нами для суспензий бентонитов [12–13]. При перемешивании суспензий удалось достигнуть поверхностной концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М H_2O_2 [16].

Перечисленные выше особенности суспензионных систем сформировали задачу исследования – выяснение роли гидратации и природы проводимости каолина различной степени гидратации и определение его каталитической активности в реакциях генерации H_2O_2 в условиях механохимического воздействия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Проанализированы FTIR-спектры поверхности природного каолина, спектры импеданса прокаленного, обезвоженного и увлажненного (15 об.%) каолина, а также вольтамперограммы суспензии каолина. Использован обогащенный каолин-сырец Глуховецкого месторождения (Украина), ГОСТ 21286-82. Химический состав материала приведен в табл. 1.

Расчетным путем установлено, что исследуемый образец содержит 86% каолина – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Для приготовления растворов и обработки образцов использовали дистиллированную воду (ГОСТ 2874-82). Термическую обработку каолина при температурах 120, 600 и 1000⁰С проводили в печи СНОЛ 7,2/1100, TermoLab (Украина) в течение 4 час.

Спектральный ИК-Фурье анализ осуществляли на спектрометре Perkin-Elmer Inc. – Spectrum BX FTIR Spectrometer serial № 78202 с автоматической регистрацией спектров в среде KBr по стандартной методике. Образцами служили воздушно-сухой (14% H_2O) и содержащий дополнительно 15% воды каолин.

Для электрохимических измерений навески алюмосиликатов загружали в ячейку в воздушно-сухом состоянии, а затем увлажняли на протяжении 2 час дистиллированной водой до получения 15 об.%. Из каолина готовили водные суспензии с содержанием 1% мас. дисперсной фазы. Поддержание стабильности суспензий обеспечивал орбитальный встряхиватель ИКА MS 3 basic (Германия).

Проводимости растворов, образцов материалов и механизмов электродных реакций исследовались на основании анализа спектров электро-

химического импеданса (СЭИ) путем построения эквивалентных схем. Спектры электрохимического импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab – 30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer), в интервале 10^{-3} – 10^6 Гц. Модулем FRA управляли при помощи программы Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.0.

Циклические вольт-амперные характеристики суспензий снимали на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки 10 мВ/с в электрохимической ячейке специальной конструкции (рис. 1), позволяющей регулировать и усреднять скорость потока. Конструкция обеспечила перемешивание электролита со скоростью движения вдоль индикаторной сферы 6 см/с аналогично [16]. Поток такой скорости моделировал проточный водоем. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +1 В относительно стационарного потенциала $E_{ст}$, а затем – в катодную до –0,6 В относительно $E_{ст}$. Воспроизводимость измерений достигалась пятикратным снятием кривых с точностью $\pm 5\%$. Рабочим электродом служил микрорознд для сканирования суспензионных систем в виде Pt-сферы диаметром 1,1 мм на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром электрода сравнения [16].

Все опыты проведены при 20 ± 2^0 С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На ИК-спектрах каолина (рис. 2) наблюдаются полосы в диапазонах, характерных для валентных колебаний гидроксид-аниона (3620 и 3700 см⁻¹). При детальной расшифровке спектра обнаружен небольшой пик с максимумом 1636 см⁻¹, который характерен для колебаний поверхностной воды в комплексе типа М-ОН₂. В соответствии с данными спектрами увеличение количества воды не должно отражаться на исходной структуре минерала, что и доказано экспериментально (см. рис. 2). Тем самым подтверждена слабая фиксация воды поверхностью минерала, что предполагает малые изменения характера переноса заряда и проводимости при избытке воды.

При рассмотрении СЭИ дисперсий каолина на разных стадиях термообработки обнаружено, что в условиях эксперимента измерения воздушно-сухих порошков не дают воспроизводимых результатов, что связано с высоким невоспроизводимым сопротивлением образцов. Это обусловлено усилением спонтанного взаимовлияния силикатных и оксидных слоев минерала с уменьшением количества молекул воды на ме-

Таблица 1. Химический состав исследованного каолина (%)

| П.п.п.* | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | MnO |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| 14 | 46,4 | 34,0 | 0,69 | 0,23 | 0,05 | 1,35 | 1,7 | 0,002 |

*Потери при прокаливании (1000°C).

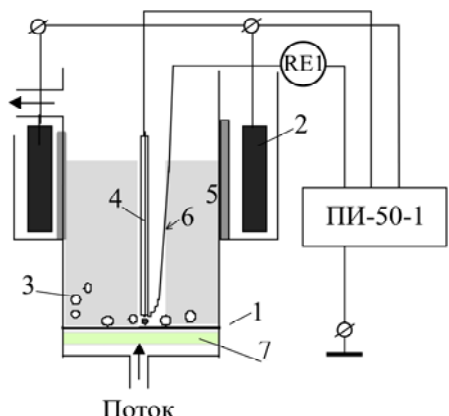


Рис. 1. Ячейка для вольтамперометрических измерений: 1 – пористое основание; 2 – противоэлектроды; 3 – раствор либо суспензия; 4 – измерительный электрод-зонд; 5 – разделительные диафрагмы; 6 – капилляр Лаггина; 7 – предраспределитель потока.

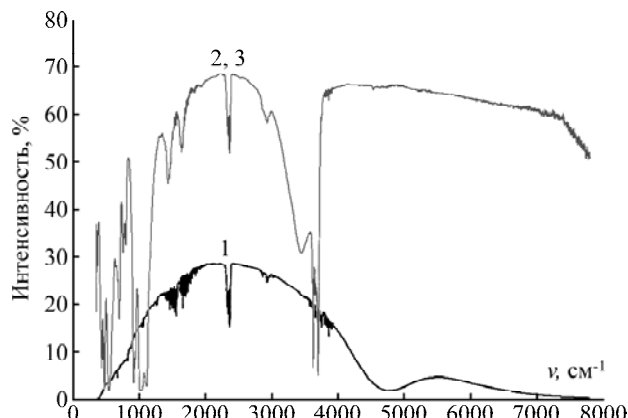


Рис. 2. ИК-Фурье спектры воздушно-сухого (2) и увлажненного (3) каолина, 1 – фон КВг.

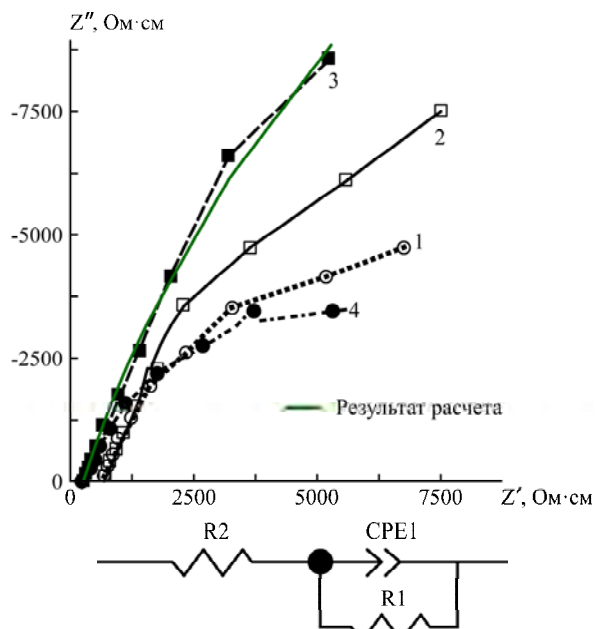


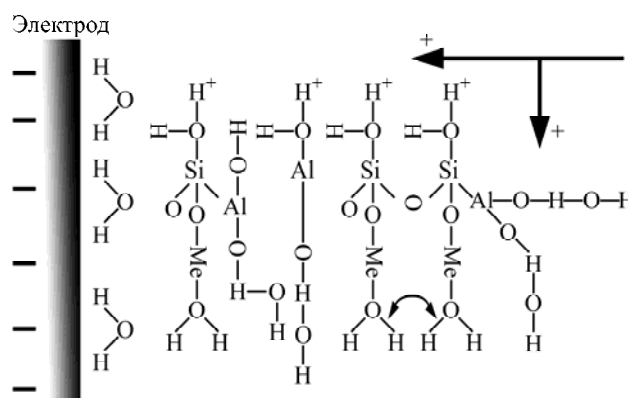
Рис. 3. Спектры импеданса и эквивалентная схема увлажненного каолина (15% H₂O) после термической обработки (°C): 1 – исходный (20); 2 – 120; 3 – 600; 4 – 1000. Справа – строение электрохимической системы увлажненный каолин – вода.

талл-оксидных центрах [10]. Такое поведение образцов продиктовало необходимость измерения спектров импеданса в присутствии незначительного количества воды (рис. 3, табл. 2).

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы проводимости каолина

| Образец увлажненный | R _{sol} | CPE-T | CPE-P | R ₂ |
|---------------------|------------------|---------|--------|----------------|
| Исх. | 617,1 | 0,00051 | 0,7630 | 13926 |
| 120°C | 642 | 0,00044 | 0,7642 | 25977 |
| 600°C | 270,5 | 0,00061 | 0,8014 | 47805 |
| 1000°C | 349 | 0,00063 | 0,8066 | 93950 |

На основании исследований с привлечением рентгенофазового анализа показано [1], что као-



линит при сушке до 120°C не испытывает необратимых превращений, при повторной гидратации сухих образцов гидратация их возобновляется. Однако с повышением температуры сушки до 450–550°C процесс регидратации происходит значительно медленнее. В процессе прокалывания при 1000°C происходит образование муллита 3Al₂O₃ · 2SiO₂, который практически не гидратируется.

Полученные спектры в координатах Найквиста подобны СЭИ индифферентного электролита [14] и указывают на протекание электродных реакций (наклон линии спектра отличен от 90°). При повышении температуры прокалывания, нес-

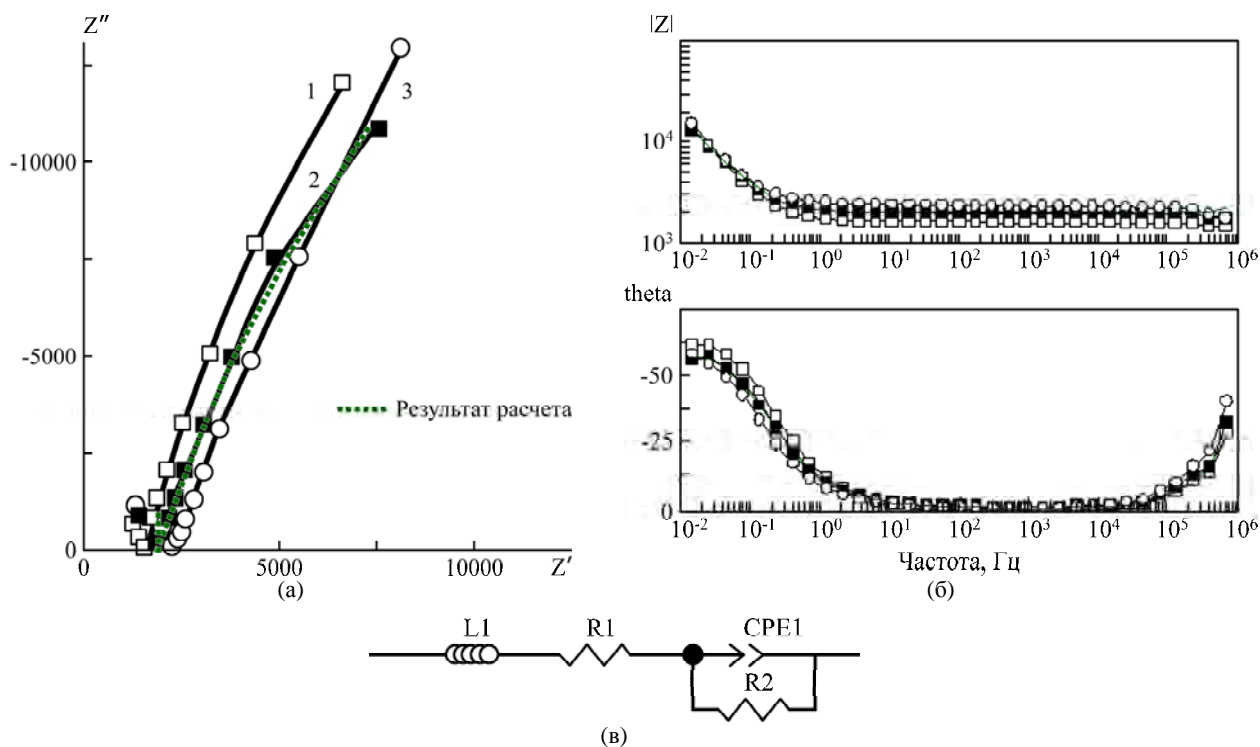
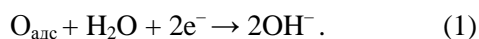


Рис. 4. Спектры импеданса в координатах Найквиста (а), Боде (б) и эквивалентная схема (в) 1% суспензий каолина с температурами обработки, °С: 1 – исходный (20); 2 – 120; 3 – 600.

смотря на изменение химического состава минерала, связанное с потерей воды и изменением структуры [1], изменяется лишь активная составляющая импеданса на границе раздела фаз электрод/раствор.

Наличие льдоподобной структуры воды, координированной около оксидных центров, создает пространственные затруднения в продвижении заряда (см. рис. 3, б) из-за стабилизации симметрии водородных связей. Поэтому увеличение содержания воды в каолине не приводит к существенному изменению электрохимических свойств суспензии относительно безводного образца. При увеличении количества воды в системе повышается сопротивление на границе электрод/раствор (табл. 2), что указывает на блокировку поверхности платинового электрода молекулами воды и кислорода [15] и на наличие электродных реакций, связанных с адсорбцией растворенного кислорода:



Появление гидроксид-иона в приэлектродном слое должно препятствовать движению протона, который является в этом случае основным носителем заряда. Низкие значения элемента постоянной фазы CPE-T позволяют сделать вывод о схеме движения протона, которая будет иметь T-образный характер и формировать активное сопротивление исследуемых образцов. Значения CPE-P, приблизительно равные 0,8, являются подтверждением наличия на электроде плотного

двойного слоя, блокирующего восстановление протона.

Для подтверждения влияния кислорода на электропроводящие свойства каолина проведено исследование его 1 мас.% суспензий. Сравнительный анализ полученных спектров обнаружил как визуальные, так и модельные отличия (рис. 4, табл. 3), которые указывают на появление в системе большого количества долгоживущих парамагнитных частиц (в частности, адсорбированного кислорода). Это позволяет ввести в эквивалентную схему связанный с ним элемент индуктивности [16]. Увеличение активного сопротивления на границе электрод/раствор подтверждает участие воды и кислорода в формировании сложной структуры приэлектродного слоя.

Таблица 3. Параметры эквивалентной схемы проводимости 1% суспензий каолина

| Суспензия | L | R ₁ | CPE-P | CPE-T | R ₂ |
|-----------|-----------|----------------|---------|---------|----------------|
| Исх. | -0,000156 | 1540 | 0,00053 | 0,8240 | 10579 |
| 120°C | -0,000223 | 1913 | 0,00053 | 0,80767 | 74028 |
| 600°C | -0,000307 | 2238 | 0,00051 | 0,79874 | 112330 |

В образцах с полностью удаленной собственной водой (см. табл. 3) это влияние значительно сильнее, чем в водосодержащих образцах. Этот факт подтверждает участие воды в генерации носителей заряда в структуре исследуемых образцов и формировании границы электрод/раствор. Возможно влияние и гидратированных форм ионов железа III, однако их содержание в составе каолина весьма незначительно

(менее 1 мас.%), что не может вызвать наблюдаемое изменение сопротивления на 45%.

Для выяснения возможности электрохимической генерации активных форм кислорода сняты циклические вольтамперограммы (рис. 5) в различных режимах (статическом и динамическом), которые подтвердили катодную генерацию пероксида водорода [17], увеличивающуюся в условиях перемешивания.

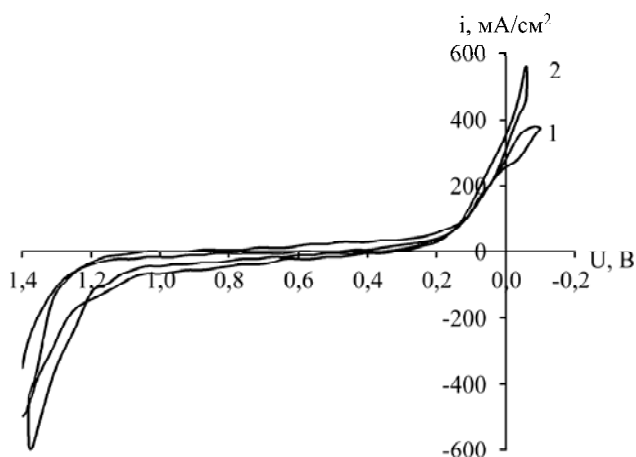
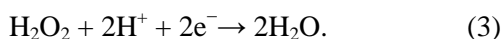


Рис. 5. Вольт-амперные кривые 1% суспензий каолина в дистиллированной воде: 1 – статический режим; 2 – скорость потока 6 см/с.

Концентрацию пероксида водорода определяли из вольт-амперных кривых в области потенциалов реакций:



В эксперименте получены концентрации H_2O_2 для статических условий: $C_{\text{стат}} = 2,48 \cdot 10^{-6}$ М; для условий перемешивания: $C_{\text{дин}} = 3,47 \cdot 10^{-6}$ М, что на порядок ниже, чем для суспензий бентонитов. Материал каолин выступает в большей степени в роли турбулизатора потока, чем в роли каталитически активной поверхности. Здесь проявляются особенности структуры 1:1 каолина с плотной упаковкой и монослоем воды на поверхности. Отсутствие дальнего структурирования электролита обуславливает низкую активность минерала в реакции механохимической генерации H_2O_2 .

Таким образом, появление алюмосиликата, имеющего гидрофобные центры, усиливает неоднородность его поверхности за счет изменения степени и условий переноса заряда с формированием каналов проводимости с участием воды. Гидрофобные центры выполняют роль «регуляторов» движения протона по сетке водородных связей, регламентирующих количество молекул воды, а следовательно, и количество протонов в канале. Низкая проводимость каолина блокирует подвод электронов в зону реакции. Наличие регулируемого движения протонов и

электронов создает условия для катодной генерации «активного» кислорода, в том числе и пероксида водорода. Однако присутствие гидрофобных участков снижает удельный протонный и электронный перенос, что фактически экранирует электродную реакцию от механической активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запольский А.К. *Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья*. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.
2. Ткачев К.В., Запольский А.К., Кисиль Ю.К. *Технология коагулянтов*. Л.: Химия, 1978. 184 с.
3. Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М. *Технология неорганических веществ и минеральных удобрений*. М.: Химия, 1983. 432 с.
4. Запольский А.К., Баран А.А. *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение*. Л.: Химия, 1987. 203 с.
5. Запольский А.К. *Очистка воды коагулированием*. Каменец-Подольский: Медоборы, 2006, 1011 с, 296 с.
6. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.Н. Роль пероксида водорода в природной водной среде. *Успехи химии*. 1991, **60**(11), 2373–2411.
7. Xiao Liang Hu, Michaelides A. Water on the Hydroxylated (001) Surface of Kaolinite: From Monomer Adsorption to a Flat 2D Wetting Layer. *Surf Sci*. 2008, **602**, 960–974.
8. Frost R.L. The Structure of the Kaolinite Minerals – a FT-Raman Study. *Clay Miner*. 1997, **32**, 65–77.
9. Herrington T.M., Clarke A.Q., Watts J.C. The Surface Charge of Kaolin. *Colloid Surfaces*. 1992, **68**, 161–169.
10. Alberti G., Casciola M. *Proton Conductors*. Colom-ban Ph. (Ed.), Cambridge: Cambridge University Press, 1992. P. 238, 253.
11. Kaya A. Electrical Spectroscopy of Kaolin and Bentonite Slurries. *Turk J Engin Environ Sci*. 2001, **25**, 345–354.
12. Бери Л., Мейсон Б., Дитрих Р. *Минералогия*. М.: Мир, 1987. 591 с.
13. Pershina K.D., Karpushin N.A., Kazdobin K.A. Aluminosilicate Conductivity at the Presence of Water. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(4), 339–347.
14. Каздобин К.А., Першина Е.Д. Роль процессов механохимического образования пероксида водорода в экологии водоема. *Укр Хим Журн*. 2012. **78**(6), 103–117.
15. Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Masluk L.N., Kazdobin K.A. Conductivity of Aqueous Suspensions of Aluminosilicates. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(5), 441–445.
16. Kazdobin K.A., Pershina K.D., Kokhanenko E.V., Duma V.Yu. Electrochemical Behavior of Diluted Aqueous Electrolytes Containing Oxygen after Superimposition of Mechanical Effects. *J Water Chemistry and Technology*. 2009, **31**(3), 177–185.

17. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе. *ДАН СССР*. 1993, **329**(2), 186–188.
18. Trasatti S., Kurzweil P. Electrochemical Supercapacitors as Versatile Energy Stores. *Platinum Metals Rev.* 1994, **38**(2), 46–56.
19. Тарасевич М.Р., Андоралов В.М., Богдановская В.А., Новиков Д.В., Капустина Н.А. Катодное восстановление кислорода на PdCo/C катализаторе, синтезированном на основе коммерческого катализатора Pd/C. *Электрохимия*. 2010, **46**(3), 285–290.
20. Стародуб Н.Ф. Пероксид водорода: контроль содержания в водных объектах. *Химия и технология воды*. 2007, **29**(6), 491–505.

Поступила 19.12.12

Summary

The role of kaolin hydration and the nature of its conductivity with varying degrees of hydration is established by application of certain electrochemical methods. Also, its catalytic activity in the generation of H₂O₂ under mechanochemical action is defined. It is shown that for the kaolin close-packed structure 1:1 with a monolayer of water on its surface the catalytic activity is low.

Keywords: kaolin, hydration, impedance, mechanochemistry.