

ЭКСТРАКЦИЯ ВОДЫ ИЗ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

М. В. ДАРБИНЯН и Э. Р. СААКЯН

Вода в перлите находится в полостях и каналах его алюмосиликатного каркаса обладающего большой внутренней поверхностью, связана со структурой, подобно цеолитной, обратно и может быть введена и выведена из структуры без ее разрушения.

Методом экстракции проведена замена воды перлита метиловым и этиловым спиртом. Произведено вспучивание спиртосодержащего перлита и изучена кинетика спиртоотдачи.

Примененные методы определения воды в экстракционных вытяжках: натрий-этилацетатный, при помощи реактива Фишера и при помощи измерения показателя преломления после небольшой методической доработки могут служить методами определения воды в перлите и других породах.

Среди горных пород, используемых в строительстве и промышленности строительных материалов, в последние годы все более широкое применение находит перлит — кислая вулканическая, стекловатая, водосодержащая порода.

Ценные промышленные свойства кислых вулканических стекол, обусловленные комбинацией стекла с водой, естественно, возбудили интерес к тонкому строению основного вещества породы — ее стекловатой фазе, а также к физическому состоянию воды, присутствующей в породе, и к тем связям, которые должны существовать между стеклом и находящейся в нем водой.

Интересные соображения о происхождении воды в вулканических стеклах высказаны Берналом [1]. Он проводит аналогию между кислыми вулканическими стеклами и содержащими воду минералами цеолитовой группы, многие из которых также обладают способностью вспучиваться. К аналогичным выводам о природе воды в перлитах пришла Мануйлова, анализируя изменения показателя преломления перлита в различных условиях [2].

Данными рентгеноструктурных исследований цеолитов подтверждена справедливость предположения об их губчатой и каналовой структуре. В них могут существовать большие полости, в которые внедряются молекулы воды. Выделение воды из этих каналов происходит, таким образом, без какого бы то ни было изменения структуры.

Представление Фриделя [3] о структуре цеолитов как о „губчатом“ каркасе основано на наблюдении, согласно которому не только вода, но также и другие жидкости — спирт, бензол, хлороформы, сероуглерод и даже ртуть — могут быть введены в цеолиты. В большом количестве цеолиты могут адсорбировать также газы. Во время сорбции цеолиты остаются однородными и только их оптические свойства, главным образом показатели преломления, изменяются в зависимости от концентрации введенного в них вещества.

Замещение воды в цеолитах другими инграднентами проводили также и другие исследователи [4].

Предполагается [5], что „остаточная“ вода перлитов заключает в себе слабо связанную, молекулярную воду (молекулы H_2O) и прочно связанную конституционную, входящую в структуру перлита в виде гидроксильных групп OH .

Молекулярная, слабо связанная „остаточной“ воды представляет собой, вероятнее всего, „цеолитную“ воду, так как из всех видов слабо связанной воды цеолитная вода связана наиболее прочно, и поэтому при предварительном обжиге должна удаляться в последнюю очередь. Выделение же конституционной воды возможно только при разрушении кристаллической решетки — алюмосиликатного каркаса, что требует высокой температуры и должно сопровождаться плавлением перлита.

Мануйлова [5] считает, что вода в перлите в основном является молекулярной. Количество гидроксильных групп не превышает 0,1%. Предполагается, что на поверхности алюмосиликатного каркаса перлита располагаются группы OH^- , в центральной части полостей и каналов — ассоциированные молекулы, связанные с гидроксильными группами водородной связью. Сила такой связи зависит от расстояния между H_2O и OH^- ; поэтому центральные молекулы H_2O , наиболее удаленные от поверхности каркаса, связаны наименее прочно.

Таким образом, исследователями проводится аналогия между вулканическими стеклами и водосодержащими цеолитами, обосновывается их губчатая и каналовая структура, делается предположение о характере содержащейся в них воды. В литературе приводятся данные о замещении воды цеолитов органическими жидкостями и, в частности, спиртами. С перлитом такие эксперименты не проводились.

Настоящая работа выполнена с целью определения возможности замещения воды перлита спиртами.

Экспериментальная часть

Замещение воды перлита спиртами производилось с помощью экстракции. Применялись предварительно обезвоженные этиловый и метиловый спирты.

Объектом исследования служил арагацкий перлит светлосерого цвета с размером фракций 0,6—1,2 мм и менее 0,075 мм и содержанием п.п.п.—3,74%.

Навеска перлита суспендировалась в сухом метаноле или этаноле в колбе с притертой пробкой емкостью 250 мл. Соотношение перлит : спирт составляло 5:3, 1:1, 1:2, 1:3.

Приготовленная смесь в одной серии опытов оставлялась стоять без перемешивания, в другой — перемешивалась на механическом встряхивателе в течение 1, 2, 3, 7 и 10 часов. Затем в части раствора, взятой пипеткой, определялось количество воды, перешедшей в экстрагирующую жидкость с применением следующих физических и химических методов определения воды в спиртах: 1. определение показателя преломления; 2. газометрическое определение ацетилена, выделяющегося при реакции воды с карбидом кальция [6]; 3. натрий-этилацетатный метод определения малых количеств воды в спиртах [7]; 4. титрование реактивом Фишера [8].

В другой серии опытов смесь оставлялась при комнатной температуре и периодическом взбалтывании в течение 1, 4, 8, 96, 156 часов,

а затем определялось количество воды титрованием реактивом Фишера. В этом случае оставленные растворы через определенное время от перехода новых порций воды из породы в раствор желтели и потому снова титровались. Повторные титрования продолжались до тех пор, пока краснобурый оттенок не исчезал, что свидетельствовало о конце замещения.

Для сопоставления и контроля вода определялась также в исходных спиртах, а также специально приготовленных спиртовых растворах известной концентрации.

Результаты испытаний приведены в таблице. Так как количества воды, выделенной из обеих взятых фракций перлита, одинаковы, разграничения по фракциям не дается.

Анализ результатов по определению воды в спиртовых вытяжках показывает, что данные, полученные при различных методах, довольно близки. Исключение составляет метод определения карбидом кальция. Определение реактивом Фишера, натрий-этилацетатным методом и измерением показателя преломления можно считать одинаково точными. Первый более заманчив в смысле удобства и быстроты определения.

Можно считать, что при экстракции с непрерывным встряхиванием полное замещение воды спиртом наступает через 10 часов. При отсутствии встряхивания полное замещение происходит гораздо позже (156 часов). Возможно, это медленное действие объясняется трудностью замещения молекул воды более крупными молекулами метанола и этанола.

Из таблицы видно, что максимальное количество выделенной при экстракции воды составляет 3,50—3,60%. На данном этапе работы нельзя с достоверностью сказать, вся ли вода перлита замещается спиртом. Возможно, что происходит замещение только слабо связанной молекулярной воды, которая, подобно цеолитной, может быть выведена из породы без изменения структуры. Так как вода—одно из веществ, обладающих наиболее сильным поглощением в инфракрасной области спектра, то выяснение типа замещенной воды в дальнейшем будет исследовано при помощи инфракрасной спектроскопии.

Примененные методы определения воды в экстракционных вытяжках: натрий-этилацетатный, при помощи реактива Фишера и при помощи измерения показателя преломления после небольшой методической доработки могут служить методами определения воды в перлите и других породах, так как потери при прокаливании перлита состоят из воды и летучих газов (N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 и др.), и потому не отражают количества воды в породе.

Некоторые свойства перлита, подвергнутого экстракции. Перлит после экстракции испытывался на вспучиваемость и определялся его насыпной объемный вес.

Спиртосодержащий перлит хорошо вспучивается и имеет объемный вес, одинаковый с обычным вспученным перлитом.

Таблица

Содержание воды в зависимости от времени экстракции, способа экстрагирования и соотношения перлит:спирт (определение различными методами)

Образец	Соотношение перлит-этиловый спирт	Время экстракции, часы	Метод определения				Примечания
			реактивом Фишера	натрий-этил-ацетатным методом	карбидом кальция	измерением показателя преломления	
Перлит воздушно-сухой	5:3	1	—	2,97	—	—	Экстракция при непрерывном встряхивании
		7	—	3,59	0,88	—	
		10	—	3,56	—	—	
	1:1	1	2,58	2,37	—	2,50	
		7	3,45	3,38	0,74	3,40	
		10	—	3,38	—	—	
	1:3	1	2,11	—	—	—	
	1:2	0	1,87 (1,87)*	—	—	—	
		1	2,20 (2,11)*	2,175	0,85	2,20	
		3	3,30 (3,17)*	2,34	—	3,30	
		7	3,57	—	—	3,60	
		10	3,59 (3,44)*	3,5	—	—	
		0	(1,87)*	—	—	—	
		1	(2,54)*	—	—	—	
1:2	4	(2,54)*	—	—	—		
	48	(3,12)*	—	—	—		
	96	(3,51)*	—	—	—		
	156	(3,59)*	—	—	—		
	0	(1,87)*	—	—	—		
Перлит, высушенный при 105°C**	1:2	1	(2,02)*	—	—	Экстракция без встряхивания	
		48	(2,70)*	—	—		
		108	(3,06)*	—	—	После 108 ч. раствор больше не желтеет	
Этиловый спирт, исходный							
	99,5%		—	0,437	0,466	—	
	97,5		—	2,49	2,499	—	
95,67		—	4,15	4,75	—		

* В скобках приведены данные по экстракции в метиловом спирте.

** Количество гигроскопической влаги составляет 0,15%.

На рисунке показаны кривые потерь при прокаливании водосодержащего и спиртосодержащего перлита. При нагревании до 200° они совпадают. В интервале 200—600° наблюдается разрыв, причем кривая водосодержащего перлита проходит гораздо круче. После 600° кривые сближаются и проходят параллельно. Подобный разрыв

показывает, что эффект удаления спирта, по сравнению с водой, сдвинут в область более высоких температур.

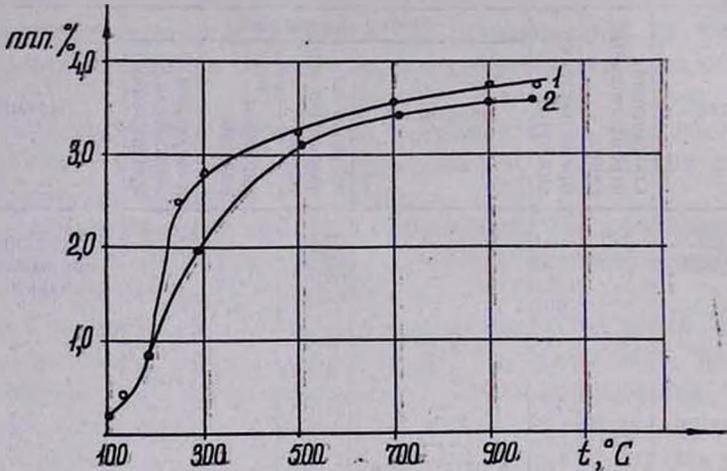


Рис. 1. Кривые потерь при прокаливании 1 — водосодержащего перлита; 2 — спиртосодержащего перлита.

Показатель светопреломления водосодержащего перлита ниже показателя светопреломления спиртосодержащего, но установить какую-либо закономерность в зависимости от содержания введенного спирта не удалось из-за малой чувствительности рефрактометра.

Научно-исследовательский институт
каменя и силикатов

Поступило 14 IV 1966

ՋՐԻ ԷԿՍՏՐԱԿՑՈՒՄ ԶՈՒՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀՐԱՔԵԱՅԻՆ ԹՅՈՒՆ ԱՊԱԿԵՆԵՐԻՑ

Մ. Վ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և է. Ռ. ՍԱԶԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Շինարարության և շինանյութերի արդյունաբերության մեջ օգտագործվող լեռնային ապարների թվում վերջին ժամանակներս լայն կիրառություն է գտնում պեռլիտը՝ ջուր պարունակող ապակենման հրաբխային թթու ապարը:

Հրաբխային թթու ապակիների արդյունաբերական արժեքավոր հատկությունները, որոնք պայմանավորված են ապակու և ջրի համակցումով, բնականաբար, հետաքրքրություն են առաջացնում աղարի հիմնական նյութի՝ ապակյա ֆազի նուրբ կառուցվածքի, ապարում եղած ջրի ֆիզիկական վիճակի և ջրի ու ապակու միջև եղած կապերի նկատմամբ:

Պեռլիտի դեհիդրատացման և վերահիդրատացման ռեակցիայի ընթացքը ցույց է տալիս, որ ջուրը չի կարող հանդիսանալ նրա կառուցվածքի էական

Մասը Ուստի ներկա աշխատանքում պեռլիտի ջրի քիմիական բնույթի որոշման նպատակով կատարել ենք ջրի փոխարինում էթիլալին և մեթիլալին սպիրտներով և ուսումնասիրել ջրալին պեռլիտի անցումը օրգանական աղիկալ պարունակող պեռլիտին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Д. Берналл, Усп. хим., 25, 656 (1955).
2. Н. С. Мануйлова, М. М. Столовицкая, С. И. Вебер, О влиянии структуры и текстуры перлитовых пород на их всучиваемость. Сборник трудов РОСНИИМС, № 25, 1962.
3. G. Friedel, Bull. Soc. Franc. de mineralogie, 19, 14, 96 (1896).
4. F. Rinne, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage-Band, 2, 28 (1897); O. Welgel, E. Steinhof, Z. Kristallographie, 61, 125 (1925).
5. Н. С. Мануйлова, Микроструктура природных перлитов и ее изменение в процессе всучивания. Сборник РОСНИИМС, № 19, 1961.
6. W. Boller, Chem.-Ztg., 50, 537 (1926).
7. E. L. Smith, J. Chem. Soc., 1284 (1927). E. S. Gyngell, M. A. Phillips, E. L. Smith, Ind. Chemist, 21, 526 (1945).
8. K. Fischer, Angew. Chem., 48, 394 (1935).