

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+546.284

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРЕМНЕГИДРАТОВ—ПРОДУКТОВ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТОВI. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
КРЕМНЕГИДРАТА И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В  
СОДОВОМ РАСТВОРЕ

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургической институт  
Поступило 10 XII 1969

Выщелачиванием сложных силикатов, плавленых базальтов и гранулированных шлаков медных переделов получены кремнегидраты. Изучено их поведение в 5%-ном растворе соды. Исследованы их плотность, показатель светопреломления и другие свойства. Показано, что выщелачиванием силикатных соединений получают кремнегидраты большой чистоты. До 83% кремнегидрат не растворяется в 5%-ном содовом растворе и представляет собой скрытокристаллическое вещество, около 8,4%—растворим. Некоторые из этих кремнегидратов в течение времени, в результате старения, изменяются и приобретают квазикристаллическую структуру наподобие опалов, маршалитов и других природных кремнегидратов.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Кремнегидраты—продукты выщелачивания базальтов и шлаков медеплавильных переделов, в зависимости от условий их получения и химико-минералогического состава исходного материала бывают разные: скелетообразные, губчатые, порошковидные, гелеобразные и т. д. [1, 2, 3].

При медленном выщелачивании кускового ереванского базальта (типичный базальт) соляной кислотой или разбавленными растворами других кислот удалось получить кремнегидраты с порами, соответствующими размерам пор, занятым извлекаемыми катионами. При этом вода так быстро занимает места извлекаемых катионов и связывается освобожденными связями кремнезема, что существующий кремнеземистый скелет не разрушается [1, 2].

Кремнегидраты, полученные в других условиях и не подвергнутые особой обработке, находятся в другом состоянии и имеют другую структуру. Некоторые из этих кремнегидратов в течение времени в результате старения изменяются и приобретают квазикристаллическую структуру наподобие опалов, маршалитов и других природных кремнегидратов.

Настоящая работа посвящена исследованию химико-минералогического состояния кремнегидратов, полученных выщелачиванием базальтов и шлаков и имеющих химический состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов, %

Наименование материала	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	(Na, K) <sub>2</sub> O
Халаджский (щелочной базальт)	45,50	1,17	16,32	9,88	—	12,86	9,98	3,50
Греванский (менее щелочной базальт)	51,20	1,12	18,32	1,88	6,26	10,12	6,25	4,48
Шлак АМХК* (более щелочное силикатное соединение)	40,04	1,00	10,08	3,07	32,56	8,26	2,75	1,77

\* АМХК — Алавердский меднохимический комбинат.

При выщелачивании соблюдались следующие оптимальные условия, разработанные нами [1, 2, 3]. Размер зерен 0,5 мм, температура выщелачивания 80—85°, время выщелачивания или продолжительность обработки 30 минут за каждый цикл, концентрация раствора кислоты 50 г/л HNO<sub>3</sub>; всего проводилось до десяти циклов опытов. По окончании каждого цикла выщелачивания остаток отделялся от раствора фильтрованием, промывался дистиллированной водой и подвергался дальнейшему выщелачиванию при тех же условиях.

Химический состав кремнегидратов, полученных десятикратным выщелачиванием плавленых базальтов и шлаков медеплавильных заводов, приведен в таблице 2.

Как показывают приведенные в таблице данные, выщелачиванием базальтов и шлаков удается почти полностью извлечь катионную часть кремнеземистого скелета силиката и получить весьма чистый 99,2—99,5%-ный сухой кремнезем, содержащий не более 0,5—0,7% примесей: окислов алюминия, железа и кальция.

Для характеристики полученных кремнегидратов брали 20 г кремнегидрата следующего состава: SiO<sub>2</sub>—81,86, шпп + H<sub>2</sub>O—17,60% и неоднократно обрабатывали в 100 мл 5%-ного раствора карбоната натрия при 85—90° в течение 30 минут. После декантации и двукратной промывки осадка 25—30 мл дистиллированной воды цикл обработки повторяли десять раз. В полученных растворах определяли взвешенные, осажденные в виде геля и растворенные части кремнегидратов разделением и разложением осадков смесью фтористоводородной и серной кислот.

Результаты обработки кремнегидрата 5% ным раствором карбоната натрия приведены в таблице 3 и на рисунке.

Таким образом, из 16,37 г кремнегидрата около 83,0% представляет собой нерастворимую часть, 5,43% — суспензии в растворе, 8,4% — растворимую часть и 3,3% — гель.

№ образца	Х и м и ч е с к и й с о с т а в									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	ппп
<b>Из плавных базальтов</b>										
13	82,80	0,15	0,29	0,11	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	9,86	5,90
73	82,40	0,20	0,33	0,10	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	10,60	6,10
182	82,40	0,50	н. о.	сл.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,30	6,20
10	64,92	0,35	н. о.	0,22	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	28,13	6,13
183	80,35	0,22	н. о.	0,13	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	12,80	7,00
41—19	79,60	0,18	н. о.	0,25	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	13,70	6,45
184	81,42	0,10	н. о.	сл.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,50	6,90
25	99,28	0,20	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	—	—
41—6	81,58	0,29	сл.	0,09	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	11,53	6,55
41—17	82,52	0,20	0,20	0,05	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	10,56	6,35

## Из шлаков

11	77,24	0,20	0,16	0,14	—	—	—	—	—	22,30
12	79,92	0,12	0,12	0,11	—	—	—	—	—	17,25
14	80,78	—	1,40	0,15	—	0,14	—	—	—	17,32
15	81,92	—	0,92	0,18	—	0,14	—	—	—	16,65
16	81,86	—	0,12	0,14	—	—	—	—	—	17,60

Поскольку растворимость кремнезема в щелочной среде при  $N=9$  (в условиях, близких к нашим) равна 0,6—0,7 г/л SiO<sub>2</sub> [4], можно принять, что часть кремнезема перешла в раствор в результате промывки (при промывании было использовано до 2—3 л воды). Следовательно, можно заключить, что лишь незначительная часть полученного кремнезема представляет собой аморфное вещество; его основная часть имеет скрытокристаллическую структуру или, как ее можно назвать, комбинированную аморфнокристаллическую.

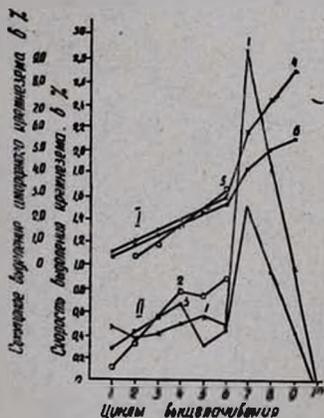


Рис. Распределение аморфного кремнезема по стадиям выщелачивания кремнезема содовым раствором. I—изменение суммарного количества аморфного кремнезема; II—изменение скорости выделения аморфного кремнезема. Кр. 1 и 4—растворенный кремнезем; 2 и 5—гель, осевший из раствора; 3 и 6—оставшаяся в растворе суспензия.

Для подтверждения указанных выводов нами определены также плотности и показатели светопреломления этих же кремнегидратов. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 3

Распределение кремнезема по стадиям выщелачивания, г

№ раствора	Суспензия в растворе	Осаждение в виде геля	Переходящий в раствор или аморфный	Не растворенный в 5%-ном растворе
I	0,05	—	0,074	—
II	0,07	0,057	0,059	—
III	0,08	0,095	0,066	—
IV	0,11	0,130	0,082	—
V	0,05	0,118	0,092	—
VI	0,07	0,143	0,072	—
VII	0,25	—	0,470	—
VIII	0,12	—	0,300	—
IX	0,09	—	0,160	—
Итого в % от исходного состава	0,89	0,543	1,375	13,56
	5,43	3,3	8,4	82,83

Таблица 4

Показатели преломления и степень изотропности кремнегидратов

№ образца	Характеристика образцов	Изотропность	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатели светопреломления
13	Получен при выщелачивании шлака медеплавильных переделов	Слабозотропный	2,35	1,457—1,453 $N_g - N_p = 0,004$
73	Получен при выщелачивании ереванского плавленного типичного базальта	Изотропный	1,86	1,414—1,430 $N_g - N_p = 0,004$
182	Мелкий, очень мягкий порошок (SiO <sub>2</sub> ), полученный при выщелачивании более основного базальта	Анизотропный	1,86	1,436—1,447
183	То же, крупнозернистый		1,86	1,457—1,458
184	То же, с последующей доработкой азотной и соляной кислотами		1,86	1,458—1,459
10	То же, очищенный		1,93	1,435—1,453
41—6	Получен из халаджского плавленного базальта		2,14	1,450—1,560
25	Термообработанный до 1000° кремнегидрат		2,21	1,469—1,471
40—6	Термообработанный более 60 часов при 1000° кремнегидрат		2,18	1,439—1,494

Сравнивая эти данные с данными Секриста [5] и Байердорфера [6] для кремнегидратов, полученных разными физическими способами: путем анодного распыления охлажденного расплава или термическим разложением кремнеорганических соединений, а также нейтронной бомбардировкой некоторых силикатных соединений, замечаем, что в зависимо-

сти от химико-минералогического состава исходного материала и условий выщелачивания получают различные кремнегидраты с различными свойствами, соответствующими первоначальному структурному состоянию исходного силикатного соединения, используемого для выщелачивания. Отсюда вытекает, что изменением исходного материала и условий выщелачивания возможно получить кремнегидраты с заданными физико-химическими свойствами и расширить область их применения.

## ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՄԲ ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ՑԻՋԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I. ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏԻ ՔԻՄԻԱ-ՄԻՆԵՐԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԱԶՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ՎԱՐՔԸ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԿԱՐՔՈՆԱՏԻ ԼՈՒՑՈՒԹՅՈՒՄ

Ա. Վ. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բարդ սիլիկատների, հալած բազալտների և պղնձի արդյունաբերության խարամների վերամշակմամբ ստացված են սիլիկահիդրատներ: Ուսումնասիրված են նրանց լուծելիությունը նատրիումի կարբոնատի 5%-ոց լուծույթում: Որոշված են լուսաբեկման ցուցիչները և խտությունները: Յույց է տրված, որ տարբեր ելանյութերից տարբեր վերամշակման պայմաններում ստացվում են զանազան հատկություններով սիլիկահիդրատներ:

Վերջինների հիմնական մասը, մոտավորապես 83%-ը, չի լուծվում սոդայի 5%-անոց լուծույթում՝ կեղծ բյուրեղական նյութ է, 8—10%-ը լուծույթում հանդես է գալիս որպես կախույթ և դոնդող մնացած աննշան մասը, ոչ ավելի 10%-ից, լուծվում է:

Ուսումնասիրված մյուս հատկությունները ևս համապատասխանաբար փոփոխվում են:

Արված է եղրակացություն, որ նման հատկությունների ուսումնասիրմամբ հնարավոր է կատարել սիլիկահիդրատների դասակարգում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, Авт. свид., класс 12/3803 № 105340, 1957.
2. А. В. Абрамян, Науч. тр. НИГМИ, вып. V, 1966, стр. 197.
3. А. В. Абрамян, Стекло и керамика, № 7, 12, (1963).
4. G. W. Alexander, W. H. Heston, R. K. Iller, J. Phys. Chem., 58, 453 (1954).
5. D. K. Secrist, J. D. Mackenzi, Am. Cer. Soc., 48, 9, 487 (1965); Экспресс информация стекло—керамика—огнеупоры, № 2, 1966.
6. P. Bayerdorffer, Glass—Email—Keram, 13, 1 (1962).