

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+546.284+620.17

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ КРЕМНЕГИДРАТОВ—ПРОДУКТОВ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТОВ

II. ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗЕЙ И ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
КРЕМНЕГИДРАТОВ

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 12 II 1969

Изучены гидратация, регидратация и поглотительные свойства кремнегидратов. Исследованием ИК спектров и термограмм показаны состав и связь воды в них и дана некоторая интерпретация о структуре воды в кремнегидратах, полученных выщелачиванием силикатных соединений.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Одним из наиболее важных свойств, определяющих область применения кремнегидратов в промышленности, является их способность поглощать газы и пары жидкостей, зависящая от поверхностного состояния кремнегидрата и обуславливающаяся его активностью.

Ранее нами были изучены поглотительные свойства кремнегидратов в отношении паров бензола и воды [1].

В настоящей работе приведены результаты изучения адсорбционных свойств и спектр-граммы кремнегидратов, полученных выщелачиванием горных пород, прошедших различные термические обработки.

На основе полученных результатов приведены интерпретации по структуре и связи воды этих кремнегидратов.

В дополнение к указанным исследованиям на рисунке 1 приводятся кривые адсорбции паров азота (при—183°) для двух образцов кремнегидрата, полученных из ереванского плавленого базальта, выщелоченного 10%-ным раствором серной кислоты при 75°. Для указанных образцов сорбционные процессы завершаются в интервале относительных давлений 0,4 мм рт. ст. и относятся к сорбционным свойствам Ленгмюрского типа, соответствующим однородным мелкопористым структурам. Ход этих кривых в некоторой степени соответствует адсорбционным свойствам паров бензола на кремнегидратах (рис. 2), полученных из плавленых халаджских базальтов, и типичным изотермам сорбции паров бензола для силикагелей [2].

Как уже было показано [1, 3], после сушки ( $100\text{--}110^\circ$ ) кремнегидраты содержат почти постоянное количество воды ( $17\text{--}18\%$ ). При дальнейшем их нагревании как пластинчатая (полученная из ереванского стеклобазальта), так и зернистая (полученная из халаджского базальта и шлаков медных плавков) разновидности отдают воду почти в одинаковом количестве: при  $300\text{--}400^\circ$  в этих кремнегидратах остается еще  $8\text{--}6\%$  воды, тогда как в естественных кремнегидратах (опалах и маршаллитах) количество ее не превышает  $4\text{--}3\%$ .

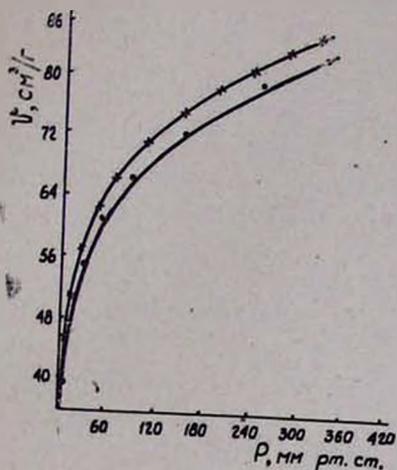


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота кремнегидратом 73 при  $-183^\circ$ .

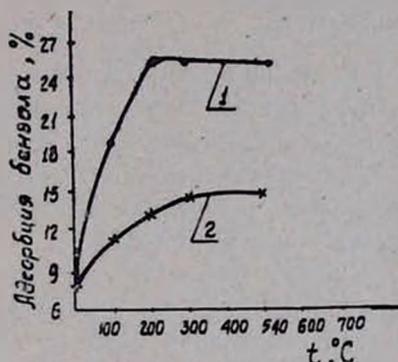


Рис. 2. Адсорбция бензола кремнегидратом в зависимости от температуры его дегидратации: 1 — необожженный; 2 — обожженный кремнегидрат.

Известно, что адсорбционные свойства кремнегидратов зависят от их структуры, которая меняется в зависимости от их термической обработки. Для выяснения влияния последней на адсорбционные свойства кремнегидратов некоторые образцы (25 и 40—6) подвергали термической обработке: образцы нагревали со скоростью  $4\text{--}6$  град/мин до определенной температуры с выдержкой 30 минут, затем охлаждали с той же скоростью и снова нагревали до более высокой температуры. После каждого цикла нагрева, выдержки и охлаждения определяли убыль в весе. Затем более 2 месяцев образцы хранили в эксикаторе над водой и определяли количество поглощенной воды.

Результаты сорбции паров воды кремнегидратами в процентах приведены в таблице.

Как показывают данные таблицы, кремнегидрат, полученный выщелачиванием базальтов, не теряет своих поглощительных свойств даже после обжига при  $800\text{--}900^\circ$ . Продолжительное хранение такого кремнегидрата в эксикаторе над водой показало, что поглощительная способность его увеличивается, по сравнению с высушенным на воздухе кремнегидратом.

Результаты дегидратации и регистратии кремнегидрата

А	Т е м п е р а т у р а, °С							
	100	200	300	400	500	600	700	800
Вес образца после дегидратации, г	47,40	47,00	46,70	46,20	46,07	45,44	45,03	44,83
Б	начальный вес	В р е м я, с у т к и						
		2	4	15	45	105		
Вес образца после регидратации, г	44,45	48,55	53,90	55,70	57,65	62,27		

Согласно вышеуказанным данным, вода в кремнегидратах находится в различном виде (адсорбированном, цеолитовом, капиллярно-конденсированном и химически связанном).

Для изучения состояния воды и вида ее связей с  $—Si—O$  нами определялось количество структурной воды ( $Si—OH$ ) и изучались ИК спектры кремнегидратов.

Определение количества структурной воды проводилось по потере веса при прокаливании навески в течение 2 часов при  $1150—1250^{\circ}$ . Перед прокаливанием образцы освобождались от адсорбционной воды, для чего они высушивались в течение 2 часов при  $180—200^{\circ}$ . Количество гидроксильных групп рассчитывалось, как обычно, по формуле:

$$\alpha_{OH} = 2M,$$

где  $\alpha_{OH}$  — количество гидроксильных групп, мг/г;

$M$  — количество воды, выделявшейся при прокаливании, мг/г

Для исследуемых кремнегидратов количество структурной воды колеблется от 60 до 130 мг/г в зависимости от вида обработки исходного силикатного материала. Концентрация гидроокислов на единицу поверхности будет  $7,5 \text{ МК моль/м}^2$  для мелкопористой разновидности кремнегидрата образца 182,  $6,0 \text{ МК моль/м}^2$  для крупнопористой разновидности. Эти данные близки к приведенным в работах Журавлева и Киселева [4], Стобера [5], Жданова [6], Айлера [7].

Исследование ИК спектров поглощения кремнегидратов проводилось в интервале частот  $400—4000 \text{ см}^{-1}$ . При  $400—1600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3а) эталоном служила пленка полистирола с носителем твердой фазы вазелиновым маслом, записи проводились в диапазоне призм хлористого натрия, а в интервале  $2000—4000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3б) — фтористого лития.

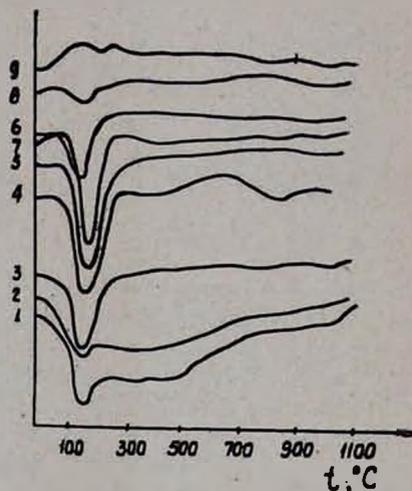
Анализ спектров поглощения кремнегидратов, полученных нами, проводился на основе сравнения их со спектрами различных разновидностей кварца и кремнезема [8—10] и некоторых алюмосиликатов [11—13]. Показано значительное сходство между полосами поглощения различных разновидностей кремнезема и кремнегидратов—продуктов выщелачивания силикатов.



Степень поглощения при частоте  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , соответствующая замещению  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , вызванному колебанием связи  $\text{Al}\text{--}\text{O}$ , несколько различна для разных кремнегидратов и зависит от содержания глинозема.

В спектрах поглощения кремнегидратов, адсорбировавших молекулы воды с различными структурно-гидроксильными группами  $\text{OH}$  (рис. 36), замечаются следующие основные полосы:  $2500\text{--}2800$ ,  $3200\text{--}3450$  и  $3800\text{--}4250\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебанием группы  $\text{OH}$  адсорбированных молекул воды и различны для групп обожженных и необожженных образцов. Полоса поглощения  $3200\text{--}3450\text{ см}^{-1}$  отвечает частотам колебаний молекул воды в жидкой и капиллярно-конденсированной фазе и группы  $\text{OH}$  адсорбированных молекул воды, удерживаемой на поверхности благодаря наличию водородных связей [14]. Полоса поглощения  $3800\text{--}4250\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями образующихся в результате разложения молекул воды и присоединением их к ненасыщенным валентным связям атомов кислорода и кремния [14].

Рис. 4. Термограммы кремнегидратов: 1 — обр. 182; 2 — промышленный обр. (для хроматографии); 3 — обр. 73; 4 — обр. 10 5 —  $\text{SiO}_2$  из шлака; 6 — обр. 41 — 6; 7 — кремнегидрат неочищенный; 8 — обр. 40 — 6; 9 — обр.  $\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$ .



Изученные кремнегидраты по поглощению света группируются следующим образом. Образцы  $\text{SiO}_2$ , полученные из ереванского кускового базальта, и очищенные  $\text{SiO}_2$ , полученные из халаджского базальта, сходны между собой. Обожженные группируются отдельно. Образец 182 несколько сходен с образцом  $\text{SiO}_2$ , полученным из шлаков.

Сравнивая спектры поглощения различных модификаций кремнезема (литературные данные) с полученными выщелачиванием горных пород, заметим, что они имеют одинаковые пики поглощения при частотах  $960\text{--}1155\text{ см}^{-1}$ . Для кварца, стимовита, коэзита, расплавленного  $\text{SiO}_2$  и тридимита при  $650\text{--}700\text{ см}^{-1}$  спектры поглощения несколько более выражены, а для кристобалита и кремнегидратов, полученных выщелачиванием горных пород, наоборот, слабо выражены. Для естественных модификаций кремнезема в области частот  $1000\text{--}$

1100 см<sup>-1</sup> поглощение уменьшается, а для кремнегидратов увеличивается.

К подобному заключению приходим и при анализе результатов термографического исследования кремнегидратов, приведенных на рисунке 4. •

Проба 40—6, подвергнутая альтернативной термической обработке, показывает два термоэффекта: при 75—250 и 1050—1075°. Первый отвечает выделению воды, имеющей цеолитовый характер, а второй экзотермический эффект при 1075°—выделению ОН-группы.

Пробы 10 и 73 показывают три термоэффекта: при 75—250° соответствует выделению адсорбционной воды, при 1070°—переходу в новую модификацию; проба 73 при 600° и 10 при 650—800° соответствуют, по нашему мнению, концу выделения связанной воды.

Проба 41—6 показывает эндотермический эффект лишь при 75—250°. Термограммы образца 182 и промышленного кремнегидрата имеют почти одинаковые кривые. У этих образцов убыль воды начинается при 75 и заканчивается при 225—250° (адсорбированная вода), затем до 500° идет процесс удаления цеолитовой воды. Выше этой температуры начинается выделение структурной воды, т. е. протекает процесс разложения ортокремниевой кислоты.

Термограмма кремнегидрата, полученного из шлака, но имеющего некоторые примеси (состав кремнегидрата в %: SiO<sub>2</sub>—84,76; TiO<sub>2</sub>—0,12; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,07; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,46; (K,Na)<sub>2</sub>O—0,50 и ппп+H<sub>2</sub>O—12,30), также имеет один эндотермический эффект, соответствующий выделению адсорбированной воды. Выделение остаточной воды продолжается до 1050°.

## ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՄԲ ԱՏԱՑՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ՅԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

### II. ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ԿԱԳԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԵՎ ԿԱՆՈՂԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

#### Ա. Վ. ԱՐԲԱԶԱՄՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են բազալտների և պղնձի արդյունաբերության խարամների թթվային վերամշակմամբ ստացված սիլիկահիդրատների ջրազրկման, ջրակլանման, ինչպես և ընդհանուր կլանման ունակությունները:

Ինֆրակարմիր ճառագայթների ուսումնասիրությամբ և ջերմագրաֆիական անալիզի միջոցով ցույց է տրված ջրակլանման և ջրային մոլեկուլների կապակցման բնույթը:

Ստացված արդյունքների հիման վրա արված են համապատասխան եզրահանգումներ սիլիկահիդրատների կառուցվածքի բնույթի մասին, այն կապակցելով ելանյութի կառուցվածքին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, В. Г. Арамян, Тр. НИГМИ, т. VI, 257 (1967).
2. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, Москва, 1958.
3. А. В. Абрамян, Тр. НИГМИ, вып. III, 101 (1962).
4. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 39, 453 (1965).
5. W. Stöber, Koll. J., 45, 17 (1956).
6. С. П. Жданов, Е. В. Королюди, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 629, 1959.
7. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1959.
8. R. Milkey, Am. Miner., 45, 9, 990 (1960).
9. L. C. Garrison, C. M. Schwartz, Science, 138, 35 (1962).
10. M. Nassacuria, Bull. Soc. chim. Belge, 62, 428 (1935).
11. В. А. Колесова, Оптика и спектроскопия, 6, 38 (1959).
12. С. П. Жданов, В. И. Лигин, Т. И. Титова, Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Матер. II Всесоюзн. совещ. по цеолитам, Изд. «Наука», Москва—Ленинград, 1965, стр. 53).
13. В. А. Колесова, ЖЭТФ, 26, вып. I, 124 (1954).
14. И. Н. Плаксин, В. И. Солнышкин, Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах, Изд. «Наука», Москва, 1966.