

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ШИХТЫ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. С. МОВСИСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 14 II 1989

Проведено ИК спектроскопическое исследование пяти видов химически активированных шихт состава листового стекла, полученных различными технологиями с применением различных шихтообразующих компонентов. С целью исследования влияния плотности на физико-химические свойства шихта обрабатывалась под давлением 20—60 кбар при температуре 25 и 400°.

Показано, что в отличие от исходных в обработанных образцах происходит переход аморфной модификации диоксида кремния в кристаллическую—коэзит и  $\alpha$ -кварц, а также образование Са—Mg—алюмосиликатов.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Известно, что активность шихты зависит от многих факторов: способа её подготовки, применяемых материалов, условий их ввода в состав шихты, плотности шихты и т. п.

Целью работы являются исследование способов и условий подготовки шихты, её плотности и влияния различных шихтообразующих компонентов на активность и свойства шихты, а также выявление физико-химическими методами исследований структурных и других изменений, приводящих к повышению активности шихты и улучшению её варочных свойств.

Для исследования использованы химически активированные шихты состава листового стекла с содержанием (масс. %) :72,5 SiO<sub>2</sub>; 1,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,6 СаО; 4,0 MgO; 14,8 Na<sub>2</sub>O, приготовленные разными способами, с применением различных шихтообразующих компонентов, а именно:

1. щелочно-силикатный раствор, природный кварцевый песок, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, СаСО<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>;

2. щелочно-силикатный раствор, аморфный SiO<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Са(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, СаСО<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

3. щелочно-силикатный раствор, аморфный SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, СаСО<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>;

4. щелочно-силикатный раствор, доломит, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

5. щелочно-силикатный раствор, доломит, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Шихты 1, 2 и 3 получены непосредственным перемешиванием компонентов в двухвалковом вакуум-смесителе. Шихта 4 получена по технологии [1], шихта 5—по технологии [2].

С целью исследования влияния плотности шихты на её физико-химические свойства она обрабатывалась под давлением 20, 40 и 60 кбар при температуре 25 и 400°.

В настоящей работе приводятся результаты ИК спектроскопического исследования образцов вышеуказанных шихт.

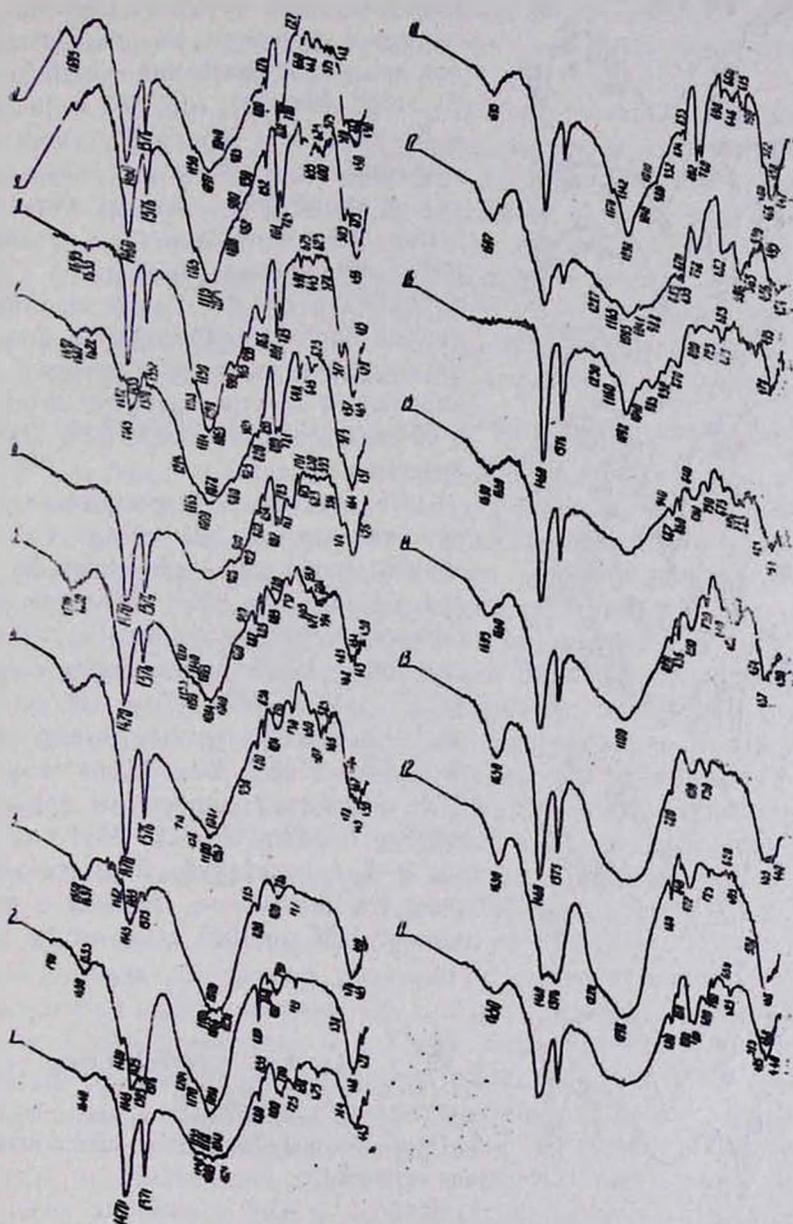


Рис. 1. ИК спектры поглощений шихт: кр. 1—5 — шихты, обработанные под давлением  $P=20$  кбар и температуре 25°; кр. 6—10 —  $P=20$  кбар, 400°; кр. 11—15 —  $P=40$  кбар, 25°; кр. 16—18 —  $P=40$  кбар, 400°.

Съемка ИК спектров проводилась на спектрофотометре марки «Spesord 75-IR» в диапазоне волновых чисел в интервале 400—2200  $\text{см}^{-1}$ . Идентификация спектрограмм проводилась согласно [3—5].

На рис. 1 и 2 приведены спектрограммы как исходных, так и обработанных образцов при различных давлениях и температуре. Для сравнения приведены ИК спектры исходных образцов (кр. 26—30). Как видно из рис. 2, спектрограммы обработанных шихт резко отличаются от исходных. Спектрограммы исходных образцов слагаются в основном из полос поглощения валентных колебаний связей Si—O—Si (1040, 874, 731, 615, 585 и 455  $\text{см}^{-1}$ ) и Si—O (865 и 505  $\text{см}^{-1}$ ), относящихся к различным аморфным гидросиликатам и аморфному диоксиду кремния, а также малоинтенсивных и размытых полос поглощения карбонатов (1430—1473, 880 и 852  $\text{см}^{-1}$ ). ИК спектры исходных образцов указывают в основном на аморфное состояние химически активной шихты, несмотря на то, что в её состав введено более 30% кристаллических веществ.

ИК спектры 1—5 принадлежат шихтам, полученным по способам 1—5 и обработанным под давлением 20 кбар при температуре 25°. Они в основном характеризуются полосами поглощений исходных компонентов шихты:  $\alpha$ -кварца (1085, дублет 780—800 и 514  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1; кремнекислородных связей аморфного SiO<sub>2</sub> (1085, 804—780  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 2—5; колебаний карбонатов кальция и магния (1482—1429, 880—804  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1—5 и колебаний SO<sub>4</sub>-тетраэдра в сульфате алюминия (полоса в интервале от 1155 до 1025  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1 и 3.

Рис. 2. ИК спектры поглощений шихт: кр. 1)—23 —  $P = 60$  кбар, 25°; кр. 24, 25 —  $P = 60$  кбар 400; кр. 26—30 — исходные образцы. Крестики на спектрограммах показывают полосу поглощения вазелина.

Однако следует отметить, что в зависимости от используемых компонентов на спектрограммах шихт 1—3 (кр. 1—3), полученных по одинаковой технологии, отмечены следующие изменения: если на ИК спектре I (шихта с кварцевым песком) полосы поглощения отдельных компонентов выражены четко и интенсивно, то на спектрограммах

шихт 2 и 3 (шихты с аморфным  $\text{SiO}_2$ , кр. 2 и 3) полосы поглощения отдельных компонентов малоинтенсивны и незначительны. По-видимому, в среде аморфного диоксида кремния шихтообразующие компоненты адсорбируются на его поверхности и в дальнейшем переходят в каркас с образованием силикатов, поэтому на ИК спектрах 2 и 3 наряду с полосами поглощения отдельных компонентов фиксируются малоинтенсивные полосы связи в алюмосиликатах (476, 468 и 428  $\text{см}^{-1}$ ) в малом количестве.

На ИК спектрах 4 и 5 (в технологии приготовления шихт применяется карбонизация щелочно-силикатного раствора) имеются полосы поглощения (1067, 1040, 960, 940 и 938  $\text{см}^{-1}$ ), относящиеся к валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в силикате кальция и более сложных силикатов—окените ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Но полосы 1067 и 1040  $\text{см}^{-1}$  на кр. 4 малоинтенсивны и несколько смещены в сторону полосы поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  (1100—1084  $\text{см}^{-1}$ ). Предполагается, что способ приготовления шихты (в данном случае карбонизация силикатного раствора) способствует тому, что осажденный из силикатного раствора аморфный  $\text{SiO}_2$ , содержащий  $-\text{Si}-\text{ONa}$  группировки, вступает во взаимодействие с кальцийсодержащими компонентами шихты с образованием силиката кальция. Следует отметить, что полосы поглощения доломита выражены также нечетко (880, 856 и 730  $\text{см}^{-1}$ ), что, по-видимому, связано с воздействием на него сильного аниона  $\text{SiO}_4$ , меняющего привычную конфигурацию доломита.

ИК спектры 6—10 принадлежат шихтам, полученным по способам 1—5 и обработанным под давлением 20 кбар при температуре 400°. Как показывают спектры во всех шихтах, независимо от способа приготовления и применяемых шихтообразующих компонентов происходит кристаллизация аморфного диоксида кремния. На указанных ИК спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения  $\alpha$ -кварца (1165, дублет 802—780 и 468  $\text{см}^{-1}$ ). Процессу кристаллизации аморфного диоксида кремния в  $\alpha$ -кварц способствует, очевидно, не только давление и повышенная температура, но и другие компоненты шихты. Кроме полос поглощений  $\alpha$ -кварца, на указанных ИК спектрах имеются полосы поглощения различных алюмосиликатных соединений, в которые входят катионы Ca и Mg (1216, 1168, 1165, 965, 935 и 905  $\text{см}^{-1}$ ). Но на спектрах 6 и 7 ещё просматриваются малоинтенсивные полосы свободных карбонатов (882, 880, 866 и 855  $\text{см}^{-1}$ ), а на спектрах 7, 8, 10 присутствует незначительная полоса поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  (1098, 1090 и 468  $\text{см}^{-1}$ ). На ИК спектре 9 (шихта 4), в отличие от предыдущих спектров, полностью отсутствуют полосы поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  и свободных карбонатов. Полоса поглощения 852  $\text{см}^{-1}$  соответствует карбонату, находящемуся под влиянием соседнего с ним силикатного аниона. При этом образуется связь

O  
||

типа  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ . По-видимому, кальций отдает свой заряд углероду и кремнию, а кислород из карбонатного аниона для достижения кальция удлиняет свою связь, за счет чего происходит

смещение полосы поглощения от 880 до 852  $\text{см}^{-1}$ . При этом, по-видимому, образуется Са—Mg—карбонат-силикатное соединение типа Са—Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>.

ИК спектры 11—15 принадлежат шихтам 1—5, обработанным под давлением 40 кбар при температуре 25°. При сравнении их со спектрами 1—5 видны некоторые отличия: на кр. 11 и 13 отсутствуют полосы поглощений от 1155 до 1025  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний SO<sub>4</sub> тетраэдра в сульфате алюминия, а на кр. 12, 14 и 15—полосы от 1100 до 1084  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие аморфному SiO<sub>2</sub>. Но на указанных ИК спектрах появляются полосы поглощения связи Al—O в алюмосиликатных соединениях (730, 650, 620, 485 и 468  $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, повышение давления приводит к интенсификации процесса стеклообразования даже при комнатной температуре, независимо от способа подготовки шихты.

ИК спектры 16—18 принадлежат шихтам 3—5, обработанным под давлением 40 кбар при температуре 400°. На кр. 16 и 17 имеются интенсивные и четкие полосы поглощения связи Si—O<sub>ме</sub>, характерные для Са—Mg—алюмосиликатов (798, 723, 683, 680 и 675  $\text{см}^{-1}$ ) и кристаллического диоксида кремния в виде коэсита (1227, 1160, 596, 563 и 530  $\text{см}^{-1}$ ). На ИК спектре 18 обнаруживается полоса поглощения  $\alpha$ -кварца (1040, дублет 802—780, 698 и 466  $\text{см}^{-1}$ ), а также связанного карбоната (853  $\text{см}^{-1}$ ) и различных алюмосиликатов (660, 646, 615 и 447  $\text{см}^{-1}$ ). Из вышеизложенного следует, что при одновременном повышении давления и температуры в шихтах образуются кристаллические модификации диоксида кремния и сложные алюмосиликаты.

ИК спектры 19—23 принадлежат шихтам 1—5, обработанным под давлением 60 кбар при температуре 25°. На кривых наряду с полосами поглощения связи Al—O в кристаллических алюмосиликатах (область 600—750  $\text{см}^{-1}$ ) имеются, хотя и малоинтенсивные, полосы свободных карбонатов (880 и 860  $\text{см}^{-1}$ ), связи Al—O в сульфате алюминия (485 и 480  $\text{см}^{-1}$ ) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (650 и 625  $\text{см}^{-1}$ ), т. е. в шихте еще остаются отдельные компоненты в свободном состоянии в незначительном количестве.

ИК спектры 24 и 25 принадлежат шихтам 1 и 2, обработанным под давлением 60 кбар при температуре 400°. На спектрограммах четко выражены полосы поглощения связей Si—O—Si и Si—O, принадлежащие Са—Mg—алюмосиликатам (728, 727, 698, 600, 495, 472 и 450  $\text{см}^{-1}$ ), полосы поглощения  $\alpha$ -кварца (1168, дублет 801—782 и 428  $\text{см}^{-1}$ ) и коэсита (1075, 683 и 568  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы изолированных компонентов в шихте отсутствуют. Очевидно, при повышении давления и температуры протекает как процесс силикатообразования, так и перегруппировка связи Si—O—Si с образованием  $\alpha$ -кварца и коэсита. Термографическое исследование показало, что такие шихты до 1000° полностью переходят в стеклофазу.

Таким образом, ИК спектроскопическим методом исследования показано, что химически активированные шихты, полученные разными способами и с применением различных шихтообразующих компонен-

тов, отличаются в исходных образцах тем, что они в основном аморфны, хотя в их состав вводится более 30% кристаллических веществ. Обработка под давлением 20—60 кбар и при температуре 25, 400° приводит к переходу аморфной модификации диоксида кремния в кристаллическую. Показано, что с увеличением давления в шихте образуются  $\alpha$ -кварц и коэсит, а также сложные Ca—Mg—алюмосиликаты.

## ՔԻՄԻԱՊԵՍ ԱՎՏԻՎԱՑՎԱԾ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

### 1. ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻ ՍԳԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Բերված է տարբեր տեխնոլոգիաներով բովախառնուրդ առաջացնող տարբեր նյութերի կիրառմամբ թերթավոր ապակու կազմով 5 տիպի քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդների ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունը: Խտության ազդեցությունը նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների վրա հետազոտության նպատակով բովախառնուրդը մշակվել է 20—60 կրար ճնշման տակ 25 և 400° շերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն հիմնականում ամորֆ ելակետային նմուշների, մշակված նմուշներում տեղի են ունենում սիլիցիումի երկօքսիդի ամորֆ մոդիֆիկացիայի անցում բյուրեղականի՝ կոէսիտ և  $\alpha$ -կվարց, ինչպես նաև Ca—Mg—ալյումոսիլիկատների առաջացում:

## STUDY OF CHEMICALLY ACTIVATED BATCH BY PHYSICO-CHEMICAL METHODS

### 1. THE BATCH STUDY BY IR SPECTRUM ANALYSIS METHOD

M. S. MOVSISSIAN and A. Ts. GUEVORGIAN

IR Spectroscopic analysis of 5 samples of chemically activated batches of sheet glass composition prepared by adding various batch-forming components has been carried out.

In order to study the influence of density of the batch on its physical and chemical properties the latter was treated under 20—60 kbar pressure at 25° and 400°.

It has been shown that unlike the initial sample in the processed one the transition of amorphous modification of silica into coesite,  $\alpha$ -quartz as well as Ca- and Mg-aluminosilicates takes place.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С., Қиракосян Р. М., Қараханян С. С., Панкова Н. А., Левитин Л. С. — Бюлл. изобр., 1984, № 45.
2. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Қиракосян Р. М. — Бюлл. изобр., 1986, № 33.
3. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов. М., Наука, 1967, 190 с.
4. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 127 с.
5. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Наука, 1966, 151 с.