

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ ЖИДКОГО СТЕКЛА
УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С. С. АЙРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 2003

Рассмотрено получение поликремневой кислоты нейтрализацией жидкого стекла с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ 50% раствором уксусной кислоты. Изучена зависимость ее стабильности от различных факторов. Поликремневые кислоты, полученные нейтрализацией жидких стекол различными кислотами и кислыми солями, нестабильны и подвержены быстрому гелированию. Основным фактором, влияющим на стабильность поликремневых кислот, является ее концентрация по диоксиду кремния, с увеличением которой стабильность резко понижается.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Водные растворы поликремневой кислоты (ПКК), как правило, нестабильны, поскольку даже при низких концентрациях она продолжает полимеризоваться [1-4].

ПКК получают различными способами [1, 2, 5-7]: взаимодействием силиката щелочного металла с кислотами и кислыми солями; гидролизом четыреххлористого кремния; омылением эфиров кремневой кислоты; окислением силана (SiH_4); пропусканием водного раствора силиката натрия через колонку с катионитом в H^+ -форме.

По отношению к ПКК иногда используется выражение «активный кремнезем». Согласно Рулю [1], активный кремнезем — это любой кремнезем в молекулярном или коллоидном водном растворе, находящийся в таком состоянии полимеризации, когда при разбавлении раствором гидроксида натрия до pH 12 и концентрации примерно 0,02 масс. % по SiO_2 при 30°C его полная деполимеризация до мономерной формы происходит не более чем за 100 мин. Из вышеуказанных методов получения ПКК наиболее часто применяют методы нейтрализации, а также ионообменной конверсии жидкого стекла (ЖС).

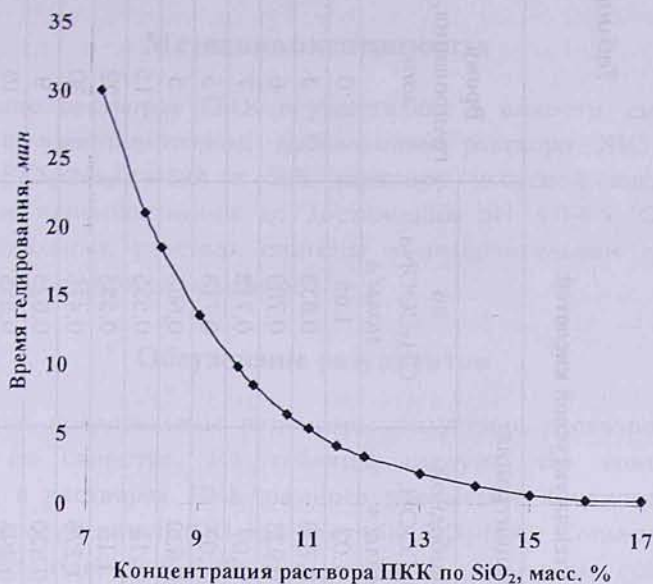


Рис. Устойчивость ПКК в зависимости от концентрации по SiO₂ (масс. %).

Растворы ПКК с содержанием SiO₂ вплоть до 12 масс. % получают добавлением раствора силиката натрия с соотношением SiO₂/Na₂O = 3,25 в энергично перемешиваемый раствор серной кислоты, температура которого поддерживается в интервале 0-5°C. Добавление силиката натрия прекращают, когда pH достигает 1,7. Более разбавленные системы (до 6 масс. % по SiO₂) приготавливают смешиванием силиката натрия и кислоты при pH 1,5-2,0 [1].

В другом варианте получения растворов ПКК, содержащих до 15-20 масс. % по SiO₂, слабый раствор силиката натрия смешивают с серной кислотой при 0-10°C. К полученной смеси добавляют этанол для разведения раствора и придания ему стабильности (при этом также резко падает растворимость сульфата натрия). Полученный раствор центрифугируют или фильтруют с целью удаления соли из раствора. Затем полученный алкозоль пропускают через катионит и анионит для деминерализации. Спирт удаляют дробной перегонкой [1].

Активный кремнезем используют для получения стабилизированных силиказолой [1, 5, 7-9], придания жесткости кремнеземным пористым материалам и приготовления различных связующих [1], получения силикагелей [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение стабильности поликремневой кислоты, полученной из жидкого стекла нейтрализацией раствором уксусной кислоты. ПКК, полученная таким способом, может быть использована для армирования структуры силикагелей, полученных из силиказолой.

Гелирование ПКК, полученной нейтрализацией жидкого стекла уксусной кислотой

Исходная смесь в пересчете на 100 мл жидкого стекла		Концентрация			Время гелирования, мин
вода, мл	50% раствор CH_3COOH , мл	общий объем, мл	по SiO_2 , %	по свободной CH_3COOH , моль/л	по CH_3COONa , моль/л
0	66,7	166,7	15,0	1,02	1,65
33,3	66,7	200	12,5	0,708	0,833
33,3	83,3	216,7	11,54	0,923	0,769
33,3	100	233,7	10,72	1,07	0,713
33,3	100	233,7	10	1,07	0,713
50	100	250	10	0,933	0,685
50	150	300	8,33	1,15	0,555
50	150	300	8,33	1,15	0,555
50	200	350	7,14	1,226	0,476
66,7	100	266,7	9,37	0,820	0,625
75	125	300	8,33	0,898	0,555
100	100	300	8,33	0,648	0,555
100	133	333	7,5	0,871	0,5
					30

Методика эксперимента

Получение растворов ПКК осуществляли в емкости, снабженной мешалкой с электромотором, добавлением раствора ЖС (с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,0$) к 50% раствору уксусной кислоты при интенсивном перемешивании до достижения pH 4,0-4,5. Образовавшиеся в локальных участках системы в незначительном количестве осадки гидрогеля отфильтровывали.

Обсуждение результатов

В таблице представлены параметры получения растворов ПКК и некоторые ее свойства. Из таблицы следует, что концентрация электролита в растворах ПКК намного превышает критическую концентрацию коагуляции (ККК) для системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Согласно Айлеру [1], она составляет 0,25-0,30 моль-экв/л. В щелочной среде такая система гелировала бы мгновенно. С увеличением конечной концентрации SiO_2 в системе время гелирования уменьшается, что более наглядно видно на рисунке. С увеличением количества свободной уксусной кислоты наблюдается увеличение продолжительности гелирования, однако данный фактор не становится решающим для увеличения устойчивости ПКК.

На рисунке представлена зависимость продолжительности процесса гелирования ПКК от содержания SiO_2 в системе. Как видно из рисунка, устойчивость в наибольшей степени зависит от содержания SiO_2 в растворе ПКК. Остальные факторы (pH, количество уксусной кислоты, первичное разбавление жидкого стекла) не влияют в такой степени на устойчивость растворов ПКК.

Таким образом, мы приходим к выводу, что с помощью уксусной кислоты могут быть получены растворы ПКК с содержанием до 10-12 масс. % по SiO_2 , которые устойчивы в течение 15-20 мин. Такая ПКК может быть использована для армирования структуры силикагелей, полученных из силиказолей. Устойчивость полученных растворов ПКК зависит, в основном, от конечной концентрации ПКК по SiO_2 , с увеличением которой уменьшается время гелирования системы. При этом действие других факторов на устойчивость растворов ПКК незначительно.

**ՔԱՅԱՍԱԹԹՎՈՎ ՀԵՂՈՒԿ ԱՊԱԿՈՒ ՉԵԶՈՔԱՅՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ
ՍՏԱՅՎԱԾ ՊՈԼԻՍԻԼԻԿԱԹԹՎԻ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Քննարկվել է քաղախաթթվի 50% լուծույթով $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,0$ հարաբերությամբ հեղուկ ապակու չեզոքացման միջոցով պոլիսիլիկաթթվի ստացումը: Ուսումնասիրվել է դրա կայունության կախումը տարբեր գործոններից: Տարբեր թթուներով և թթու աղերով հեղուկ ապակիների չեզոքացման միջոցով ստացված պոլիսիլիկաթթուները անկայուն են և ենթակա են արագ ժելազոյացման: Պոլիսիլիկաթթուների կայունության վրա ազդող հիմնական գործոնը սիլիցիումի դիօքսիդի նկատմամբ դրա կոնցենտրացիան է, որի մեծացման հետ մեկտեղ կայունությունը խիստ նվազում է:

**STABILITY OF THE SOLUTIONS OF POLYSILICON ACIDS OBTAINED BY
NEUTRALIZATION OF LIQUID GLASS BY ACETIC ACID**

S. S. HAYRAPETYAN

Obtaining of polysilicon acid by neutralization of the liquid glass with $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ ratio by 50% acetic acid has been considered. Dependence of its stability on different factors has been studied. Polysilicon acids obtained by neutralization of liquid glasses by different acids and acidic salts are unstable and subjected rapid gelling. The main factor influencing on stability of polysilicic acids is its concentration by silicon dioxide and stability sharply decreases with increasing of it.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч.2, 1147 с.
- [2] Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, Наукова думка, 1982, 216 с.
- [3] Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Попов В.В. // Коллоидный журнал, 1983, т.45, №2, с.382.
- [4] Dietzel M. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, v.64, №19, p.3275.
- [5] Muroya M. // Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, v.157, №1-3, p. 147.
- [6] Karmakar B., De G., Ganguli D. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, v.282, №2-3, p. 119.
- [7] Айрапетян С.С., Мартиросян Ж.Г., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. А. с. СССР 1258017. (ДСП) (1986).
- [8] Бегларян А.А., Мартиросян Ж.Г., Саркисян Э.М. А. с. СССР 1174376 (ДСП) (1985).
- [9] Бегларян А.А., Айрапетян С.С., Бабаян С.Г. А. с. СССР 1443248 (ДСП) (1988).