

Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, А. К. ЯНКОВСКАЯ, Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЫГОРСКИТА С ИЗВЕСТЬЮ
В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 VI 1971)

В литературе отсутствуют систематические комплексные исследования физико-химических свойств силикатов алюминия, модифицированных гидроокисями щелочноземельных металлов в гидротермальных условиях. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что силикаты алюминия, в частности глинистые минералы, весьма чувствительны к подобного рода воздействиям, которые наиболее часто приводят к физико-химическим изменениям, связанным с перераспределением катионов, появлением или исчезновением дефектов кристаллической структуры, разрушением минерала или появлением новообразований.

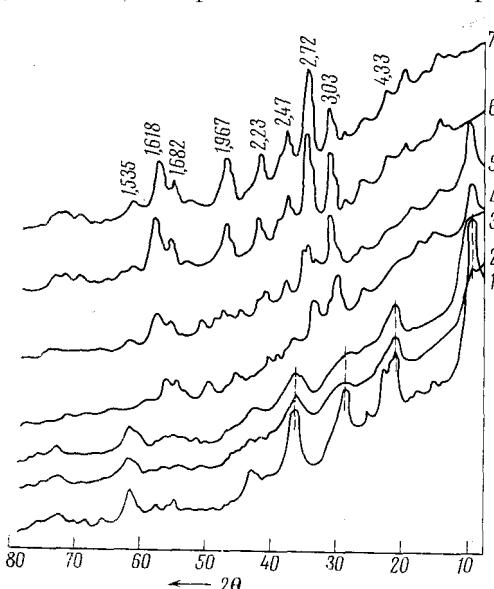


Рис. 1. Дифрактограммы палыгorskита, обработанного CaO: 1—II = 0 при нормальных условиях; 2—7 — автоклавированного при 200°; 2, 4, 6 — $\tau = 6$ час.; 3, 5, 7 — $\tau = 24$ час.; 2, 3 — 500 II; 4, 5 — 2000 II; 6, 7 — 5000 II

($C = 6\%$), освобожденного от примесей и обрабатывали в нормальных условиях при следующих добавках CaO: 500, 2000, 5000 мг-экв CaO на 100 г глины *. Гидротермальную обработку проводили при 200° и соответствующем равновесном давлении насыщенного пара. Продолжительность автоклавирования составляла 6 и 24 часа. Образцы отмывали от свободной извести. Все операции вели в атмосфере азота.

Рентгеновский анализ проводили при комнатной температуре УРС-50 ИМ и на приборе ДРОН-1 при использовании медного излучения. Спект-

* Далее концентрация мг-экв CaO на 100 г глины обозначена II.

ры снимали с помощью инфракрасного спектрометра UR-20 в области $400-1300 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов известкованного палыгорсита после гидротермальной обработки.

Дифрактограммы для естественного и известкованного 500И палыгорсита, подвергнутого автоклавированию при различных временных выдержках, подобны. Следовательно, такая обработка, по-видимому, не приводит к существенным изменениям кристаллической структуры глинистого минерала. Однако, исходя из увеличения полуширины некоторых отра-

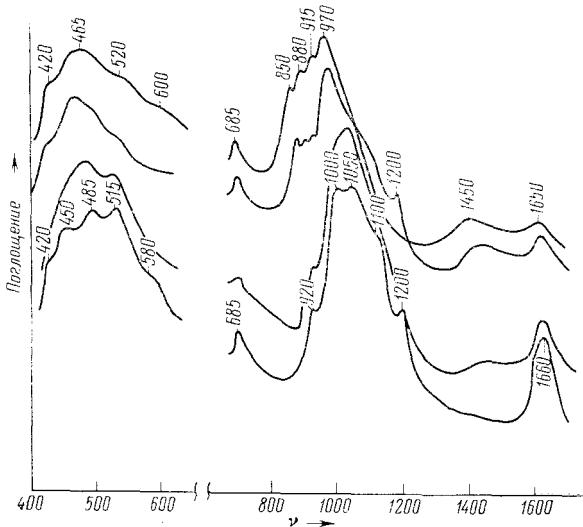


Рис. 2. Спектры поглощения палыгорсита, обработанного известью: нижняя кривая — $I = 0$ при нормальных условиях; последующие кривые — автоклавированного при 200° , $\tau = 6$ час; снизу вверх: 500 I , 2000 I , 20000 I соответственно

жений, можно предположить, что происходит диспергирование палыгорсита. Такая способность пачек легко диспергироваться в различных жидкостях до отдельных иглообразных частиц обусловлена разрывом наиболее слабых в структуре палыгорсита Si — O — Si-связей, соединяющих по ребрам трехслойные магнийкислородные ленты (¹). Наблюдающееся при этом заметное уменьшение интенсивностей пиков с одновременным появлением небольшого диффузного фона позволяет предполагать, что наряду с диспергированием имеет место образование небольшого количества новой фазы. На это указывают также данные химического анализа (в системе количество CaO увеличивается, а содержание SiO₂ уменьшается) (табл. 1).

Таблица 1

Химический анализ образцов палыгорсита, обработанного Ca(OH)₂, %

Наименование образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	П.п.	Σ	G/S
Палыгорск. исх.	53,31	0,25	11,33	7,27	0,09	0,10	7,14	1,08	0,18	1,11	0,01	8,32	9,70	99,91	—
500И — А — 200 — 6 *	45,99	0,23	11,15	7,39	0,04	0,11	8,19	8,76	0,14	1,17	0,04	8,0	9,10	100,31	0,2
2000И — А — 200 — 6	35,13	0,32	9,62	5,83	0,04	0,07	8,27	24,53	0,32	0,06	0,01	3,87	13,36	99,9	0,75
500И — А — 200 — 6	25,82	0,22	11,80	5,63	0,18	0,12	7,77	28,92	0,23	0	0,05	2,46	14,39	99,5	1,19
500И — А — 200 — 24	33,70	0,22	7,69	4,58	0,09	0,07	5,25	31,54	0,18	0	0,01	2,92	13,50	99,7	1,00
000И — А — 200 — 24	25,75	0,21	11,70	5,60	0,09	0,07	7,25	30,90	0,23	0	0,02	2,90	14,40	99,12	1,28

5

* Первая цифра обозначает количество добавляемого CaO, вторая и третья — температуру и время обработки соответственно.

О возможных структурных изменениях свидетельствует и исчезновение некоторых полос поглощения в инфракрасном спектре (рис. 2, 3).

Описанные изменения, по нашему мнению, вызваны появлением в системе некоторого количества ксонотлита, появление которого наблюдалось нами при тех же C/S и ранее (2), но при меньших температурах гидротермальной обработки. Такое предположение вполне вероятно, так как условия, при которых мы проводили реакции, совпадают с условиями образования ксонотлита, описанными в литературе (3).

В случае добавки извести, равной 2000 I, и гидротермальной обработки при различных выдержках (рис. 1) все линии, характерные для отра-

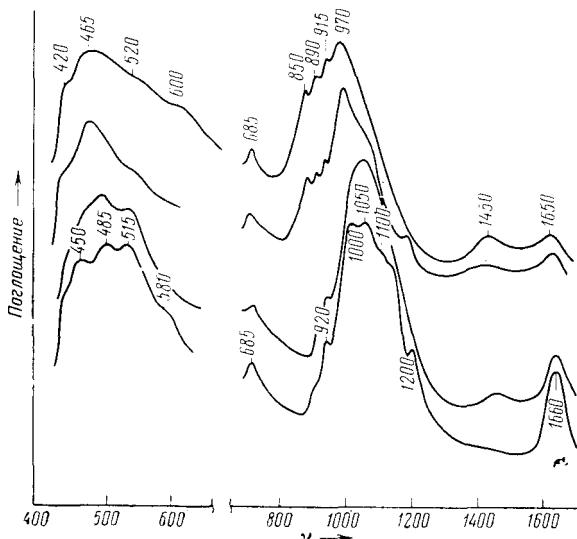


Рис. 3. Спектры поглощения палыгорскита, обработанного известью. Обозначения те же, что на рис. 2.
 $\tau = 24$ час.

жений палыгорскита, полностью исчезают: происходит окончательное разрушение минерала с образованием 11- \AA тоберморита $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Получаемая дифракционная картина хорошо совпадает с известными данными (4) и согласуется с нашими данными химического анализа (табл. 1) и и.-к. спектроскопии. Действительно, на и.-к. спектрах всех систем (рис. 2, 3), в которых нами рентгенографически выявлено образование 11- \AA тоберморита, содержатся полосы поглощения при частоте 1200 cm^{-1} . Это также одно из доказательств наличия в системе структуры, имеющей в своей основе ксонотлитовую цепочку (Si_6O_{17}), так как, согласно воззрениям Мамедова и Белова (5), тоберморит является более высоко-конденсированной фазой по сравнению с ксонотлитом и состоит из ксонотлитовых лент, связанных между собой в более сложные анионы путем конденсации.

Как следует из данных химического анализа, количество Al_2O_3 , присутствовавшее в исходной системе и принадлежащее кристаллической структуре палыгорскита, после гидротермальной обработки известкованного образца сохраняется (табл. 1). Здесь возможны два предположения. Во-первых, что окись алюминия внедряется в кристаллическую структуру 11- \AA тоберморита, что вполне вероятно. Действительно, еще Калоусек (6) высказал предположение, что малые количества Al_2O_3 при соответствующих условиях могут внедряться в решетку тоберморита и что такой процесс может сопровождаться замещением Si^{4+} на Al^{3+} . Результатом подобного замещения может явиться исчезновение дуплета на кривых 3 (рис. 2,

3), принадлежащих системам, где имеет место образование $11 - \text{Å}$ тоберморита. Во-вторых, что окись алюминия может входить в структуру другой новой фазы, дающей на наших рентгенограммах четкое и сильное отражение $2, 76 \text{ \AA}$, которое мы склонны приписать наличию низкокремнистых гидрогранатов или плазолита. Не исключена также возможность и одновременного осуществления обоих рассмотренных вариантов.

При наибольших добавках извести 5000 g после гидротермальной обработки в системе появляются отражения, характерные для плазолита — $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SiO}_4, \text{CO}_2) - 4,99 - 3,26 - 3,03 - 2,71 - 2,48 - 2,39 - 2,22 - 1,97$ и др. Идентификация плазолита нами осуществлена с помощью известных данных (⁷). Появляются также отражения, присущие гидрогранатам из серии твердых растворов системы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 5,00 - 4,30 - 3,27 - 3,08 - 2,75 - 2,50 - 2,40 - 2,24$ и др. (⁸).

Смещение в и.-к. спектрах этих образцов полос поглощения в низкочастотную область спектра ($970 - 900 \text{ cm}^{-1}$) является характерным для этих соединений (⁹).

Подобные новообразования в системе глина — известь — вода известны. Минералы глин способствуют появлению гидрогранатов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (¹⁰, ¹¹).

Интересно отметить, что в продуктах гидротермальной обработки полностью исчезают отражения, присущие CaCO_3 и наблюдающиеся у неавтоклавированных образцов (²). Согласно данным (¹⁰), существуют три вида связи CO_3^{2-} с гидросиликатами. Во-первых, ион CO_3^{2-} может полностью входить в состав кальцита. Во-вторых, могут образоваться новые фазы, как например скоутит, тиллеит, спуррит. В-третьих, ион CO_3^{2-} может внедряться в структуру гидросиликатов кальция, возможно замещая гидроксильные группы и молекулы воды. Так, Гейз и Робертсон высказали предположение (¹²), что ионы CO_3^{2-} входят в структуру некоторых гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита. Их взгляды оспаривались другими авторами (¹³), однако приведенные и.-к. спектроскопические данные (¹²) достаточно убедительно, на наш взгляд, доказывают это положение. Аналогичный процесс, по-видимому, имеет место и в нашем случае. Часть кристаллогидратной воды замещается ионами CO_3^{2-} в продуктах, получающихся после гидротермальной обработки известкованного палыгорскита. В пользу такого замещения говорит и резкое уменьшение интенсивности полос поглощения при частоте 1660 cm^{-1} (рис. 2, 3), относящихся к деформационным колебаниям координационно связанной воды.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
2 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Природные сорбенты, «Наука», 1967, стр. 26. ² Э. Г. Агабальянц, А. К. Янковская, Сборн. Научные основы технологии и развития производства стекловолокнистой строительной керамики в Украинской ССР, Киев, 1970, стр. 133. ³ Х. Ф. Тейлор, Сборн. IV Международный конгресс по химии цемента, М., 1964, стр. 159. ⁴ L. Hellege, H. F. W. Taylor, Crystallographic Data For the Calcium Silicates, London, 1956. ⁵ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, **123**, 163 (1958). ⁶ G. L. J. Kalousek, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 74 (1957). ⁷ В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, М., 1957. ⁸ Сборн. Физико-химические основы разложения алюмосиликатов гидрохимическим методом, Киев, 1969. ⁹ И. И. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, М., 1967. ¹⁰ Х. Ф. Тейлор, Химия цемента, М., 1969. ¹¹ Turgiziani, G. Schippera, Ric. Sci., **24**, 366 (1954). ¹² R. Gaze, R. H. S. Robertson, Mag. Concr. Res., **8**, 7 (1956). ¹³ W. E. Cole, B. Kroepe, Nature, **184**, A57 (1959).