

Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, А. К. ЯНКОВСКАЯ, Э. Г. АГАБАЛЬЯНЦ
**КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЫГОРСКИТА С ИЗВЕШЬЮ
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 изме-

нениям, связанным с перераспределением катионов, появлением или исчезновением дефектов кристаллической структуры, разрушением минерала или появлением новообразований.

Работы по исследованию продуктов химической и гидротермальной обработки силикатов алюминия интересны тем, что позволяют решить ряд проблем, связанных с получением материалов с различными свойствами. Настоящая работа, являющаяся частью наших исследований физико-химической природы известковой и гидротермальной обработки дисперсных минералов, предпринята с целью изучения такого воздействия на палыгорскит.

В качестве исходных веществ были использованы палыгорскит и свежепрокаленная известь. Методика приготовления образцов заключалась в следующем. Суспензии палыгорскита

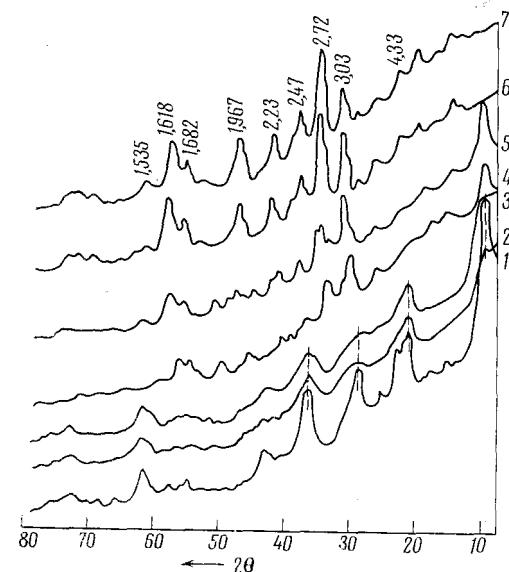


Рис. 1. Дифрактограммы палыгорскита, обработанного СаО: 1 — $\Pi = 0$ при нормальных условиях; 2—7 — автоклавированного при 200°: 2, 4, 6 — $\tau = 6$ час; 3, 5, 7 — $\tau = 24$ час; 2, 3 — 500 И; 4, 5 — 2000 И; 6, 7 — 5000 И

(С = 6%), освобожденного от примесей и механических включений, обрабатывали в нормальных условиях при следующих добавках СаО: 500, 2000, 5000 мг-экв СаО 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 СаО на 100 г глины обозначена Π .

ры снимали с помощью инфракрасного спектрометра UR-20 в области 400—1300 см⁻¹.

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

Дифрактограммы для естественного и известкованного 500И палыгорскита, подвергнутого автоклавируеманию 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-

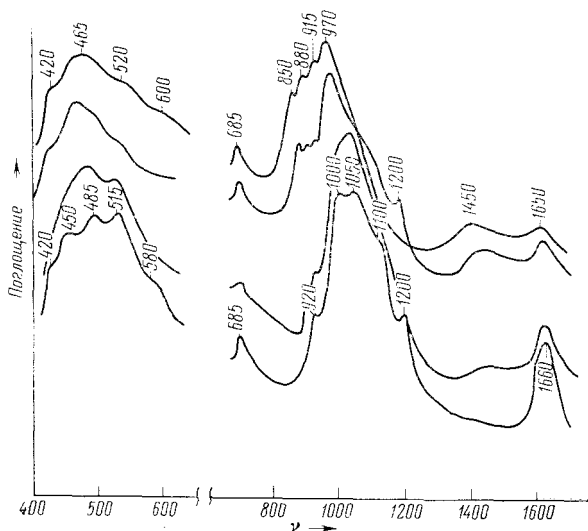


Рис. 2. Спектры поглощения палыгорскита, обработанного известью: нижняя кривая — $H = 0$ при нормальных условиях; последующие кривые — автоклавированного при 200°, $\tau = 6$ час; снизу вверх: 500 И, 2000 И, 5000 И соответственно

жений, можно предположить, что происходит диспергирование палыгорскита. Такая способность пачек легко диспергироваться в различных жидких средах до отдельных нглообразных частиц обусловлена рызрывом наиболее слабых в структуре палыгорскита Si — O — Si-связей, соединяющих по ребрам трехслойные магнийкислородные ленты (¹). Наблюдающиеся 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 уменьшает-ся) (табл. 1).

Таблица 1

Химический анализ образцов палыгорскита, 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.л.п. | Σ | C/S |
|----------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------|----------|------|
| Палыгорск. исх. | 53,31 | 0,25 | 11,35 | 7,27 | 0,09 | 0,10 | 7,14 | 1,08 | 0,18 | 1,11 | 0,01 | 8,32 | 9,70 | 99,91 | — |
| 5000И — 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 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 000И — 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 И, и гидротермальной обработки при различных выдержках (рис. 1) все линии, характерные для отра-

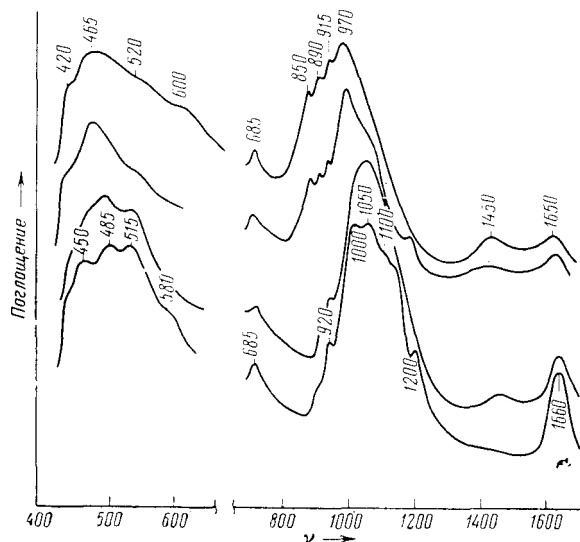


Рис. 3. Спектры поглощения палыгорскита, обработанного известью. Обозначения те же, что на рис. 2.
 $\tau = 24$ час.

жений палыгорскита, полностью исчезают: происходит окончательное разрушение минерала с образованием 11—Å тоберморита $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$. 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—Å тоберморита, содержатся полосы поглощения при частоте 1200 см^{-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 высококонденсированной 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—Å 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 β (рис. 2,

3), принадлежащих системам, где имеет место образование $11 - \text{\AA}$ 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 И 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. Идентифицирование плазолита нами осуществлено 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 ($970 - 900 \text{ см}^{-1}$) 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_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 см^{-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 стеновой 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. Heller, 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 Turriziani, G. Schippa, Ric. Sci., 24, 366 (1954).
- ¹² R. Gaze, R. H. S. Robertson, Mag. Concr. Res., 8, 7 (1956).
- ¹³ W. E. Cole, B. Kroone, Nature, London, 184, A57 (1959).