

раствора сульфатосалициловой кислоты, нагретого до 70°, и перемешивали мешалкой с частотой вращения 500—400 об/мин в течение 10—12 мин при 70° в термостате. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через слой асбеста в тигле Гуча. Нерастворимый осадок помещали в ту же колбу, прибавляли 1,5 г ЭДТА, 25—30 мл 20 %-ного раствора иодида калия, 7—10 мл 10 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивали 15—20 мин при 20—25°. Раствор разбавляли до 100—150 мл водой и титровали иод, выделившийся в количестве, эквивалентном содержанию Mn (IV) пиролюзита, 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

1. Рылькова А. С., Усатенко Ю. И. К вопросу о фазовом анализе марганцевых руд Никопольского и Чиатурского месторождений. — В кн.: Методы химической подготовки в анализе материалов: Материалы семинара. — М.: МДНТП, 1982, с. 107—112.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. 871 с.
3. Дольво-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества. — Записки Ленингр. горного ин-та, 1963, 17, вып. 3, с. 3—24.
4. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчетов формул минералов. — М.: Недра, 1967. — 144 с.
5. Бесков С. Д. Технологические расчеты. — М.: Высш. школа, 1966. — 520 с.

Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению
и агломерации руд черных металлов, Кривой Рог
Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила
27.10.82

УДК 541.183.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ЗАТРАВКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИСИЛИКАТОВ НАТРИЯ

Н. В. Турутина, В. Г. Ильин

Представления о процессе кристаллообразования в системах типа $Me_2O-SiO_2-H_2O$ [1—4] могут быть дополнены данными о влиянии природы исходного кремнезема и затравок различного типа на скорость кристаллизации, структуру первичных (зародышевых) фаз и конечных продуктов.

Влияние природы исходного кремнезема изучали при температуре 90° на примере реакционной смеси состава (в мас. %) $10Na_2O \cdot 40SiO_2 \cdot 50H_2O$, типичной для кристаллизации полисиликатов натрия второго

Таблица 1

Характеристика разновидностей кремнезема, использованных для синтеза полисиликатов натрия

Исходный кремнезем	$S_{уд}, м^2/г$	Размеры частиц, мм
Безводная кремневая кислота	90	0,1—0,5
Водная кремневая кислота	45	0,1—0,5
Силикагель КСК-2 (крупнопористый)	330	0,1—0,5
Силикагель КСМ-5 (микропористый)	715	0,1—0,5
Аэросил	175	10—40*

* В мм.

структурного типа $NaПС-2$ [1]. Реакционные смеси готовили по стандартной методике. В водный раствор гидроксида натрия вводили навеску кремнезема, тщательно перемешивали. Смеси помещали в стальные автоклавы, футерованные тефлоном. Некоторые сведения об использованных разновидностях кремнезема приведены в табл. 1.

Как и для цеолитов [5], кристаллизации полисиликатов предшествует индукционный период — растворение кремнезема в щелочном растворе, образование зародышей кристаллов [3]. При использовании безводной кремневой кислоты в качестве источника SiO_2 растворение практически полностью завершается через 24—36 ч. Рентгенофазовый анализ (установка УРС-55а, нефльтрованное Fe-излучение) незначительного по массе остатка нерастворенного кремнезема обнаруживает определенное структурное сходство с кристобалитом (рис. 1). На чет-

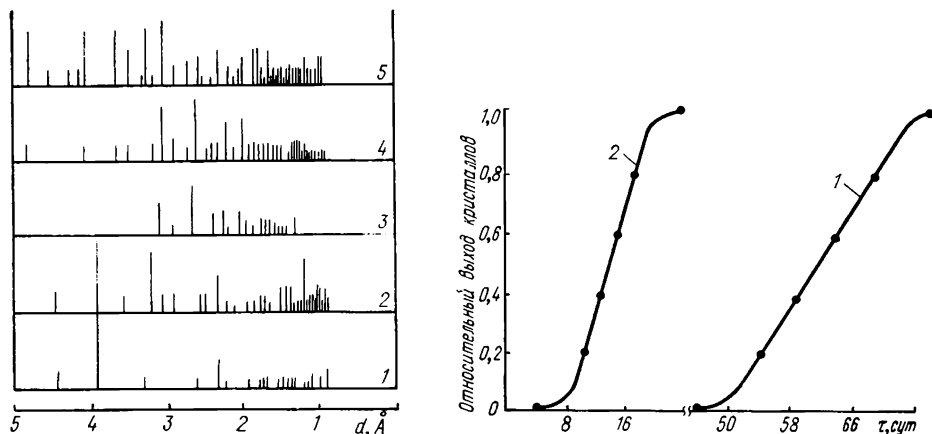


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, выделенных на начальных стадиях процесса кристаллизации NaПС-2: 1, 2 — источник SiO_2 — безводная кремневая кислота, время кристаллизации 4 и 5 сут соответственно; 3, 4 — источник SiO_2 — аэросил, время кристаллизации 5 и 7 сут соответственно; 5 — NaПС-2 (контрольный образец).

Рис. 2. Зависимость выхода кристаллов NaПС-1 (1) и NaПС-2 (2) от времени кристаллизации t . $t=90^\circ$.

вертые—шестые сутки в реакционной смеси появляются локальные помутнения, структура вещества, экстрагированного на этой стадии, соответствует NaПС-2. Процесс кристаллизации завершается через 16—18 сут. Можно предположить, что первичная кристобалитоподобная фаза привносится в реакционную смесь с кремневой кислотой, в процессе растворения она концентрируется благодаря большой устойчивости в щелочной среде. Согласно [6], образование кристобалита возможно на поверхности аморфных частиц в местах их контакта с концентрированным раствором щелочи.

При использовании в качестве источника SiO_2 гидратированной кремневой кислоты растворение протекает быстрее (менее 24 ч). Несколько слабых линий на рентгенограмме твердого остатка (3—5 сут) не позволяют идентифицировать эту кристаллическую фазу. Через 7—8 сут в реакционной смеси обнаруживаются кристаллы NaПС-2. Процесс кристаллизации завершается через 20 сут.

Приготовление реакционных смесей на основе аэросила сопровождается растворением кремнезема и образованием однородной полупрозрачной вязкой массы, без остатка растворяющейся в воде. После выдерживания реакционных смесей в течение 24 ч при 90° в ней обнаруживается кристаллическая фаза, структура которой совершенствуется на протяжении 3—7 сут (см. рис. 1). На восьмые сутки в реакционной смеси появляются белые плотные вкрапления, структура которых соответствует NaПС-2. Постепенно эти локальные образования распространяются в объеме, и вся масса становится кристаллоподобной. Кристаллизация завершается через 16—18 сут.

Опыты с силикагелем в качестве источника SiO_2 не позволяют выявить отличия в поведении силикагелей различной пористой структуры (крупно- и микропористого). Во всех случаях кристаллизации полисиликатов натрия (9—10 сут) предшествует появление неидентифицированной кристаллической фазы (4 сут). Кристаллизация завершается через 20—25 сут.

Сделанные наблюдения позволяют заключить, что структура первичных (зародышевых) кристаллических фаз чувствительна к природе SiO_2 . Каждой разновидности исходного кремнезема соответствует своя зародышевая фаза. Причиной такой чувствительности могут быть различия в скоростях растворения исходных препаратов кремнезема. В прямой зависимости от растворимости и концентрации кремнезема в растворе находится тип силикатных ионов, а следовательно, и продуктов их конденсации — первичных зародышевых кристаллов. Определенное влияние, вероятно, могут оказывать примеси, в частности катионы, а также кристаллические фазы, привносимые в реакционную смесь исходными компонентами. В целом природа исходного кремнезема не влияет на направление и скорость кристаллизации, структуре конечных продуктов.

Исследование кристаллизации пористых полисиликатов натрия (NaПС) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [1, 3] показало, что растворение исходного кремнезема и появление зародышей кристаллов являются лимитирующими стадиями в процессе кристаллизации. Первые кристаллы NaПС-2 при 90° появляются через 7 сут (рис. 2). Для реакционных смесей, в которых образуются кристаллы первого структурного типа NaПС-1, индукционный период более длительный — до 45 сут (рис. 2).

Предполагалось, что в случае полисиликатов, так же как для цеолитов и других силикатных минералов [5], применение специально подобранных минерализаторов (затравок) может значительно ускорить процесс гидротермального выращивания кристаллов, повысить их фазовую однородность. Интересно было также выявить структурное соответствие полисиликатов и затравок различного типа по минерализующему эффекту.

Таблица 2
Характеристика затравок

Затравка	Состав, моль	$S_{уд}$, м ² /г
Na ПС-1	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 15,5\text{SiO}_2 \cdot 11,4\text{H}_2\text{O}$	10
Na ПС-2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 7,9\text{SiO}_2 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$	5
Кварц	SiO_2	20
Кристобалит	SiO_2	20
Тридимит	SiO_2	1
Цеолит NaA	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{SiO}_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$	2—3
Цеолит NaX	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{SiO}_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	3—4
Кварцевое стекло (аморфное)	SiO_2	1

В качестве исходных использовали реакционные смеси следующих составов (в мас. %): $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 65\text{H}_2\text{O}$ (NaПС-1) и $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ (NaПС-2). Источником SiO_2 служила безводная кремневая кислота. Основные характеристики использованных затравок приведены в табл. 2. Предварительному нагреву и вакуумированию образцы не подвергались. Измерениям удельной поверхности $S_{уд}$ предшествовала выдержка образцов в парах воды. Такие условия подготовки позволяют надеяться, что определенные нами хроматографически по методу тепловой десорбции аргона значения $S_{уд}$ соответствуют внешней поверхности кристаллов. Образец кварца, использованный в качестве затравки, получен в гидротермальных условиях; кристобалит и тридимит — прокаливанием кристаллов NaПС-2 при температурах 600 и 1000 ° соответственно. Затравки в количестве 0,1—5,0 мас. % (от исходной смеси) вводили в навески безводной кремневой кислоты, которые совмещали со щелочным раствором.

Использование в качестве затравки кристаллов, однотипных с образующимися в данной реакционной смеси, существенно ускоряет кристаллизацию полисиликатов (табл. 3), обеспечивает высокую фазовую чистоту продуктов и воспроизводимость опытов. Максимальный эффект достигается при введении 5 мас. % затравки. Кристаллы NaПС-2 обладают более высоким минерализующим действием, чем кристаллы NaПС-1. В присутствии 5 мас. % NaПС-2 в реакционных смесях, дающих без затравки NaПС-1, кристаллизуется NaПС-2. Активность кристаллов кварца, а также кристобалита и тридимита, вводимых в качестве затравок, свидетельствует об их структурном сходстве с кристаллическими полисиликатами натрия и может служить еще одним аргументом при рассмотрении полисиликатов как промежуточных продуктов образования плотных модификаций кремнезема [7].

Таблица 3
Влияние затравок на кристаллизацию полисиликатов натрия при 90°

Затравка		τ, сут	Продукт кристаллизации
Тип	мас. %		
5Na₂O·30SiO₂·65H₂O			
—	—	75	Na ПС-1
Na ПС-1	0,1	32—35	Na ПС-1
Na ПС-1	1,0	30	Na ПС-1
Na ПС-1	5,0	11	Na ПС-1 + аморф.
Na ПС-1	5,0	17	Na ПС-1
Na ПС-2	1,0	30	Na ПС-1
Na ПС-2	5,0	5	Na ПС-2 + аморф.
Na ПС-2	5,0	20	Na ПС-2
NaA	5,0	40	Аморф. + Na A (следы)
NaX	5,0	40	NaПС-1 + Na X (следы)
10Na₂O·40SiO₂·50H₂O			
—	—	20	Na ПС-2
Na ПС-2	0,1	15	Na ПС-2
Na ПС-2	1,0	11	Na ПС-2
Na ПС-2	5,0	4	Na ПС-2
Na ПС-1	5,0	14	Na ПС-2
NaA	5,0	57	Аморф. + Na A (следы)
NaX	5,0	11	Na ПС-2
Кварц	5,0	9	Na ПС-2
Кристобалит	5,0	9—16	Na ПС-2
Тридимит	5,0	9—16	Na ПС-2
Кварцевое стекло	5,0	16	Na ПС-2

По минерализующей активности цеолиты NaA и NaX существенно отличаются. NaX значительно ускоряет кристаллизацию полисиликатов, особенно NaПС-2. Введение в реакционные смеси кристаллов NaA препятствует кристаллизации полисиликатов. Учитывая кристаллографическое и химическое сходство цеолитов NaA и NaX, такое различие в их поведении нельзя, по-видимому, объяснить только большим или меньшим структурным сходством с кристаллами полисиликатов. Необходимо также учитывать, как нам кажется, различную устойчивость цеолитов в щелочных средах при нагревании [8]. При этом следует различать два фактора. Во-первых, метастабильность NaA и NaX может быть причиной их фазового превращения в гидросодалит, филиппсит и другие продукты, отличающиеся по структуре и устойчивости в щелочной среде в большей степени, чем исходные цеолиты. Действительно, в 10 %-ном растворе гидроксида натрия при 90° и соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 1,2 за 24 ч цеолит NaA разрушается

примерно на 75 % и заметно превращается в гидросодалит, тогда как NaX претерпевает лишь незначительные структурные изменения. Во-вторых, растворимость цеолитной затравки может привести к неблагоприятному для кристаллизации изменению состава исходной реакционной смеси. Расчет показывает, что при полном растворении кристаллов затравки (5 мас. % NaA) соотношение атомов Si : Al в реакционной смеси составит $\sim 25 : 1$. Появление алюминатных и алюмосиликатных ионов, образование на поверхности частиц кремнезема труднорастворимой алюмосиликатной пленки могут существенно замедлить и даже предотвратить кристаллизацию полисиликатов. При гидротермальной обработке цеолитов наблюдали значительный переход Al_2O_3 в маточный раствор, до 0,18 г/л для NaA (для NaX всего 0,04 г/л). В случае цеолита NaX растворяется в основном кремнезем — до 2,1 г/л (для NaA—0,27 г/л). В специальных опытах было показано, что введение в систему $Na_2O-SiO_2-H_2O$ алюминия (соотношение Si : Al = 500—100) не препятствует образованию полисиликатов. При Si/Al < 50 кристаллизуются цеолиты типа филлиппита, однако часть вещества (по-видимому, SiO_2) не принимает участия в реакции, оставаясь аморфной.

Результаты исследования влияния природы исходного кремнезема и минерализующего действия затравок различного типа могут быть использованы для разработки технологически приемлемого способа получения пористых кристаллических полисиликатов натрия, обладающих своеобразными адсорбционными и ионообменными свойствами [9, 10].

1. Исследование кристаллизации в системе $Na_2O-SiO_2-H_2O$ при 90 °C / В. Г. Ильин, Н. В. Турутина, К. П. Казаков, В. М. Бжезовский. — Докл. АН СССР, 1973, 209, № 5, с. 1102—1104.
2. Турутина Н. В., Ильин В. Г., Куриленко М. С. О минерализующей активности катионов Li^+ , Na^+ , K^+ при гидротермальной кристаллизации силикатов. — Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 5, с. 656—660.
3. Турутина Н. В., Ильин В. Г. Кинетика кристаллизации полисиликата натрия. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 731—734.
4. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. — Киев : Наук. думка, 1980.—235 с.
5. Пирожков В. В., Мирский Я. В. О механизме кристаллизации цеолитов. — Тр. ГрозНИИ. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. Ч. 1, 1974, вып. 27, с. 22—27.
6. Дуброво С. К. Рентгенографическое исследование гелей кремневой кислоты. — Докл. АН СССР, 1939, 23, № 1, с. 45—47.
7. Турутина Н. В., Ильин В. Г. О кристаллических фазах, предшествующих образованию кварца в системе $Na_2O-SiO_2-H_2O$. — Геохимия, 1974, № 4, с. 644—647.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М. : Мир, 1976.—782 с.
9. Ильин В. Г. Дегидратация, структурные превращения и адсорбционные свойства кристаллических полисиликатов. — В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев : Наук. думка, 1974, с. 76—82.
10. Белякова Л. А., Ильин В. Г. Ионообменные свойства кристаллических поликремневых кислот. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, № 3, с. 337—341.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила
27.10.82

УДК 549.674.3+541.183

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В. Г. Ильин, В. Г. Волошинец, Ф. М. Бобонич, Я. В. Маслякевич, В. С. Гумен

Преимущество цеолитовых пород по сравнению с другими источниками минерального сырья — в высоком соотношении окислов SiO_2/Al_2O_3 , что важно при синтезе высококремнеземистых цеолитов, а также в