

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА МАГНЕЗИАЛЬНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СМЕСЕЙ

Е. И. Ведь, Б. Ф. Блудов

При взаимодействии гидроокиси магния и кремнезема новые соединения — гидросиликаты магния — образуются уже в обычных условиях. Это взаимодействие значительно ускоряется при повышении температуры. На образование гидросиликатов магния существенное влияние оказывает дисперсность кремнезема и активность окиси магния.

Ю. М. Буттом и Л. Н. Рашковичем исследованы магнезиально-кремнеземистые прессованные образцы с соотношением $\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ от 0,5 до 3,7, подвергнутые гидротермальной обработке при температурах 150—204° С (4—16 ат). Сделан вывод, что в рассматриваемом интервале температур образуются гидросиликаты магния переменного состава ($1,1 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ — $1,5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$) со свойствами одной из разновидностей серпентина-хризотила [1].

Я. Озолинь и Ю. Эйдук [2] при обработке окиси магния и кремнезема в течение восьми часов при давлении пара 8 атм получили гидросиликат состава $1,17 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,26\text{H}_2\text{O}$. Авторы считают, что это керолит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и еще какой-то более основной гидросиликат магния.

Нами изучались вяжущие свойства гидросиликатов магния в зависимости от соотношения в исходной смеси $\text{MgO} : \text{SiO}_2$, а также параметров гидротермальной обработки.

В качестве магнезиальной составляющей применялась окись и гидроокись магния (х. ч.), в качестве кремнеземистой — молотый кварцевый песок Основянского месторождения с содержанием SiO_2 97,8% (остаток на сите с 10 000 отв/см² — 0%).

Исходные материалы в необходимом стехиометрическом соотношении $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ тщательно перемешивали в сухом виде, затем в виде суспензии — в лабораторной шаровой мельнице. Магнезиально-кремнеземистые смеси высушивались в специальном шкафу при температуре 105—110° С. Затем смесь увлажняли до формовочной влажности, после чего на гидравлическом прессе формовали образцы-цилиндры 2,3 × 2,3 см. Их помещали в лабораторный автоклав с электрическим обогревом и подвергали обработке в среде насыщенного водяного пара. Обработка магнезиально-кремнеземистых образцов при давлении пара выше 8 атм производилась в гидротермальной бомбе с электрическим обогревом. После гидротермальной обработки образцы высушивали до постоянного веса и испытывали на механическую прочность при сжатии.

Поскольку возникающие новообразования при автоклавировании находятся в весьма дисперсном состоянии, для их обнаружения и изучения применяли комплексные методы исследования — термографиче-

ский, рентгеновский, кристаллооптический, электронно-микроскопический, спектрографический в инфракрасной области, химический.

Кривые ДТА новообразований характеризуются эндотермическим и экзотермическим эффектами, характерными для серпентина и сепиолита. Рентгеновский фазовый анализ обнаруживает расплывчатые линии, которые могут быть отнесены к серпентину и сепиолиту. Рентгенограммы автоклавированных образцов, нагретых до температуры 650° С, показывают четкие линии форстерита, что подтверждает наличие в продуктах гидротермального синтеза серпентина. Средний показатель светопреломления новообразований находится в пределах 1,525—1,535.

Новообразования под электронным микроскопом имеют спутанно-волоконистое, игольчатое и трубчатое строение. Наибольшая длина трубочки (смесь с $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$, автоклавирование при 100 атм в течение 70 ч) — 3 мк.

Химический анализ новообразований в продуктах гидротермального синтеза представляет определенную трудность, поскольку отсутствуют надежные способы определения свободных кремнекислоты и окиси магния.

Мы предварительно обрабатывали автоклавированные смеси 5%-ным раствором Na_2CO_3 при 90—95° С в течение 20 минут, что дало возможность найти свободную кремнекислоту в аморфном состоянии, которая, хотя и в незначительных количествах, все же присутствует в продуктах синтеза [3]. Определение проводилось классическим методом — упариванием раствора с соляной кислотой, последующим прокаливанием остатка и взвешиванием его. Для разложения гидросиликата была применена соляная кислота 18%-ной концентрации. Последующая обработка содой позволила выделить на фильтре свободный кристаллический кварц, который, как известно, не разрушается соляной кислотой. По разнице между валовым содержанием SiO_2 и остатком на фильтре плюс аморфная свободная SiO_2 находили количество связавшейся SiO_2 . Свободная окись магния после обработки пробы 5%-ным раствором NH_4Cl при 50—60° С в течение 5—10 минут устанавливалась титрованием (трилон Б). Результаты химического анализа приведены в таблице.

Условия автоклавирования	Валовый состав автоклавированных смесей, %			Содержание		Расчетная формула гидросиликата
	п. п. п.	SiO_2	MgO	SiO_2 связ.	MgO связ.	
8 атм, 70 ч	19,56	36,68	40,00	24,45	27,27	$1,66\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,89\text{H}_2\text{O}$
8 атм, 8 ч	18,80	43,50	35,35	29,30	30,30	$1,54\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,69\text{H}_2\text{O}$
8 атм, 70 ч	16,32	44,72	36,43	35,24	35,28	$1,495\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
100 атм, 70 ч	13,88	46,00	37,40	37,00	36,58	$1,472\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,22\text{H}_2\text{O}$
8 атм, 8 ч	8,12	75,80	15,31	16,52	14,41	$1,32\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,58\text{H}_2\text{O}$
8 атм, 70 ч	6,80	76,80	15,55	18,32	15,11	$1,23\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,22\text{H}_2\text{O}$
100 атм, 70 ч	5,42	78,00	15,80	16,94	15,42	$1,015\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,775\text{H}_2\text{O}$

Большинство гидросиликатов, по данным химического анализа, имеет основность меньше 1,5, что может характеризовать их как смесь серпентина и какого-то менее основного гидросиликата.

На основании результатов различных методов анализа можно полагать, что продукты гидротермального синтеза представляют собой смесь гидросиликатов магния, вероятнее всего серпентина и сепиолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Б у т т, Л. Н. Р а ш к о в и ч. Сб. трудов РОСНИИМСа, № 11, 1956.
 2. Я. О з о л и н ь, Ю. Э й д у к. Уч. зап. Латвийского ун-та, хим. ф-т, вып. IV, Рига, 1957.
 3. J. C. J a n g. Journal of the American Ceramic Society, 43, 10, 542, 1960.
-