

УДК 54.057:549.642.41 + 543.572.3 + 543.442.2 + 543.422.3-74 + 543.456

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ
С АМОРФНЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ, ОСАЖДЕННЫМИ
ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**А. А. БЕГЛАРЯН, С. А. МЕЛИКЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН,
А. М. ТЕРЗЯН и А. Р. ИСААКЯН**

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10
Факс: (374-10) 231275 E-mail: hayk_b@ysu.am

Поступило 4 X 2017

Исследовано взаимодействие между SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, где в качестве SiO_2 применялись образцы аморфного кремнезема со слоистой структурой, полученные методом осаждения из серпентинитов, возникших как из дунита, так и из перидотита. Процесс осуществлялся путем перемешивания нагретой до температуры кипения суспензии, приготовленной из исходных реагентов, и дальнейшим нагревом полученных веществ. Фазовые превращения в промежуточных синтезированных соединениях исследовались дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализов. Показано, что при использовании кремнезема, полученного из серпентина перидотитового происхождения, при термообработке уже до температуры 840°C главным образом образуется β -волластонит ($\beta\text{-CaSiO}_3$), количество которого в конечном продукте намного выше, чем в случае кремнезема, синтезированного из дунитового серпентина. Более того, при вовлечении в процесс кремнезема, осажденного из дунитового серпентина, наряду с β -волластонитом в конечной смеси наблюдается значительная доля ларнита Ca_2SiO_4 .

Рис. 2, библиографических ссылок 15.

Одним из наиболее распространенных методов получения β -волластонита является двухступенчатый способ, основанный на гидротермальной обработке системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и обжиге полученных соединений, что требует автоклавные условия, многочасовую обработку и соответственно большой расход энергии [1-8]. Необходимо отметить, что для получения β -волластонита обычно в качестве исходного сырья используются традиционные формы SiO_2 : кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т. д. Такие большие

энергетические расходы необходимы для формирования из диоксидов кремния промежуточных гидро- и гидроксосиликатов кальция с цепочечным строением, например, тоберморита ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или ксонотлита ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$).

Однако в результате кислотной обработки термообработанных серпентинов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ по нетрадиционной методике удалось осадить аморфный кремнезем со слоистой структурой, сформированный из силикатных слоев серпентинового минерала и состоящий из различных силикатных единиц, но большей частью из метасиликатных $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ цепочек [9, 10]. Исследования показали, что наличие метасиликатных цепочек, перешедших в структуру используемого аморфного кремнезема из серпентинового минерала, существенно облегчает и технологически упрощает процесс получения β -волластонита. Без многочасовой автоклавной обработки путем простого перемешивания в течение 1.5–2 ч нагретой до температуры кипения суспензии, приготовленной из смеси CaO , SiO_2 и H_2O при мольном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1.4$ и $\text{T}:\text{Ж} = 1:15$, синтезируются такие аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при обжиге в области температур 800–835°C превращаются в β -волластонит с игольчатыми кристаллами. Доказано, что количество синтезируемого β -волластонита зависит от числа метасиликатных единиц в структуре слоистого SiO_2 [11].

Известно, что метасиликатные цепочки, участвующие в формировании слоистого кремнезема, являются фрагментами силикатных слоев серпентинового минерала. В свою очередь, силикатные слои серпентинов формировались в гидротермальных условиях при температурах ниже 500°C в "серпентинизирующем" растворе путем поликонденсации гидратированных кремниевых кислот, заранее образованных из орто- $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и мета- $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ силикатных анионов, перешедших в раствор при растворении оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ и пироксенов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, соответственно [12]. Естественно, силикатные слои серпентинитов, возникших из дунита, который содержит более 90% оливина Mg_2SiO_4 , должны большей частью состоять из ортосиликатных единиц, а образованных из перидотитов, в которых содержание Mg_2SiO_4 варьирует от 40 до 90%, могут содержать большее число метасиликатных цепочек.

Цель данной работы – исследование синтеза β -волластонита посредством взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образцами слоистого кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентинов дунитового и перидотитового происхождения, и установление какого-либо влияния происхождения минерала, из которого синтезируется слоистый кремнезем, на состав и выход конечного продукта.

Экспериментальная часть

По разработанной методике из образцов серпентинитов различного происхождения (дунитового и перидотитового с месторождения Шоржа, Армения) были получены два образца слоистого кремнезема – образцы SiO₂ №1 и №2, соответственно, содержащие аморфный осадок с чистотой 98% [9, 10].

Оксид кальция CaO 8677-76 марки "ч.", предварительно выдержанный 0.5 ч при температуре 1000°C, использовался как сырье для получения гидроксида кальция Ca(OH)₂.

Два образца суспензии готовились из CaO, H₂O и слоистого кремнезема №1 и еще два, используя SiO₂ №2. Для этого в реакционный сосуд вносили навески диоксида кремния и оксида кальция, взятые в мольных соотношениях CaO:SiO₂ = 1:1.4, и суспендировали их в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:15. Затем полученную суспензию нагревали до температуры кипения (95°C) и перемешивали приводной мешалкой в течение 1.5 и 2 ч. Пульпа, образующаяся после обработки каждого образца, отделялась от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывалась дистиллированной водой. Полученный осадок выдерживался при температуре 60–80°C в течение 24 ч в сушильном шкафу "КВС G – 100/250" производства фирмы Premed (Варшава, Польша).

Каждый из четырех высушенных образцов подвергался дифференциально-термическому анализу (ДТА) от комнатной температуры до 1000°C, затем охлаждался до комнатной температуры и исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Необходимо отметить, что масса исследуемых образцов составляла 300 мг для ДТА и 220–240 мг для РФА.

ДТА был проведен на дериватографе "Derivatograph Q – 1500 D" фирмы MOM (Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева 10°C·мин⁻¹.

РФА осуществлялся в CuKα-излучении на дифрактометре "ДРОН-3" (Россия) с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов 2θ = 8°–80° при температуре 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика 2 град·мин⁻¹. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS – ICDD 2004 года.

Обсуждение результатов

Все образцы, синтезированные из CaO и SiO₂ путем обработки при температуре 95°C и атмосферном давлении, находятся в аморфном состоянии.

На кривых ДТА (DTA) всех образцов наблюдается ряд эндотермических эффектов до температуры 800°C и один интенсивный экзотерми-

ческий эффект в области температур 800-835°C (рис. 1). Эндотермические эффекты, фиксируемые в области низких температур (100-210°C), вызваны удалением из синтезированных гидросиликатов кальция адсорбированной и кристаллической воды, а в области 600-800°C обусловлены процессом дегидроксиляции содержащихся в гидроксосиликатах кальция гидроксильных ОН групп, сопровождаемым последующим образованием и удалением конституционной воды. Это подтверждается также потерей массы на термогравиметрических кривых (TG) (рис. 1). Различия в интенсивностях и значениях минимумов эндотермических эффектов, прослеживаемые на кривых ДТА всех образцов, связаны с различным содержанием воды и ОН групп в синтезируемых аморфных гидро- и гидроксосиликатах кальция. На кривой ДТА промежуточного продукта, полученного из SiO₂ №1 1.5-часовым перемешиванием исходной суспензии, едва заметный эндотермический эффект сравнительно низкой интенсивности с минимумом 500°C, вероятнее всего, вызван процессом разложения незначительного количества непрореагировавшего Ca(OH)₂ (рис. 1а) [13, 14]. На кривых ДТА образцов, соответствующих SiO₂ №2, в температурном интервале 350-360°C едва заметен слабый экзотермический эффект одинаковой интенсивности. Тот факт, что этому эффекту предшествует процесс удаления адсорбированной и кристаллической воды, наталкивает на мысль, что он, скорее всего, является результатом уплотнения аморфной массы вещества, вызванного выделением воды (рис. 1б).

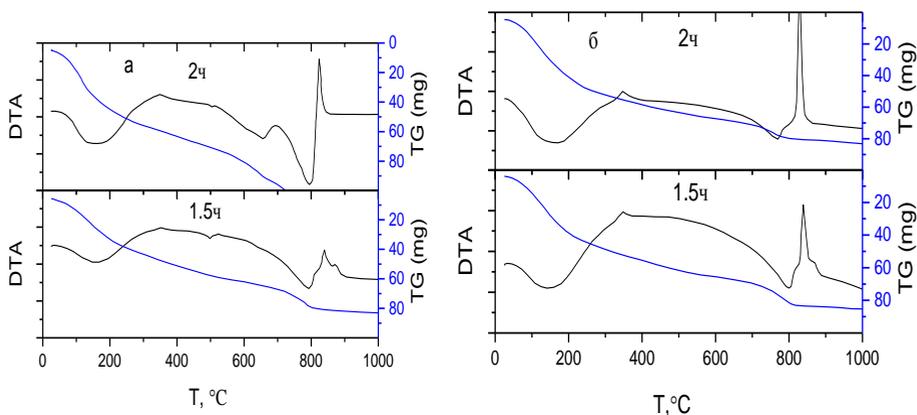


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, полученных перемешиванием в течение 1.5 и 2 ч кипящей водной суспензии из CaO и образцов слоистого SiO₂ №1 (а) и №2 (б), взятых в мольном соотношении CaO:SiO₂ 1:1.4 при Т:Ж=1:15.

После выделения конституционной воды на кривых ДТА всех образцов в интервале 800-835°C регистрируется ярко выраженный экзотермический эффект различной интенсивности (рис. 1), который, согласно данным РФА, в основном обусловлен процессами образования силикатов кальция, а именно, β-воластонита и моноклинного ларнита (Ca₂SiO₄) (Card № 83-0460), о чем свидетельствуют регистрируемые на

дифрактограммах конечных продуктов рефлексы отражения различной интенсивности, соответствующие указанным силикатам кальция (рис. 2). Необходимо отметить, что из-за идентичности рефлексов отражения, свойственных полиморфным модификациям β -воластонита, моноклинному (Card № 84-0654) и триклинному (Card № 84-0655), синтезируемый конечный продукт можно рассматривать как одну из разновидностей указанных модификаций или их смесь [15]. На дифрактограммах образцов, полученных из SiO_2 №1, прослеживаются наиболее интенсивные рефлексы отражения ларнита и менее интенсивные β -воластонита, особенно для образца, обработанного 1.5 ч (рис. 2а).

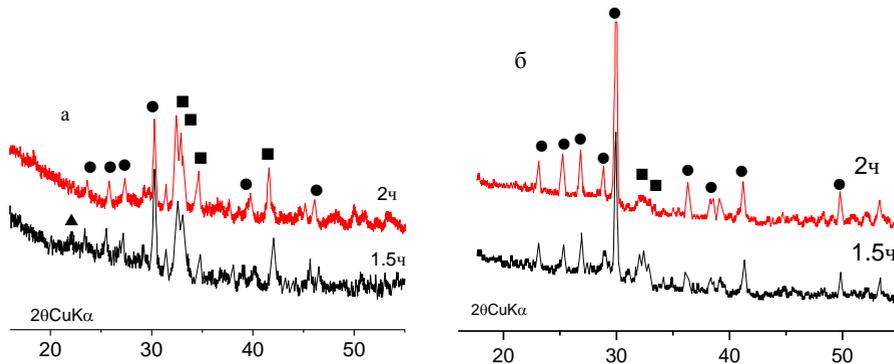


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в результате ДТА соединений, синтезированных перемешиванием в течение 1.5 и 2 ч кипящей водной суспензии из CaO и образцов слоистого SiO_2 №1 (а) и №2 (б), взятых в мольном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 1:1.4 при Т:Ж=1:15. ●— β -воластонит; ■—ларнит; ▲—кристобалит.

Следовательно, менее интенсивный экзотермический пик на кривой ДТА данного образца указывает на значительную долю ларнита по сравнению с β -воластонитом в конечном продукте, а увеличение его интенсивности с увеличением времени до 2 ч вызвано увеличением фазы β -воластонита в конечной смеси (рис. 1а). Интенсивные дифракционные пики, вызванные формированием β -воластонита, в дополнении с малоинтенсивными рефлексами отражения ларнита на дифрактограммах образцов, полученных из SiO_2 №2, свидетельствуют о высоком содержании β -воластонита в конечном продукте (рис. 2 б). В свою очередь, стремительный, ярко выраженный экзотермический пик на кривой ДТА образца, приготовленного после 2-часовой обработки (рис. 1 б), подтверждает тот факт, что 2 ч перемешивания нагретой до 95°C суспензии, приготовленной из образца SiO_2 №2, обеспечивают наибольшее количество синтезируемого β -воластонита.

Напомним, что слоистый кремнезем, используемый в исследовании, был сформирован из фрагментов силикатных слоев серпентина, в свою очередь, возникших из различных силикатных единиц: орто- $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и т.д. вплоть до метасиликатных цепочек. Поэтому высокая концентрация ларнита в конечных продуктах, синтезируемых из SiO_2

№1, указывает на наличие большого количества ортосиликатных единиц в образце SiO₂ №1, выделенном из дунитового серпентина, в котором по сравнению с перидотитовым наличие ортосиликатных оливиновых единиц преобладает.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что для обеспечения высокого выхода β-волластонита в продукте, полученном нагревом до температуры 840°C промежуточных веществ, предварительно синтезируемых перемешиванием кипящей водной суспензии из CaO и полученного из серпентинов слоистого SiO₂, целесообразно использовать в качестве исходного сырья для получения кремнезема серпентинит перидотитового происхождения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №16YR-1D025.

**ՏԱՐԲԵՐ ԾԱԳՈՒՄ ՈՒՆԵՑՈՂ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏՆԻՏՆԵՐԻՑ ՆՍՏԵՑՎԱԾ
ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻԿԱՏՈՂԻ ԵՎ ԿԱՆՅԻՈՒՄԻ ՆԻՂՐՕՔՍԻԴԻ
ՓՈԽԱԶՂԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ն. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ, Ն. Ն. ՉՈՒՈՒՄՅԱՆ,
Ա. Մ. ԹԵՐԶՅԱՆ և Ա. Ռ. ԻՍԱԿՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են SiO₂ և Ca(OH)₂ խառնուրդից առաջացած սուսպենզիայի՝ եռման ջերմաստիճանում և խառնման պայմաններում ընթացող փոխազդեցությունները, ինչպես նաև դրանից սինթեզված միջանկյալ միացությունների ֆազային փոխարկումները՝ հետագա տաքացման ենթարկելիս: Որպես SiO₂ օգտագործվել է շերտային կառուցվածքով ամորֆ սիլիկաձող: Այն ստացվել է ինչպես դունիտային, այնպես էլ պերիդոտիտային սերպենտինիտներից նստեցման եղանակով: Սինթեզված միջանկյալ միացությունների ֆազային փոխարկումները ուսումնասիրվել են դիֆերենցիալ ջերմային և ռենտգենաֆազային եղանակներով: Ցույց է տրվել, որ պերիդոտիտային ծագում ունեցող սերպենտինից ստացված սիլիկաձողի օգտագործումը բերում է հիմնականում β-վոլաստոնիտի (β-CaSiO₃) առաջացման արդեն իսկ 840°C ջերմամշակման պայմանում, որի քանակությունը ավելի շատ է, քան այն սիլիկաձողի դեպքում, որը ստացվել է դունիտային սերպենտինից: Ավելին, այս սիլիկաձողի դեպքում β-վոլաստոնիտի հետ միասին վերջնանյութերում նկատվում է լարնիտի (Ca₂SiO₄) զգալի քանակություն:

**INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF CALCIUM HYDROXIDE
WITH AMORPHOUS SILICA SPECIES PRECIPITATED
FROM SERPENTINITES HAVING DIFFERENT ORIGINATION**

**H. A. BEGLARYAN, S. A. MELIKYAN, N. H. ZULUMYAN,
A. M. TERZIAN and A. R. ISAHAKYAN**

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
10, Argutyan Str., Lane 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374-10) 231275, E-mail: hayk_b@ysu.am

The interaction between SiO₂ and Ca(OH)₂ where SiO₂ are amorphous silica species with layered structure produced by precipitation method from serpentinites originated

from dunite and peridotite has been investigated. The process was performed via stirring the boiling suspension prepared from the initial reagents, followed by subsequent heating of the formed substances. The phase transformations in the intermediate compounds synthesized were studied by the differential thermal and X-ray diffraction analyses. It has been revealed that the use of the silica produced from serpentine having peridotite origination largely results in the formation of β -wollastonite (β -CaSiO₃) on heating already at the temperatures up to 840°C and its amount in the the final product is much higher than in the one formed from the silica produced from dunite serpentine. Moreover, in the case when the silica precipitated from dunite serpentine is involved in the process, besides β -wollastonite a considerable portion of larnite Ca₂SiO₄ is observable in the final mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wu H., Yang J., Ma H.W., Wang M.W. // *Integrated Ferroelectrics.*, 2013, v. 146, №1, p. 144.
- [2] Yazdani A., Rezaie H.R., Ghassai H., Mahmoudian M. // *J. Ceram. Process. Res.*, 2013, v. 14, №1, p. 12.
- [3] Lin K., Chang J., Liu X., Ning C. // *Int J Appl Ceramic Tech.*, 2010, v. 7, №2, p. 178.
- [4] Wu J., Zhu Y.-J., Cheng G.-F., Huang Y.-H. // *Mater. Res. Bull.*, 2010, v. 45, №4, p. 509.
- [5] Yazdani A., Rezaie H.R., Ghassai H. // *J. Ceram. Process. Res.*, 2010, v. 11, №3, p. 348.
- [6] Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Григорян Г.О. // *Химическая технология*, 2008, т. 9, №3, с. 101 [Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G., Grigoryan G.O. // *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2008, v. 42, №5, p. 583].
- [7] Lin K., Chang J., Lu J. // *Mater. Lett.*, 2006, v. 60, №24, p. 3007.
- [8] Matekonis G., Štaučičinas R., Vaičiukynienė D. // *Materials science = Medžiagotyra*, 2010, v. 16, №3, p. 242.
- [9] Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // *ЖПХ*, 2007, т. 80, №6, с. 1045. Zulutyun N.O., Isaakyan A.R., Oganesyun Z.G. // *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, v. 80, № 6, p. 1020.
- [10] Пат. РФ 2407704 С2 (опубл. 2010). Способ комплексной обработки серпентинитов.
- [11] Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // *ЖПХ*, 2015, т. 88, №6, с. 841 [Beglaryan H.A., Zulutyun N.H., Isahakyan A.R., Gabrielyan A.A., Terzyan A.M. // *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, v 88, № 6, p 908].
- [12] Deer W., Howie R., Zussman J. *Rock-forming minerals. Sheet Silicates*, v. 3, Longman, London, 1962, 1 ed.
- [13] Menéndez E., Vega L., Andrade C. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, v. 110, №1, p. 203.
- [14] Zelić J., Rušić D., Krstulović R. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, v. 67, №3, p. 613.
- [15] Tolliday J. // *Nature*, 1958, v. 182, №4641, p. 1012.