

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41+546.46+620.193.42

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ  
 РАСТВОРОВ

VIII. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЙ-МАГНИЯ  
 МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г. О. ГРИГОРЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 I 1970

Изучены гидросиликаты магния и кальций-магния ( $\text{MeO} : \text{SiO}_2 = 1$ ), полученные при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженными магнезитом и доломитом

Доказано, что синтезированные гидросиликаты—химические соединения: кальций-магний гидрометасиликат [предполагается юрупаит— $(\text{Ca}, \text{Mg})_6 \text{Si}_6 \text{O}_{17} (\text{OH})_2$ ] и гидрометасиликат магния, идентичный керолиту ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Установлено, что полученные гидрометасиликаты содержат адсорбированную и конституционную воду.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Ранее [1,2] нами были установлены условия получения гидросиликатов магния ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1$ ), и кальций-магния ( $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 = 1$ ) при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженными магнезитом и доломитом. В данной работе сделана попытка изучения фазового состава осадков, полученных при указанном процессе. Для изучения промытых и высушенных осадков был применен комплексный фазовый анализ.

*Гидрометасиликат магния.* Данные рентгенофазового анализа, приведенные в табл. 1, показывают, что гидрометасиликат магния, полученный при каустификации (образец А), идентичен с минералом керолитом ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [3] и с гидросиликатом магния ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 0,6:1$ ), синтезированным взаимодействием хлористого магния с тетраэтоксисиланом в среде спирта [4]. Полученный нами гидрометасиликат магния в основном имеет игольчатое строение [2], с показателем преломления 1,486, т. е. идентичен с  $\beta$ -керолитом [5].

Дифференциально-термический анализ гидрометасиликата магния (рис. 1) выявил четыре эндотермических эффекта при 100—300, 400—500, 500—680, 740—780° и один сильный экзотермический эффект с острым максимумом при 800°. Эндотермические эффекты соответствуют

выделению 1,07 мол. воды, содержащейся в молекуле гидрометасиликата магния ( $\text{CO}_2$  в осадке почти отсутствует), а экзотермический эффект соответствует превращению гидрометасиликата магния в энстатит ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) [6] (табл. 1). Кривая термовесового анализа показывает, что при нагревании гидрометасиликата магния вода выделяется непрерывно до  $800^\circ$ . Количество воды, выделенной из каждой молекулы гидрометасиликата в интервалах температур  $100\text{--}300$ ,  $330\text{--}710$  и  $710\text{--}800^\circ$ , соответственно, составляет: 0,34, 0,58 и 0,1 моля.

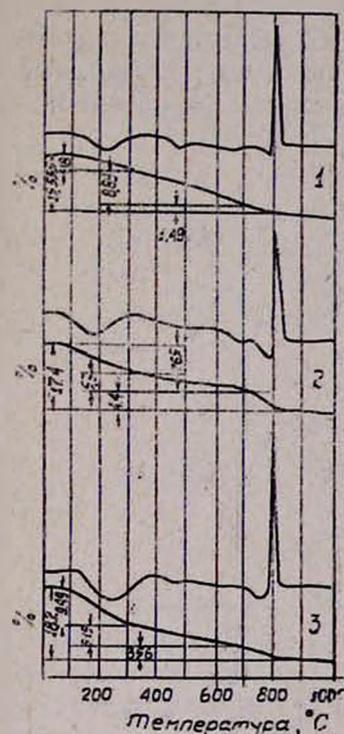


Рис. 1. Кривые ДТА и термовесового анализа гидрометасиликатов: 1 — магния; 2 — кальция; 3 — кальций—магния.

Таблица 1

Рентгенограмма образца А ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1$ )

До прокаливания		После прокаливания при $900^\circ$			
$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$
4,450	5ш.	4,284	3	1,932	1
3,230	2ш.	3,858	3	1,774	3
2,590	8ш.	3,463	1	1,728	5
2,360	2	3,126	8	1,605	8
2,100	1	2,825	10	1,519	2
1,690	1	2,733	1	1,472	бш.
1,530	10	2,473	9ш.	1,391	2
1,310	4	2,260	2		
1,007	2	2,106	2ш.		
0,890	1	1,993	1		

Сопоставление данных дифференциально-термических анализов гидрометасиликатов магния, полученных путем каустификации и взаимодействием растворов хлористого магния с метасиликатом натрия, показало, что они отличаются только эндотермическим эффектом при  $400\text{--}500^\circ$ , который, по-видимому, соответствует дегидратации свободной гидроокиси магния.

Высушивая образец до постоянного веса при температурах, примерно соответствующих эндотермическим эффектам, выяснилось, что после сушки при  $200^\circ$  в каждом моле гидрометасиликата остается 0,66 мол. воды, при  $460^\circ\text{--}0,3$  мол. и при  $800^\circ\text{--}0$ . Эти данные, а также результаты дифференциально-термического анализа показывают, что

связь воды в гидрометасиликате магния имеет различный характер.

Для выяснения характера связи воды были изучены образцы, высушенные при различных температурах (110, 330, 700, 800°) методом ИК электроскопии. Данные, приведенные на рисунке 2, показывают, что полоса поглощения  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерная для адсорбционной межслоевой воды [7], исчезает после сушки гидрометасиликата магния при 330°, а полоса поглощения  $3450\text{—}3640\text{ см}^{-1}$ , характерная для группы ОН, усиливается после сушки при 330° и становится незначительной при температуре выше 800°. Отсутствует полоса поглощения  $3730\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроокиси магния [8]. Из этого следует, что гидрометасиликат магния содержит как адсорбированную воду, находящуюся между слоями, так и конституционную, с природой связи, характерной для тоберморита и ксанотлита [7].

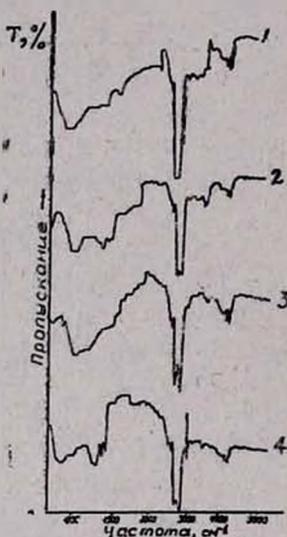


Рис. 2. ИК спектры кальций-магниевого гидрометасиликата, высушенного при температурах: 1—110; 2—330; 3—700; 4—800°.

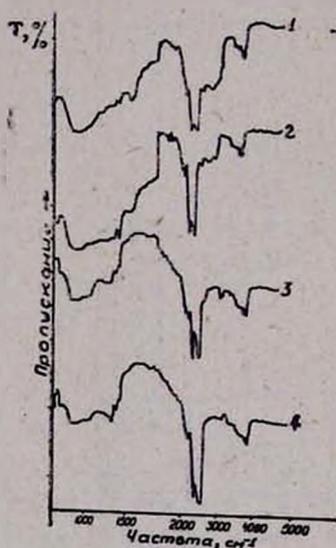


Рис. 3. ИК спектры кальций-магниевого гидрометасиликата, высушенного при температурах: 1—100; 2—350; 3—680; 4—800°.

**Кальций-магниевый гидрометасиликат.** Продукт, полученный при взаимодействии щелочно-кремнеземистого раствора с обожженным доломитом и по химическому составу соответствующий кальций-магниевому гидрометасиликату (образец Б), рентгенографически (табл. 2) не идентичен с тремолитом ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{OH}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ ) [6], гидрометасиликатом кальция [9] и магния (табл. 1) и их стехиометрической смесью (табл. 2). Образец полученного осадка, прокаленный при 900° (табл. 2), рентгенографически идентичен диопсиду [3]. Предполагается, что полученный кальций-магниевый гидрометасиликат представляет собой юрупаит

$(Ca, Mg)_6Si_6O_{17}(OH)_2$  [10], однако идентифицировать их было невозможно из-за отсутствия эталонных данных.

Таблица 2

Рентгенограммы образца Б и смеси гидрометасиликатов кальция и магния

До прокаливании				После прокаливании при 900°					
образец Б		с м е с ь		образец Б		с м е с ь			
d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
3,620	1	2,592	3	3,278	3	3,787	2	1,591	1ш.
3,304	3	2,391	10	2,962	10	3,420	1	1,469	1
3,014	10	2,170	1	2,491	9	3,213	2	1,455	3
2,770	2	2,074	2	2,266	1	2,932	10	1,371	1
2,083	2	1,440	2	2,178	1	2,724	3	1,325	2
1,820	4	1,332	2ш.	2,096	1ш.	2,465	7	1,294	1
1,660	2	1,215	8	2,022	2	2,411	3		
1,529	4	1,038	1ш.	1,830	1	2,301	1		
1,480	1			1,743	3	2,227	1		
1,400	1			1,609	8	2,142	1		
1,307	1			1,494	2	1,991	1		
1,110	1			1,412	5	1,893	1		
0,938	1			1,316	3	1,800	2		
				1,269	3	1,722	9		
				1,237	1	1,642	1		

Дифференциально-термические и термовесовые кривые кальций-магниевого гидрометасиликата (рис. 1) показывают, что потери веса продолжают непрерывно до 1000°. Вода, содержащаяся в молекуле кальций-магниевого гидрометасиликата (2 мол.), выделяется при различных температурах (100—350; 350—700; 700—800°), а потеря веса при 800—1000° падает на долю CO<sub>2</sub>, выделившегося из CaCO<sub>3</sub>.

Исходя из идентичности термических кривых гидрометасиликатов магния, кальция и кальций-магния (рис. 1), а также и результатов исследования адсорбционных свойств гидрометасиликата кальция по методу БЭТ [11], можно предположить, что I и II эндотермические эффекты (100—350 и 350—700°) соответствуют выделению воды, адсорбированной соответственно в порах и между слоями, а вода выделившаяся при 700—800°, является конституционной.

В подтверждение сказанного осадок был высушен до постоянного веса при температурах, соответствующих эндотермическим эффектам. Полученные образцы исследовались химическим и ИК спектроскопическим методами. Данные химического анализа показывают, что после сушки при 100, 350, 680° количество воды в 1 молекуле гидросиликата снизилось до 2,1; 1,0; 0,45 мол., а в образце, высушенном при 800°, вода

отсутствует, т. е. характер связи воды в гидрометасиликате различен. Данные ИКС, приведенные на рисунке 3, показывают, что полоса поглощения  $1600 \text{ см}^{-1}$  исчезает после кушки при  $350^\circ$ , а полоса поглощения  $3450 \text{ см}^{-1}$ , при  $800^\circ$ . Таким образом, кальций-магниевый гидрометасиликат, полученный при каустификации, содержит как адсорбированную воду, находящуюся между слоями, так и конституционную с природой связи воды, характерной для тоберморита.

Исходя из идентичности гидрометасиликатов магния и кальций-магния с тоберморитом по характеру связи воды и ее выделению при нагревании, предполагается, что упомянутые гидрометасиликаты, подобно тобермориту [12], состоят из слоев кремнекислородных лент, между которыми находятся ионы магния или кальция и магния и часть воды.



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок кальций-магниевый гидрометасиликата  $\times 17000$ .

Кальций-магниевый гидрометасиликат, подобно гидрометасиликату кальция, состоит из хлопьевидных агрегатов [2], однако отличается от него показателями преломления  $N_{\text{ср}} = 1,510$ , против  $1,534-1,537$ .

Кальций-магниевый гидрометасиликат с мольным соотношением  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 1,1$  был исследован на электронном микроскопе ЭМ-5 методом суспензии при электрооптическом увеличении 4400 х. Образец состоит как из прозрачных, так и непрозрачных бесформенных зерен величиной в среднем около  $1 \mu$ . (рис. 4). Наименьшие частицы имеют размеры примерно  $0,1 \mu$ .

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ԿԱՌՆՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

VIII. ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԻ ՀԻԳՐՈՍԿՈՒԿԱՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՅԻՋԻԿԱՔԻՄՆԱԿԱՆ ԱՆԱԻՋԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Գ. Է. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ռ

Իենտղենապրաֆիական, դիֆերենցիալ, թերմիկ, բյուրեղաօպտիկական և ինֆրակարմիր սպեկտրակոպիական կոմպլեքսային ֆազլոյին անալիզով ուսումնասիրվել են հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուտիֆիկացմամբ ստացված մագնեզիումի և կալցիում-մագնեզիումի հիդրոսիլիկատները:

Պարզվել է, որ ստացված հիդրոսիլիկատները բիմիական միացութուններ են՝ կալցիում-մագնեզիումային հիդրոմեթասիլիկատ (ենթադրվում է յուրուպիտ  $(Ca, Mg)_6Si_6O_{17}(OH)_2$ ) և մագնեզիումի հիդրոմեթասիլիկատ, որը նույնական է կերոլիտի  $(MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O)$  հետ:

Հաստատվել է, որ սինթեզված հիդրոմեթասիլիկատները ստրեբմորիտի նման պարունակում են ինչպես աղսորբված (միջշերտային), նույնպես և բիմիալիս միացած ջուր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Մանվելյան, *ЖПХ*, 39, 266 (1966); Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *ЖПХ*, 40, 36 (1967); Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Օ. Վ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 849 (1967).
2. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 753 (1967).
3. A. S. T. M (*X-ray diffraction data Cards. Am. Soc. Testing Materials*), 1959.
4. J. Wiegmann, C. H. Horte, *Silicatechnik*, 11, 380 (1960).
5. S. Henln, O. Roblchet, *Clay Minerals Bulletin*, 2, 110 (1954).
6. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат; Москва, 1957 г., стр. 488.
7. C. L. Kalousek, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 236 (1957).
8. З. А. Констант, А. Я. Вайвод. Изв. АН Латв. ССР, *сер. хим.*, № 1,5 (1965).
9. Գ. Ի. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 454 (1967).
10. Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович. Твердение вяжущих при повышенных температурах. Стройиздат, Москва, 1965 г.
11. Т. В. Кржоян, Գ. Ի. Միքայելյան. Изв. АН Арм. ССР, *ХН*, 11, 307 (1958).
12. H. D. Megaw, C. H. Kelsey, *Nature*, 117, 390 (1958).