ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 11, 1977

УДК 666.015.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ В КСОНОТЛИТ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН и Е. С. МЕЛИК-ИСРАЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1977

В гидротермальных условиях при 150, 200 и 250° изучено фазовое превращение гидрометасиликата кальция, полученного при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов в ксонотлит. Идентификация полученных образцов проводилась с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, ИК спектроскопии и микроскопических исследований.

Установлено, что гидрометасиликат кальция полностью превращается в ксонотлит однородного состава с удельной поверхностью 84 $м^2/г$, при 250° и продолжительности автоклавной обработки 2 часа.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 15.

Взаимное превращение гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях изучено недостаточно хорошо. Однако установлено, что превращение гидросиликатов зависит от соотношения C/S смеси и температуры процесса. Для состава C/S=1:1 при температуре ниже 100° термодинамически устойчивыми являются тоберморитъ; выше 100° наиболее вероятно образование ксонотлита [1, 2].

Синтез ксонотлита производится из извести и кварца (или силикагеля) в гидротермальных условиях. Скорость образования ксонотлита зависит не только от мольного соотношения B/T, температуры и продолжительности опыта, но и от чистоты, тонины помола и удельной поверхности исходных продуктов [1, 3, 7]. Поэтому оптимальные параметры, рекомендуемые для синтеза ксонотлитов, у разных авторов резко отличаются. Так, в [1] необходимое время превращения при 300° равно 120 час., а в [3]—5—10 час.

Взаимодействие гидроокиси кальция с SiO_2 рассматривается в следующей последовательности: $H_2SiO_4^{2-}$ → образование CSH(II) → → образование CSH(I), тоберморит и далее ксонотлит [1, 3, 4].

Ребиндер, исходя из вышеуказанной схемы превращения гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях и учитывая строение полученных силикатов, считает, что ведущую роль в гидротермальных превращениях играет химическая конденсация силикат-анионов [4].

На основании рентгенографических определений для ксонотлита предложена следующая структурная формула:

$$Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2 \text{ или } C_6S_6H \text{ [5].}$$

Тейлор [6] считает правильной также формулу

$$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2 \cdot O \cdot 2H_2O$$

Синтез однородного тонкодисперсного гидрометасиликата кальция с удельной поверхностью 50—138 $м^2/г$ освоен в промышленных условиях путем каустификации щелочно-кремнеземистых растворов [8, 9].

В данной работе приводятся результаты исследования фазового превращения гидрометасиликата кальция в ксонотлит в гидротермальных условиях. Для синтеза был использован гидрометасиликат с соотношением C/S=0,95, удельной поверхностью 138 $м^2/г$, содержащий R_2O в пересчете на Na_2O—0,5%.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 250 *мл*, снабженном мешалкой (скорость вращения—100 *об/мин*), внешним электроподогревом и терморегулятором, позволяющими поддерживать заданную температуру с точностью до ±3°. В автоклав загружалась пульпа метасиликата кальция при соотношении Ж:Т=4:1. Опыты проводились при 150, 200, 250° и продолжительности опыта 2 часа. После опытов пульпу фильтровали, осадок подсушивали при 60°.

Для идентификации полученные образцы были исследованы с помощью дифференциально-термического, рентгенографического анализов, ИК спектроскопии и микроскопического исследования.

ИК спектры поглощения снимались на автоматическом спектрофотометре UR-20 в области 400—3800 $см^{-1}$. Образцы готовились запрессовкой гидросиликата в бромистом калии в форме прессованных таблеток (KBr) с использованием вакуумной пресс-формы.

ИК спектры поглощения гидросиликатов кальция исходного (кр. 1) и после гидротермальной обработки, при 200 и 250° (кр. 2, 3), а также ксонотлита (кр. 4) [10] представлены на рис. 1. Как следует из рисунка, ИК спектры гидросиликата после автоклавной обработки при 200° мало отличаются от ИК спектра исходного. В этом образце обнаружена полоса поглощения 1070 $см^{-1}$, выраженная более четко при 250°, что характерно для ксонотлита.

Полоса поглощения 1200 $см^{-1}$ (рис. 1, кр. 3) характерна для связи при образовании мостиков между волластонитовыми цепочками. Она показывает, что новообразование является результатом конденсации продукта, содержащего гидроксильную группу.

При сравнении линий поглощения ксонотлита (кр. 4) и синтезированного образца (кр. 3), нетрудно убедиться в идентичности их спектров.

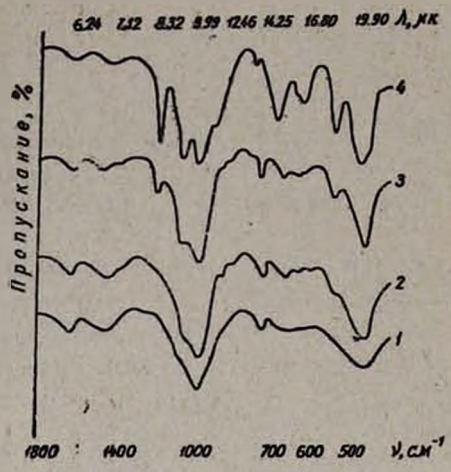

Рис. 1. ИК спектры поглощения гидросиликатов кальция при различной температуре: 1 — исходный, 2 — 200°, 3 — 250°, 4 — ксонотлит [10].

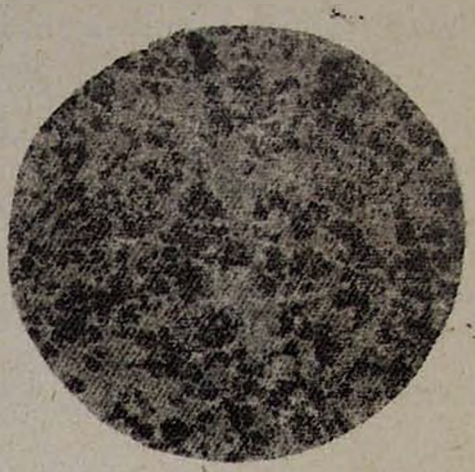

Рис. 2. Микрофотография исходного гидросиликата кальция (ув. ×95).

Кристаллооптическому анализу подвергались пробы исходного гидросиликата и образцы после выдержки в автоклаве при 150, 200 и 250°. Исходный гидросиликат состоит из мельчайших зерен неправильной формы размером 2—3 μ. Фаза обладает двупреломлением, показатель преломления мелких зерен неопределим. В небольшом количестве присутствуют более крупные зерна с показателем светопреломления $N_{ср} = 1{,}564$ (рис. 2).

В образцах, полученных после обработки при 150°, обнаружены укрупненные частицы. Количество крупных и мелких частиц приблизительно одинаково. Образующиеся круглые зерна имеют неправильную форму размером 15—80 μ. Двупреломление отсутствует, $N_{ср} = 1{,}56$.

Повышение температуры до 200° приводит лишь к незначительному увеличению количества крупных частиц. Проба обладает теми же оптическими свойствами. В образце, полученном при 250° (рис. 3), крупная фракция составляет 90—95%. Двупреломление отсутствует, $N_{ср} = 1{,}564$. Мелкая фракция состоит из зерен размером 2—3 μ.

Таким образом, оптические исследования указывают на укрупнение частиц в автоклаве при повышении температуры до 150—250°.

При 250° (рис. 3) почти вся масса превращается в крупные частицы размером 15—80μ., т. е. размер зерен увеличивается ~в 30 раз, увеличивается и коэффициент преломления.

Значение $N_{ср}$ ксонотлита у различных авторов не всегда согласуется. Так, для природного минерала оно равно 1,583 [11], синтетического—1,573 [13]. Нами получено значение 1,564.

Рис. 3. Микрофотография гидрометасиликата кальция после автоклавной обработки при 250° (ув. ×95).

Рентгенографический анализ проводился порошковым методом при железном неотфильтрованном излучении в камерах РКД. Данные межплоскостных расстояний и относительная интенсивность линий рентгенограмм приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий и образцов ксонотлита

I	6	10	7	6	5	3	3	4	4	1	2	3	3
d/n	3,42	3,08	2,78	2,51	2,32	2,03	1,92	1,88	1,83	1,73	1,61	1,51	1,44

При сравнении межплоскостных расстояний сильных и средних линий с литературными и справочными данными [7, 1] видно, что полученный продукт действительно является ксонотлитом. Величины межплоскостных расстояний (d) хорошо согласуются с данными таблицы не только для синтетического продукта, но и для природного [12].

Термический анализ проводился на венгерском дериватографе марки «ОД-102». Для идентификации гидросиликатов кальция, исходного и подверженного автоклавной обработке при 250°, сняты дериватограммы (рис. 4, кр. 1 и 2).

В исходном образце гидрометасиликата кальция обнаружены эндотермические эффекты при 30—195, 195—475, 475—675 и 675—820°, соответствующие потере веса соответственно (%): 8,4; 5,9; 3,3; 4,7, и экзоэффект при 780—820°. Потеря веса до 475° объясняется удалением

свободной и сорбированной воды в межплоскостных пространствах структуры гидросиликата [14]. Потеря воды при 475—675° указывает на образование межслоевых связей Si—O—SiO [1], экзотермический же эффект при 675—820° характерен для CSH [3, 15].

На рентгенограмме образцов, полученных выше 675°, обнаружено изменение структуры, а в интервале 750—820° имеются дифракционные максимумы d/n—2,978; 3,835 и 3,32, характерные для β-волластонита.

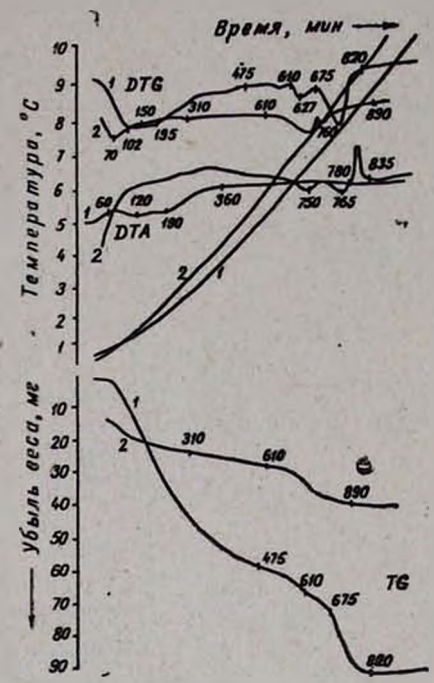

Рис. 4. Термический анализ гидросиликатов кальция: 1 — исходного, 2 — обработанного при 250°.

Таблица 2

Удельная поверхность гидросиликата кальция

Температура, °С	Уд. поверхность, $м^2/г$
исх.	138,56
150	122,14
200	107,38
250	83,90

Образец, синтезированный после автоклавной переработки, при 250° теряет воду в интервале температур 30—310; 310—610 и 610—890, соответственно на 3,5; 2,1 4,2%, т. е. всего на 9,8%, что хорошо согласуется с предложенной Тейлором формулой [6].

Слабый эндоэффект при 750° объясняется образованием β-волластонита [3].

Значение удельной поверхности ($м^2/г$) гидросиликата при различных температурах приведено в табл. 2. Удельная поверхность определялась адсорбцией азота по методу БЕТ.

Как следует из приведенных данных, повышение температуры в автоклаве приводит к уменьшению удельной поверхности исходного гидросиликата на 38%.

Таким образом, исследования, проведенные нами, показали возможность превращения гидрометасиликата кальция, полученного каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов, в ксонотлит однородного состава с удельной поверхностью 84 $м^2/г$ при сокращении продолжительности синтеза.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԿՍՈՆՈՏԼԻՏԻ ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Ս. ՄԵԼԻՔ-ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ

Հիդրոթերմալ 150, 200 և 250° և ռեակցիայի երկու ժամ տևողության պայմաններում ուսումնասիրված է հիմքասիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացիայի պրոցեսում ստացված կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի փոխարկումը կսոնոտլիտի։

Ստացված նյութերի դիֆերենցիալ-ջերմային, ռենտգենոֆազային, մանրադիտակային և ինֆրակարմիր սպեկտրի ուսումնասիրությունները հաստատել են, որ 250°-ում ստացված պրոդուկտը հիմնականում կսոնոտլիտ է 84 մ²/գ տեսակարար մակերեսով։

INVESTIGATION OF CALCIUM HYDROMETASILICATE CONVERSION INTO XONOTLITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN and E. S. MELIK-ISRAELIAN

The conversion of calcium hydrometasilicate, obtained by the caustification of alkali silicate solutions, into xonotlite has been investigated under hydrothermal conditions at 150, 200 and 250°C. Calcium hydrometasilicate was converted into xonotlite with a specific surface of 84 m^2/g. in an autoclave at 250°C, during two hours.

The identification of the patterns was carried out by differential-thermal and X-ray analysis, as well as by microscopic and IR investigations.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоклавная обработка силикатных изделий, под ред. С. А. Кржеминского, Стройиздат, М., 1974.
2. *В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян,* Термодинамика силикатов, Стройиздат, М., 1972.
3. *Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович,* Твердение вяжущих при повышенных температурах, Стройиздат, М., 1965.
4. *В. П. Варламов, О. Л. Лукьянова, П. А. Ребиндер,* ДАН СССР, 190, № 3, 625 (1970).
5. *Х. С. Мамедов, Н. В. Белов,* Записки Всесоюзн. минералогического общества, 85 (1), 1956.
6. *Х. Ф. У. Тейлор,* Гидратация цементов, V Международный конгресс по химии цемента, Стройиздат, М., 1973, стр. 114.
7. *П. А. Торопов, Х. С. Никогосян, А. И. Бойкова,* Тр. V совещ. по эксперт. и техн. минер. и петрогр., 26—31 марта 1956 г., Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 51.
8. *Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, Р. М. Киракосян, Г. Г. Мартиросян,* Авт. свид. № 281438, 1970; Бюлл. изобр. № 29, 1970.
9. *Г. О. Григорян, Г. Г. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 20, 753 (1967).

10. Moeuke Mineralspektren Akademie-Verlag, Berlin, B. D. I (1962), B. D. II (1964).
11. *А. Н. Винчелл, Г. Винчелл,* Оптическая минералогия, ИЛ, М., 1953, стр. 447.
12. *В. И. Михеев,* Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957.
13. *А. А. Баландис, К. И. Саснаускас,* Науч. тр. ВУЗ-ов, Лит. ССР, Химия и хим. техн., 15, 369 (1973).
14. *К. Г. Красильников,* ДАН СССР, 149, 891 (1963).
15. *Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева, Л. С. Зевин, Н. И. Купреева,* ДАН СССР, 120, № 4, 853 (1958).