Армянский химический журнал, т 42, № 3, стр. 161—166 (1989 г.)

УДК 661.183.1 : 549.01 (479.25)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

II. ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. Б. МУРАДЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1987

Установлено, что при мольном соотношении $CaO : SiO_2$ в исходной смеси, равном 0,3 : 1, в гидротермальных условиях (220°, 2 *ч*) синтезируется гидрат дисиликата кальция—окенит, при соотношении $CaO : SiO_2 = 0{,}6 : 1$ структура окенита разрушается с образованием двухкальциевых гидросиликатов; при соотношении $CaO : SiO_2 = 1 : 1$ синтезируется алюминийсодержащий тоберморит в смеси с геллебрандитом. При сокращении времени выдержки гидротермального синтеза до 45 *мин* в исходной смеси образуются кальцийалюмосиликат $CaAl_2Si_2O_3 \cdot 4H_2O$ и двухкальциевые гидросиликаты.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 5.

Ранее нами [1, 2] были установлены условия получения гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция на основе клиноптилолита Ноемберянского месторождения. В данной работе изучен фазовый состав осадков, полученных в указанных условиях, методами рентгенографического, ИК спектроскопического, термогравиметрического анализов. Рентгенограммы образцов сняты на дифрактометре ДРОН-3, излучение CuK_β, фильтр Ni, режим трубки 30 kV, 20 μA. Рентгенограммы образцов, полученных при мольном отношении $CaO/SiO_2 = (0{,}1 \div 1) : 1$, температуре опыта 200°, $Ж : Т = 12 : 1$, продолжительности 2 *ч* приведены в табл. 1, из которой видно, что при $CaO/SiO_2 = 0{,}1 : 1$ изменения в рентгенограмме образца по сравнению с исходным сводятся к перераспределению интенсивностей основных линий и появлению некоторых новых интенсивных линий.

При увеличении соотношения CaO/SiO_2 до 0,3 : 1 изменения в рентгенограмме более значительные, интенсивность основных линий клиноптилолита (d/n = 3,95 и 3,32 Å) падает более чем в два раза, появляются новые интенсивные линии, характерные для гидросиликата кальция—окенита, при дальнейшем увеличении соотношения CaO/SiO_2 до 0,6 : 1 структура окенита также начинает разрушаться, интенсивность основных линий цеолита падает еще больше. При соотношении $CaO/SiO_2 = 1 : 1$ самой интенсивной линией становится линия с d/n = 3,03 Å, характерная для низкоосновных гидросиликатов кальция; на этой рентгенограмме имеются все интенсивные линии, характерные для низкоосновных гидросиликатов кальция (тоберморит 11 Å) [3].

При увеличении соотношения CaO/SiO_2 до 1,5 : 1 в осадке остается до 30% $CaO_{св.}$, что подтверждается наличием на рентгенограмме линий $Ca(OH)_2$, самыми интенсивными становятся линии тоберморита 10 Å, в смеси имеется также двухкальциевый гидросиликат.

Таблица 1

Рентгенографические данные гидросиликатов кальция, полученных при различных мольных отношениях $CaO : SiO_2$

Исходный				$CaO : SiO_2 = 0.1 : 1$		$CaO : SiO_2 = 0,3 : 1$				$CaO : SiO_2 = 0,6 : 1$		$CaO : SiO_2 = 1 : 1$	
J	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n*, Å
31,2	8,45	10,4	4,39	70	9,025	50	7,97	20	2,71	40	5,71	16	3,76
31,2	7,83	20,8	4,23	40	8,043	40	7,69	20	2,57	30	5,57	16	3,52
20,8	7,62	100	3,95	40	6,463	40	7,31	30	2,42	30	4,99	100	3,02
26,0	6,60	100	3,32	50	6,445	30	6,60	20	2,08	30	4,59	68	2,97
15,6	5,86	52	2,95	40	4,25	30	6,45	30	2,06	20	4,50	28	2,79
10,4	5,75	15,6	2,88	80	3,968	30	6,19	20	2,01	20	4,77	24	2,28
10,4	5,21	20,8	2,77	90	3,186	30	4,37	40	1,84	30	3,57	16	1,99
20,8	5,09	5,2	2,55	30	3,058	30	4,17	40	1,83	100	3,38	8	1,90
15,6	4,67			40	2,978	40	4,00	30	1,81	60	3,07	8	1,76
10,4	4,48					40	3,36	80	1,66	80	3,00	32	1,83
						20	3,29	20	1,65	70	2,97	16	1,66
						100	3,06	20	1,64	20	2,81		
						70	2,96	20	1,59	20	2,76		
						50	2,79			20	2,73		

ИК спектры образцов, снятые на ИКС-29 в области 1200—4200 $см^{-1}$, приведены на рис. 1. В ИК спектре образца, полученного при CaO/SiO_2 = 0,1 : 1, имеется широкая полоса в области 950—1050 $см^{-1}$, характерная для природного минерала. При увеличении соотношения CaO/SiO_2 до 0,3 : 1 в спектре появляются максимумы поглощения, характерные для окенита (1375, 1300, 1150, 960, 715, 440 $см^{-1}$), при увеличении соотношения до 0,6 :1 изменения в ИК спектре незначительные. С увеличением соотношения до 1 : 1 ИК спектр становится аналогичным спектру низкоосновных гидросиликатов кальция [4].

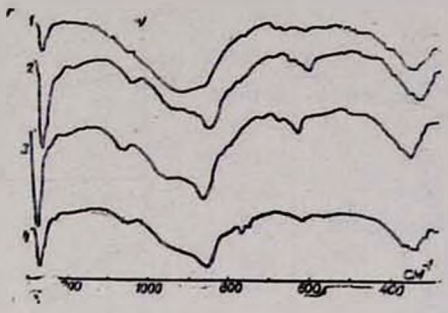

Рис. 1. ИК спектры поглощения образцов, полученных при: 1 – CaO/SiO_2 = = 0,1 : 1; 2 – CaO/SiO_2 = 0,3 : 1; 3 – CaO/SiO_2 = 0,6 : 1; 4 – CaO/SiO_2 = 1 : 1.

Дериватограммы образцов сняты на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей» и приведены на рис. 2—5. На дериватограмме исходного цеолита имеется широкий эндоэффект при 200 и 700°. На ДТА образца (рис. 2), полученного при CaO/SiO_2 = 0,1 :1, сохраняется широкий эндоэффект при 140—320°, характерный для природного цеолита, наряду с этим появляются экзоэффекты при 860, 920 и 960°, обусловленные наличием высококремнистых гидроалюмосиликатов кальция в образце. При увеличении соотношения до 0,3 : 1 интервал эндоэффекта суживается до 230—240°, появляются эндоэффект при 760°, а также один экзоэффект при 830° (характерные для окенита, рис. 3). С увеличением соотношения до 0,6 : 1 и 1 : 1 (рис. 4) на ДТА образцов остается только высокотемпературный экзоэффект (830—860°), характерный для низкоосновных гидросиликатов кальция. При уменьшении времени выдержки до 45 *мин* образуются кальцийалюмосиликаты и двухкальциевые силикаты (табл. 2 и [3]). Из таблицы видно, что при времени выдержки опыта 5 *мин*, CaO/SiO_2 = 1 : 1 и t = 220° интенсивность основных характерных линий исходного цеолита падает до 20 (d/n = 3,95Å) и 28 (d/n = 3,32 Å); в то же время наиболее интенсивными становятся линии кальцийалюмосиликата $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ (d/n = 6,707; 4,847; 2,607; 1,683; 1,458 Å) и гидрата дикальцийсиликата (d/n = 3,08; 2,88; 1,79 Å). Из хим. анализа и рис. 5 видно, что к этому времени количество свободного оксида кальция уменьшается вдвое, составляя не более 20% по весу осадка (в расчете на сухой $CaSiO_3$), соответственно интенсивные линии $Ca(OH)_2$, близкие к 2,62, 1,92 и 1,79 Å, накладываются на линии алюмосиликата и двухкальциевого гидросиликата. При увеличении времени выдержки до 45 *мин* интенсивная линия исходного цеолита d/n = 3,95 Å исчезает; линии, характерные для $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, стано-

вятся интенсивнее, линии, характерные только для $Ca(OH)_2$, также теряют интенсивность, т. к. к этому моменту свободного $Ca(OH)_2$ в осадке находится не более 5% (в пересчете на сухой $CaSl_3$), вместе с тем усиливаются линии тоберморитовой группы гидросиликатов кальция.

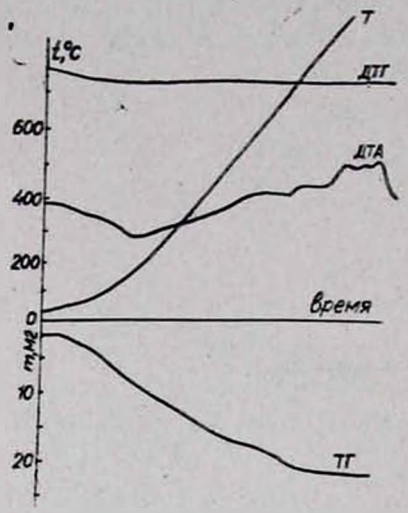

Рис. 2 Кривая ДТА образца, полученного при $CaO/SiO_2=0,1:1$.

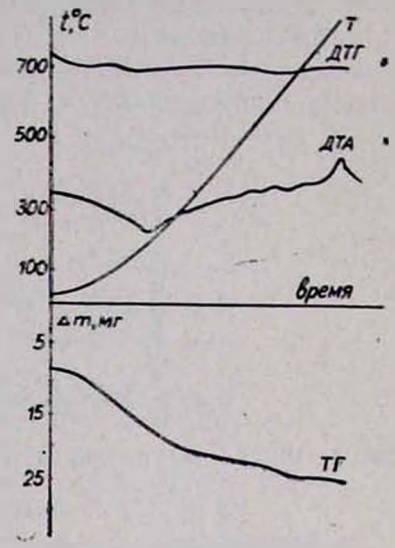

Рис. 3. Кривая ДТА образца, полученного при $CaO/SiO_2=0,3:1$.

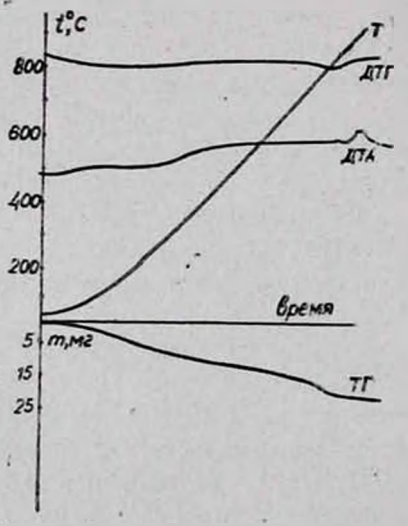

Рис. 4. Кривая ДТА образца, полученного при $CaO/SiO_2=1:1$.

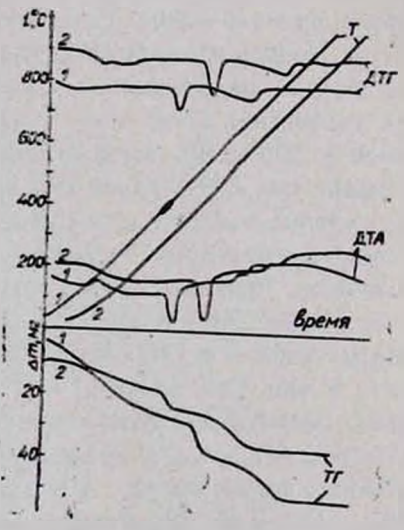

Рис. 5. Кривые ДТА образцов, полученных при $CaO/SiO_2=1:1$; время выдержки: 1 — 5 *мин*; 2 — 10 *мин*.

Электронно-микроскопические снимки образцов, полученных при $CaO/Si_2=1:1$ и ув. х 20000, показывают, что образец резко неоднороден по структуре, и наряду с кристаллической структурой имеется большое количество аморфной массы, имеющей глобулярное строение ске-

лета (размер глобул от 100—250 Å). Наблюдается их агрегация с образованием агрегатов размером до 20000 Å.

Таблица 2

Рентгенографические данные образцов, полученных при 5, 10 и 45 *мин* выдержки

5 *мин*		10 *мин*				45 *мин*			
J	*d/n*, Å	*J*	*d/n* Å	*J*	*d/n*, Å	*J*	*d/n* Å	*J*	*d/n*, Å
10	6,707	9,3	7,83	12	2,8139	20	9,025	15	2,00598
62	4,8478	5	7,49	100	2,6217	22	7,9	53	1,92534
20	3,9515	18	6,916	12	2,4422	13	7,138	17	1,83439
8	3,6926	12	6,559	12	2,2538	11	6,81	33	1,79392
28	3,3264	6	6,2 09	16	2,1317	20	5,68	20	1,68649
24	3,0893	6	6,1935	12	2,0941	9	4,90	11	1,5851
16	3,0278	6	5,8671	9	2,0059	15	4,529	11	1,5464
16	2,8847	11	5,5737	12	1,9556	9	4,3322	17	1,5325
100	2,6069	8	5,3723	40	1,925	3	4,3114	11	1,5099
6	2,2869	6	5,0964	9	1,984	6	3,8015	6	1,4945
42	1,9232	6	4,8742	6	1,8560	8	3,6479	15	1,4817
30	1,7939	12	4,6225	3	1,8518	11	3,59	17	1,4446
5	1,71569	8	4,3532	3	1,8309	13	3,4012	11	1,4411
12	1,6836	8	4,2704	15	1,803	22	3,3143	6	1,3697
8	1,626	14	4,0583			50	3,0278	8	1,3130
10	1,4583	28	3,9001			15	2,7883	15	1,2438
14	1,4446	9	3,8015			100	2,6217	37	1,7906
8	1,3115	22	3,351			13	2,4295	19	1,6864
6	1,2223	18	3,058			8	2,3559	5	1,6260
2	1,1992	15	2,959			11	2,3094	5	1,6052
						13	2,2012	12	1,5703
						18	2,0801	8	1,5511

ԿԱԼՑՈՊՏԻԼՈԼԻՏԻ և ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

II. ՍՏԱՑՎԱԾ ՎԵՐՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ հիդրոթերմալ պայմաններում (220°, t=2 ժամ), երբ ելանյութում CaO/SiO_2 հարաբերությունը 0,3:1 վերջանյութում առաջանում է կալցիումի երկսիլիկատի հիդրատ-օկենիտ։ Երբ ելանյութում կալցիումի օքսիդի քանակը ավելացվում է ($CaO/SiO_2=0,6:1$), օկենիտի կառուցվածքը քայքայվում է և առաջանում է երկկալցիումի հիդրոսիլիկատ, իսկ $CaO/SiO_2=1:1$ դեպքում առաջանում է տոբերմորիտի և հելեբրանդիտի խառնուրդ, որոնք իրենց կառուցվածքում պարունակում են ալյումին։

Երբ սինթեզի ժամանակը կրճատվում է մինչև 45 րոպե, առաջանում է կալցիումի ալյումոսիլիկատ $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ և երկկալցիումի հիդրոսիլիկատ։

A STUDY OF INTERACTION OF CLINOPTILOLITE WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

II. A STUDY OF REACTION PRODUCTS BY PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

A. B. MOURADIAN, O. V. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN and G. H. GRIGORIAN

It has been established that at mole ratio of $CaO \cdot SiO_2$, 0.3 : 1 in a starting mixture under hydrothermal conditions (220 C, 2 hr) calcium disilicate hydrate-okenite is formed, as to $CaO : SiO_2 = 0.6 : 1$ mole ratio the structure of okenite is collapsed resulting in the formation of dicalcium hydrosilicate: aluminium containing tobermorite in a couple with hillebrandite is produced at mole ratio of $CaO : SiO_2 = 1 : 1$. Shortening of the period of hydrothermal synthesis down to 45 *min* results in the formation of calciumalumosilicate — $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ and dicalcium hydrosilicates.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
2. *Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г О.*—Арм. хим. ж, 1989, т. 42, № 2, с. 82.
3. Cumulative Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data. ASTM, Philadelphia, 1969.
4. *Лазарев А. Н.*—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968. 340 с.
5. *Von Alex-Solt, W. Ohnemüller* —Tonind-Ztg. 1970, v. 94, № 5, p. 197.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 166—170 (1989 г.)

УДК 666.172.056

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЕЙ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛА

В. К. АБАДЖЯН

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 4 III 1987

Изучено влияние золей пленкообразующих растворов солей переходных металлов Fe, Co, Ni на упрочнение стекла при закалке. Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия аэрозоля с нагретой поверхностью стекла наблюдается увеличение прочности стекла, достигнутое за счет упрочняющего эффекта покрытия и закалки. Приведены зависимости предела прочности от концентрации раствора и времени обработки стекла в аэрозольной среде.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 2.

На основе тонких пленочных покрытий из оксидов металлов создана серия новых видов изделий строительного и технического стекла. Многие из них с успехом используются в отечественной промышленности. Это токопроводящие, теплозащитные, селективно пропускающие и от-