

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 51, с. 1178.
2. Крокер Р., Шнейдер М., Хаманн К. — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 349.
3. Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н. — Колл. ж., 1976, т. 38, № 3, с. 456.
4. Шония Н. К., Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 3, с. 702.
5. Unger K. K., Beker N., Roumellotis P. — J. Chromatogr., 1976, v. 125, p. 115.
6. Majors R. E. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 448.
7. Жердов Ю. В., Королев А. Я., Миндлин Я. И., Менькова Г. В. — Колл. ж., 1969, т. 31, № 1, с. 202.
8. Камалян О. А., Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 325.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 220—226 (1989 г.)

УДК 661.183.1+549.01(479.25)

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ТУФА И ИЗВЕСТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1987

Изучено взаимодействие туфа и извести в гидротермальных условиях. Исследовано влияние температуры, продолжительности обработки и мольного отношения $\text{CaO/SiO}_2 = (0,1 \div 1,5) : 1$ на ход синтеза.

Установлено, что при мольном отношении $\text{CaO/SiO}_2 = (1 \div 1,5) : 1$ синтезируется смесь гидросиликатов кальция (тоберморит 11 Å, гиллебрандит и ксонотлит) с насыпной массой 0,15—0,20 г/см³, удельной поверхностью по БЭТ $S_{\text{КГ}} = 28,5$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237$ и $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 153$ м²/г.

Полученные гидросиликаты кальция можно рекомендовать в качестве медленно-растворимых удобрений, содержащих калий и кальций.

Рис. 6, табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность получения гидросиликатов кальция и магния на основе некоторых видов кремнеземсодержащего минерального сырья Армении [1]. Большой интерес представляет задача изыскания путей утилизации туфовых отходов республики. В данной работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфов с известью в гидротермальных условиях.

Туфы Армянской ССР имеют сходный, в основном, минеральный состав. Нами был использован риолито-дацитовый ультракалийевый туф Привольненского рудного поля следующего химического состава, масс. %: SiO_2 —68,50; Fe_2O_3 —3,52; Al_2O_3 —14,27; CaO —1,61; MgO —0,85; K_2O —9,05; Na_2O —0,20; ппн—11,05.

Ультракалийевые туфы существенно отличаются от других кислых вулканитов слабой насыщенностью глиноземом, незначительным содержанием оксидов натрия, магния, кальция и чрезвычайно высоким процентным содержанием оксида калия (7,2—12,2%).

Главными породообразующими минералами использованного туфа являются калиевый полевой шпат и кварц.

Исследованиями, проведенными в Геологическом управлении Арм. ССР, установлено, что на Привольненском рудном поле Арм. ССР, кроме ультракалиевых риолито-дацитовых туфов, выделяются и их окварцованные и интенсивно окварцованные разности, состоящие из одних и тех же минералов: калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц, минералы слюды (мусковит, серицит), хлорит, кальцит и акцессорные минералы (серен, апатит, магнетит), отличающиеся количественными соотношениями. Нами был использован туф, состоящий, в основном, из калиевого полевого шпата (66, 94%) и кварца (25%).

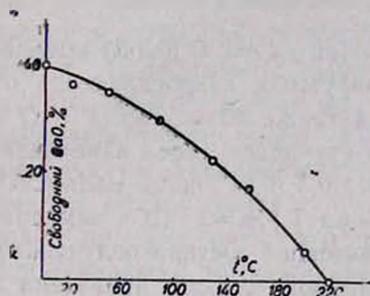


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от температуры.

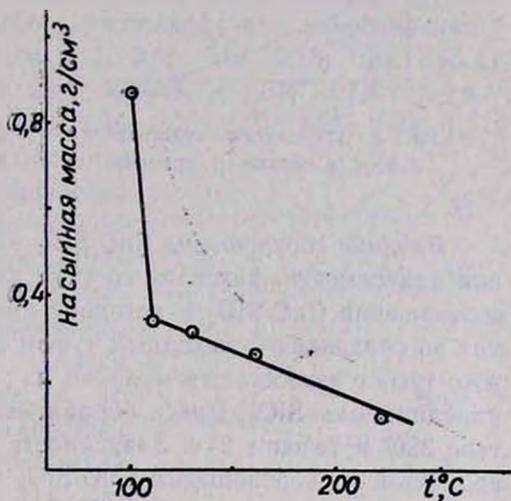


Рис. 2. Зависимость насыпной массы осадка от температуры при $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,3:1$.

Опыты проводились в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин) и загруженных смесью измельченного туфа и известкового молока с добавлением воды до $T:Ж=1:10$. Туф предварительно измельчали в шаровой мельнице и пропускали через сито № 01. Известковое молоко имело концентрацию 180—200 г/л CaO . Полученную после автоклавной обработки шульпу фильтровали под вакуумом, осадок высушивали при 105° до постоянного веса. Определение свободного оксида кальция в осадке проводили этилглицератным методом [2].

Для определения наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние температуры, продолжительности обработки и соотношения исходных компонентов на процесс.

Влияние температуры. Опыты проводили при мольном отношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$ в течение 2 ч при $T:Ж=1:10$. С повышением температуры содержание свободной извести в продукте падает. Как показано на рис. 1, полное связывание извести происходит при 220° . Зависимость же насыпной массы от температуры представлена на рис. 2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,3:1$). Здесь нужно заметить, что $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке не обнаруживается уже при 110° . Однако с дальнейшим увеличением темпера-

туры, вплоть до 220°, насыпная масса продукта продолжает уменьшаться.

Влияние продолжительности обработки. При 220°, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$ и $T:Ж = 1:10$ время полного связывания извести, как показано на рис. 3, равно 1 ч.

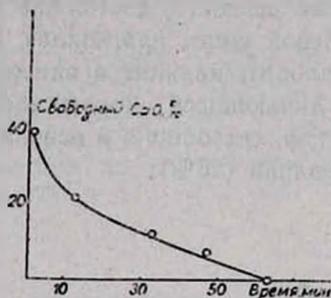


Рис. 3. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от времени.

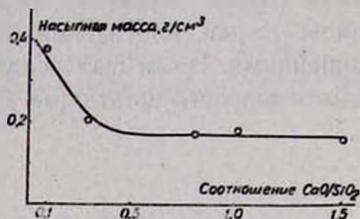


Рис. 4. Зависимость насыпной массы осадка от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в смеси.

Влияние соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси. С целью выявления зависимости фазового состава синтезируемых гидросиликатов от соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси, а также подвижности R_2O в них по сравнению с исходным туфом нами изучались смеси измельченного туфа с известковым молоком из расчета 0,3; 0,8; 1 и 1,5 моля CaO на один моль SiO_2 . Смесь обрабатывали при $T:Ж = 1:10$ и температуре 220° в течение 2 ч. Зависимость химического состава полученных продуктов от соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси приведена в табл. 1. В конечных продуктах $\text{CaO}_{\text{св}}$ не обнаружен.

Таблица 1

Химический состав полученных продуктов

Исходное соотношение CaO/SiO_2	Содержание компонентов, масс. %					
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	ППП
0,3:1	57,95	17,0	12,07	2,93	7,65	0,8
0,8:1	43,83	30,1	6,24	1,43	1,77	13,57
1:1	37,66	33,60	7,64	2,08	1,77	14,86
1,5:1	28,60	42,35	6,63	2,06	0,2	17,40

Из полученных результатов следует, что увеличение соотношения CaO/SiO_2 способствует переходу K_2O из породы в раствор. Так, при соотношениях $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ и 1,5 степень перехода K_2O в раствор составляет соответственно 77 и 97,4 масс. %.

Влияние соотношения CaO/SiO_2 на насыпную массу синтезируемых продуктов показано на рис. 4. Опыты проводили при $T:Ж = 1:10$ и температуре 220° в течение 2 ч. В конечных продуктах $\text{CaO}_{\text{св}}$ не обнаружено, но, как видно из рисунка, с увеличением соотношения CaO/SiO_2 насыпная масса продукта уменьшается.

Таблица 2

Текстурные характеристики образца с $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$

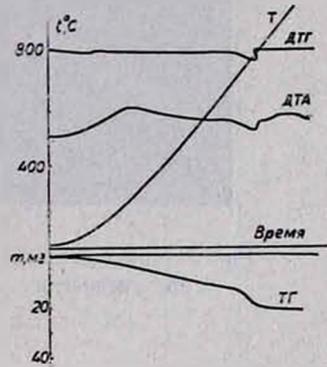
Величина удельной поверхности, по адсорбции, $\text{м}^2/\text{г}$			Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	
криптона	метанола	воды	по бензолу	по воде
28,5	153	237	0,62	1,08

Рентгенофазовый анализ образцов, синтезированных при $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$, 220° и продолжительности обработки 2 ч, показал [3], что в этих условиях синтезируется смесь нескольких фаз гидросиликатов кальция, а именно: ксонотлит ($d/n=3,07; 3,60; 2,81; 2,73; 1,85; 1,65 \text{ \AA}$) тоберморит 11 \AA ($d/n=3,27; 3,14; 2,97; 3,07; 2,17; 1,84; 1,67 \text{ \AA}$) и гиллебрандит ($d/n=8,11; 6,75; 4,07; 3,32; 2,90; 2,37; 2,27; 1,81; 1,74; 1,71; 1,54; 1,57 \text{ \AA}$). На кривой ДТА этих образцов (рис. 5) имеется один эндотермический эффект при 780° , характерный для ксонотлита и гиллебрандита. При соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5:1$ в этих же условиях синтезируется также смесь гидросиликатов. Поскольку гидроалюмосиликаты кальция нами не обнаружены в этих смесях, то можно предположить, что содержащийся в полученных гидросиликатах алюминий находится в решетке тоберморита 11 \AA , заменяя ионы кремния. О получении Al^{3+} -замещенного тоберморита приводятся данные и в работе [4], где авторы изучали влияние различных добавок, в том числе Al_2O_3 , на синтез тоберморита из окиси кальция и кварца. По их данным, добавка до 10% Al_2O_3 способствует образованию Al -замещенного тоберморита. На рентгенограмме при этом изменений не наблюдается.

Это подтверждается также ионным анализом полученных продуктов на содержание Al^{3+} , проведенным на электронном микроскопе РЭММА-202. Как видно из микрофотографии, снятой в рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha$ при увеличении $\times 600$ и ускоряющем напряжении 30 кВ (рис. 6), ионы Al^{3+} (белые точки) равномерно распределены между частицами полученного гидроксиликата.

Нами установлено, что из полученных гидросиликатов кальция оксиды щелочных металлов лучше выщелачиваются водой по сравнению с исходным туфом. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Выщелачивание производили следующим образом: 10 г сухого вещества (исходный туф и гидросиликаты кальция с мольным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,2,0,5$ и 1) заливали 100 мл воды и взбалтывали при 30° в течение 3 мин. Затем пульпу фильтровали и в фильтрате определяли содержание K_2O и Na_2O . Как следует из приведенных дан-

Рис. 5. Кривая ДТА осадка, полученного при $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$.

ных, концентрация K_2O в фильтрате, полученном при таком способе выщелачивания гидросиликата с $CaO/SiO_2 = 0.5$, уже в 4.6 раза превышает концентрацию K_2O в фильтрате, полученном при выщелачивании исходного туфа.



Рис. 6. Микрофотография объекта в рентгеновском излучении $CuK\alpha$ при увеличении $\times 600$ и ускоряющем напряжении 30 кВ.

Таблица 3

Зависимость перехода P_2O_5 в фильтрат от соотношения CaO/SiO_2

Наименование щелочи	Содержание щелочи в фильтрате, г/л			
	соотношение CaO/SiO_2 в гидросиликате			туф исходный
	0.2	0.5	1	
K_2O	0,070	0,23	0,26	0,05
N_2O	9,16	0,027	0,031	0,005

Установлено также, что лимонная кислота взаимодействует с кальцием в гидросиликатах с высокой скоростью. Эти свойства полученных гидросиликатов позволяют рекомендовать их в качестве медленнорастворимых удобрений, содержащих калий и кальций.

Данные рентген-фазового анализа образцов, полученных при $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ и $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.5 : 1$

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$					$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.5 : 1$				
J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å
11	8.672	29	2.271	7	1.501	8	5.033	7	1.442
23	8.117	11	2.223	11	1.476	10	5.010	13	1.367
18	6.891	16	2.170	9	1.431	6	4.874	5	1.335
16	6.758	23	2.132	14	1.412	5	4.366	3	1.297
16	6.417	9	2.113	7	1.402	11	3.865		
16	6.230	9	2.089	11	1.389	5	3.278		
16	4.076	9	2.041	7	1.362	100	3.048		
16	3.986	16	2.000	11	1.321	6	2.848		
11	3.769	11	1.871	9	1.291	35	2.748		
11	3.738	25	1.852	9	1.281	27	2.501		
23	3.604	27	1.841	14	1.262	7	2.408		
16	3.326	25	1.837	14	1.231	20	2.287		
11	3.278	15	1.812	16	1.211	14	2.022		
11	3.201	11	1.743			5	2.141		
59	3.141	11	1.712			16	2.098		
100	3.078	13	1.672			17	1.983		
45	2.971	13	1.661			19	1.914		
6	2.900	18	1.650			19	1.876		
29	2.810	11	1.631			17	1.841		
23	2.788	9	1.601			6	1.768		
13	2.731	6	1.562			10	1.698		
16	2.692	14	1.541			10	1.669		
13	2.383	11	1.522			18	1.635		
13	1.372	7	1.511			9	1.615		

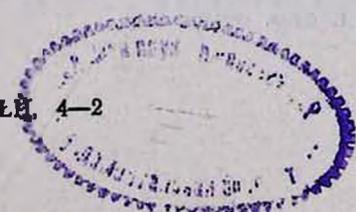
ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՌՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՏՈՒՖԻ ԵՎ ՀԱՆԳԱՄ ԿՐԻ ՓՈԽԱԶԵԿՑՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ՀԻՌՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

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

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոսիլիկատի սինթեզը տուֆից և հանքած կրի փոխազդեցությունից հիդրոթերմալ պայմաններում, կախված ջերմաստիճանից, CaO/SiO_2 հարաբերությունից, փորձի տևողությունից:

Հաստատված է, որ ստացված վերջանյութը իրենից ներկայացնում է կալցիումի հիդրոսիլիկատների տարբեր ֆազաների խառնուրդ՝ տորերմորֆոս 11 Å° գիլենբրանդիտ և կոնոտիտ:

Վերջանյութը ունի $0,18 \text{ գ/սմ}^3$ ծավալային կշիռ և տեսակարար մակերես ըստ ԲԵՏ-ի: $S_{\text{գիլեն}} = 28,5$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237$, $S_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 153 \text{ մ}^2/\text{գ}$:



SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROSILICATES ON THE BASE OF TUFF AND SLAKED LIME UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

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

The synthesis of calcium hydrosilicates by interaction of tuff and slaked lime under hydrothermal conditions at $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mole ratio (0,1 : 1,5) : 1 has been studied.

The influence of temperature, treatment period as well as $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mole ratio on the process has been investigated. It has been found, that a mixture of calcium hydrosilicates (tobermorite, hillebrandite, and xonotlite) with volume weight $0,18 \text{ g/cm}^3$, specific area (by BET) $S_{\text{Kr}} = 28,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 153 \text{ m}^2/\text{g}$, are formed under those conditions. The synthesised hydrosilicates might be suggested as slow soluble Ca and K contained fertilizers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
2. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. — Практикум по технологии вяжущих материалов, М., Высшая школа, 1973, с. 82.
3. Heller J., Taylor H. F. W. — Crystallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956.
4. Каутбаев К. К., Близнюк В. И. — Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 226—231 (1989 г.)

УДК 546.284+542.65

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

М. С. МОВСИСЯН и В. О. МИКАЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1987

Исследован электрохимический метод получения диоксида кремния путем его осаждения из щелочно-силикатных растворов с силикатным модулем > 2 в трехкамерном электролизере, снабженном капроновой тканью и катионообменной диафрагмой. В междиафрагменное пространство периодически вводился природный или синтетический высококремнеземистый материал, подключался постоянный ток. На поверхности платинового анода осаждается диоксид кремния.

Изучены также свойства полученного диоксида кремния при его термообработке. Рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами доказано полиморфное превращение аморфного SiO_2 в α -кварц и кристобалит при автоклавной гидротермальной обработке при 400° и термообработке свыше 400° .

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 3.