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 $CaO : SiO_2$ mole ratio (0,1 : 1,5) : 1 has been studied.

The influence of temperature, treatment period as well as $CaO : SiO_2$ 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 g/cm^3, specific area (by BET) $S_{Kr} = 28{,}5\ m^2/g$, $S_{H_2O} = 237\ m^2/g$, $S_{CH_3OH} = 153\ m^2/g$, are formed under those conditions. The synthesised hydrosilicates might be suggested as slow soluble Ca and K contained fertilizers.

ЛИТЕРАТУРА

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.

Бурное развитие новых отраслей техники—лазерной, электронной и др.—предъявляет в последние годы к кварцевым, оптическим и другим важнейшим видам стекол новые требования.

Существует много способов получения диоксида кремния [1], один из которых связан с многочисленными операциями, что приводит к понижению чистоты получаемого продукта. Представляется необходимым создание способа, позволяющего свести к минимуму число проводимых операций и получить высококачественный продукт, обладающий рядом ценных качеств.

Цель настоящей работы—изучить электрохимический способ получения диоксида кремния и исследовать его некоторые физико-химические свойства. Одним и таких способов является способ получения диоксида кремния электролизом водного раствора силиката натрия в трехкамерном электролизере, снабженном платиновым анодом. Межэлектродное пространство отделяется катионообменной диафратмой и капроновой тканью [2]. В электролизер заливается раствор силиката натрия с любым силикатным модулем (лучше с модулем$\geqslant$2). При работе электролизера в междиафрагменное пространство постоянно вводятся высококремнеземистые материалы (ереванит, перлит, диатомит, кварцевый песок и т. п.). В процессе электролиза на поверхности анода происходит восстановление диоксида кремния с выделением атомарного кислорода согласно реакции:

$$SiO_3^{2-} \longrightarrow SiO_2 + \frac{1}{2}O_2 - 2e$$

По ходу осаждения SiO_2 его содержание в растворе постепенно уменьшается.

Количество ионов SiO_3^{2-} в растворе обеспечивается вводимыми в междиафрагменное пространство природными и синтетическими высококремнеземистыми материалами, которые под воздействием электрического поля постоянного тока растворяются в данной среде, и SiO_2 породы переходит в жидкую фазу. При этом обеспечивается непрерывность процесса осаждения диоксида на аноде, который периодически очищается от осажденного диоксида кремния. Благодаря незначительным размерам пропускных отверстий (до 15 Å) катионообменная диаграмма пропускает только ионы, более же крупные комплексные силикатные анионы тяжелых металлов (железа, никеля, хрома и др. красящих элементов) задерживаются, чем и обеспечивается чистота получаемого продукта. При этом можно получить диоксид кремния с суммарным содержанием: тяжелых металлов—10^{-3}%, натрия—в пределах 0,05—0,1%, влаги—25—40%. После обработки диоксида кремния соляной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой содержание натрия снижается до 10^{-3}%. Для получения более чистого диоксида кремния его кислотную обработку необходимо проводить в автоклаве при 150—180°. В таких условиях уменьшается его удельная поверхность и снижаются адсорбционные свойства, а содержащиеся элементы переходят в жидкую фазу и удаляются фильтрацией.

Данные спектрального анализа показывают, что гидротермальная автоклавная обработка снижает содержание примесей в диоксиде кремния на один порядок. Полученный путем электрохимического разложения диоксид кремния—стекловидный продукт, образующий на поверхности анода крупинки, превращающиеся при раздроблении в прозрачные хрусталикообразные кубики, наподобие мелких кусков битого стекла.

Таблица

Данные спектрального анализа проб, полученных электрохимическим осаждением и при гидротермальной автоклавной обработке

Наименование сырья	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Cu	Mn
Исходный SiO_2	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
SiO_2, обработанный в среде 3—5% HCl при 170°, в гидротермальных условиях	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

В целях исследования поведения диоксида кремния при термообработке последний термообрабатывался в муфельной печи при 400, 600, 800, 1000° в течение 2 *ч*. Исследовалось также поведение влажного диоксида кремния (содержание влаги 20—40%) в автоклаве при 400 и 600° и времени выдержки 4—5 *ч*.

Проведено рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследование образцов диоксида кремния, а также измерены удельная поверхность, объем пор и плотность как исходного, так и термообработанного диоксида кремния.

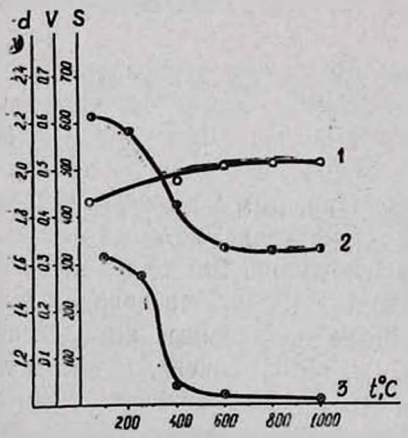

Рис. 1. Зависимость изменения плотности (кр. 1), удельного объема (кр. 2) и удельной поверхности диоксида кремния от температуры обработки.

Как следует из рис. 1, термообработка исходного диоксида кремния приводит к сильному сжатию каркаса кремнеземистого скелета, вследствие чего увеличивается его плотность от 1,9 до 2,3 *г/см*^{3} (кр. 1), вдвое снижается удельный объем пор от 0,6 до 0,3 *см*^{3}*/г* (кр. 2), снижается удельная поверхность от 500 до 10—30 *г/см*^{2} (кр. 3).

Как следует из кривых рентгенограмм рис. 2, аморфный диоксид кремния до 400° (кр. 1) сохраняет свою модификацию. При 600—1000° (кр. 2, 3, 4) он превращается в кристобалит, чему, по-видимому, способствует содержание ионов натрия. При гидротермальной обработке в автоклаве исходный диоксид кремния полностью превращается в α-кварц с величиной зерен до 100 *мкм* (кр. 5,6). Это превращение подтверждается ИК спектроскопи-

ческим анализом, проведенным на приборе ИКС-29. Интересно отметить, что с увеличением времени гидротермальной обработки размеры кристалликов α-кварца увеличиваются.

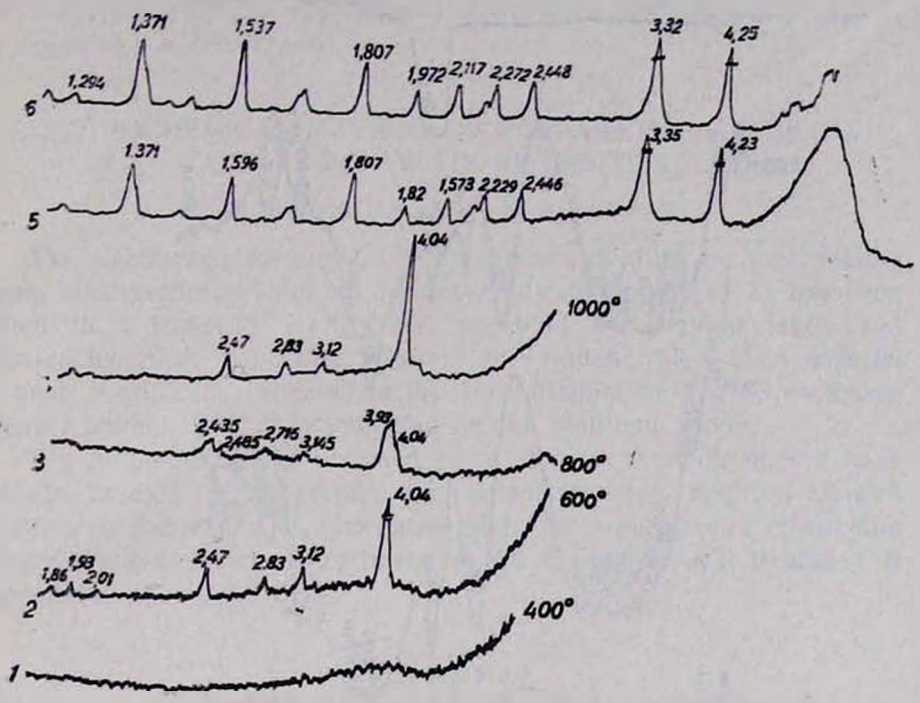

Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных образцов диоксида кремния при 400° (кр. 1), 600° (кр. 2), 800° (кр. 3), 1000° (кр. 4), гидротермальная обработка при 400° (кр. 5, 6).

Из рис. 3 видно, что образец, выдержанный при 400° (кр. 1), имеет полосы поглощения от 1605 до 400 $см^{-1}$, аналогичные полосам поглощения образцов, обработанных при 600 и 800° (кр. 2 и 3), которые характерны кристобалиту. Однако спектрограмма образца I содержит меньше полос поглощения, чем образцы 2 и 3, а полосы деформационных колебаний Si—O—Si на кр. 2 и 3 несколько смещены в сторону более высоких частот. Такое смещение полос свидетельствует об изменении структуры диоксида кремния в процессе термообработки.

В отличие от образцов, обработанных при 400, 600 и 800°, ИК спектрограмма пробы, подвергнутой автоклавной гидротермальной обработке при 400° (кр. 4), имеет дублет в области 780 $см^{-1}$, характерный α-кварцу [3]. Интересно отметить, что эта фаза единственная на спектрограмме. Это доказательство того, что аморфный диоксид кремния полностью переходит в кристаллический 100% α-кварц.

Таким образом, путем электрохимического разложения высококремнеземистых пород становится возможным извлечь SiO_2 из породы в жидкую фазу в виде SiO_3^{2-}-ионов, а затем путем восстановления осаждать SiO_2 на поверхности анода, обеспечивая при этом чистоту целевого продукта. Исследованы также возможные переходы диоксида

кремния из аморфной модификации в кристаллическую, путем его термо- и гидротермальной обработки в интервале различных температур.

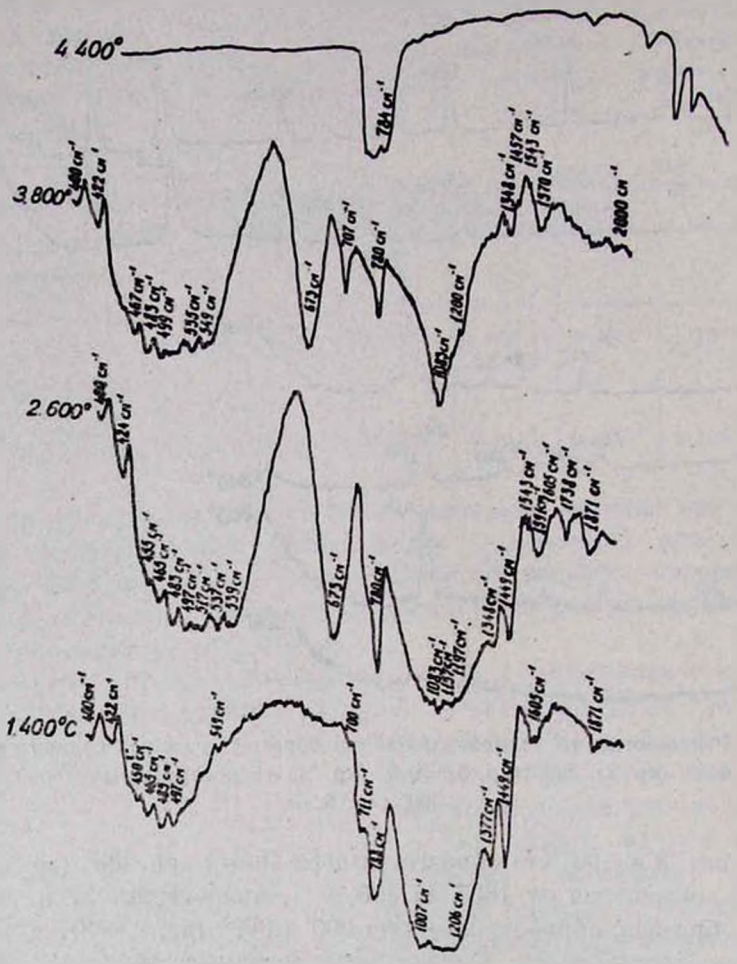

Рис. 3. ИК спектрограммы термообработанных образцов при 400° (кр. 1), 600° (кр. 2), 800° (кр. 3) и гидротермальной обработки при 400° (кр. 4).

ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Վ. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Հետազոտված է էլեկտրոքիմիական եղանակով $\geqslant 2$ սիլիկատային մոդուլով հիմնասիլիկատային լուծույթներից սիլիցիումի երկօքսիդի ստացումը նստեցման ճանապարհով, եռակամերային էլեկտրոլիզյորի մեջ, հագեցված կապրոնի և կատիոնափոխանակիչ թաղանթներով։ Միջթաղանթային տարածություն ընդհատումներով մտցվում է բնական կամ արհեստական բարձր սիլիկահող պարունակող նյութ միացված հաստատուն հոսանքին։ Պլատինե անոդի մակերեսին նստում է SiO_2-ը։

Ուսումնասիրված են նույնպես սիլիցիումի երկօքսիդի հատկությունները։ Ռենտգենոգրաֆիայի և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ապացուցված է ամորֆ SiO_2-ի պոլիմորֆ վերափոխությունը α-կվարցի և կրիստոբալիտի 400°-ում ավտոկլավային հիդրոթերմալ մշակման և 400°-ից բարձր ջերմային մշակման պայմաններում։

ELECTROCHEMICAL METHOD OF PREPARATION OF SILICA AND STUDY OF ITS PROPERTIES

M. S. MOVSISSIAN and V. H. MIKAELIAN

The electrochemical method of preparation of silica by precipitating it from alkalinesilicate solutions having a silicate module of Z_2 has been studied in a triplecell electrolyzer, provided by a nylon fabric and cation-exchanging diaphragm. Natural or synthetic high silica material has been periodically injected in the inter-diaphragm space, switching on direct current. SiO_2 is precipitated on the platinum anode.

The properties of the obtained silica after its thermotreatment have been also studied. X-ray-graphic and IR-spectroscopy methods showed a polymorph conversion of amorphous SiO_2 into α-quartz and cristobalite on hydrothermal autoclave treatment at 400°C and thermal treatment at temperatures above 400°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Манвелян М. Г., Абаджян К. С., Микаелян В. О., Налбандян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 12, с. 1069.
2. Авт. свид. 867943 (1981), СССР/М. С. Мовсисян, М. Е. Манукян—Бюлл. изобр., 1981, № 36.
3. *Плюснина И. И.* — Инфракрасные спектры силикатов, М., МГУ, 1967.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 231—236 (1989 г.)

УДК 548.3+546.248.824.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

I. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

Р. А. ГРИГОРЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН
Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 27 VIII 1987

Низкотемпературная плазма водород-кислородного пламени использована для синтеза сложных тугоплавких оксидов. Показана идентичность рентгенограмм и мессбауэровских спектров соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$, синтезированных керамическим методом и в низкотемпературной плазме. В системе $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$