

ВОЛЛАСТОНИТ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1989

В связи с возрастающим интересом в стране к синтезу и применению волластонита в различных областях народного хозяйства нами обобщен литературный материал последних тридцати лет по данному вопросу.

Рис. 4, табл. 5, библиографических ссылок 70.

Природный материал—моносиликаты кальция, отвечающий формуле CaSiO_3 (48,3% CaO , 51,7% SiO_2), назван волластонитом в честь английского химика-минеролога Волластона (1766—1828 гг.).

Природный силикат кальция встречается в нескольких полиморфных модификациях: низкотемпературная (волластонит) и высокотемпературная (псевдоволластонит). Низкотемпературная модификация встречается в двух формах—моноклинной (параволластонит) и триклинной (волластонит).

Псевдоволластонит обычно считается триклинным. Было показано [1], что элементарная ячейка триклинная, но плоскости псевдосимметрии ее перпендикулярны всем трем кристаллографическим осям. Поэтому ячейка может быть также охарактеризована как псевдогексагональная [2], но можно выбрать и большую ячейку, которая будет псевдоромбической. Псевдоволластонит имеет более высокое двупреломление, чем волластонит.

Структурные различия между двумя низкотемпературными формами сводятся к порядку чередования цепочек: при параллельности и одинаковости ориентировок тетраэдров соседних цепочек возникает триклинная модификация, при чередовании двух возможных сочетаний тетраэдров в цепочках возникает моноклинная симметрия. На рис. 1 сверху и снизу представлены два возможных параллельных расположения цепочек тетраэдров, дающих триклинный волластонит, а в центре, где происходит смена ориентировок, можно выделить моноклинную ячейку. Таким образом, моноклинный политип возникает при чередовании триклинных слоев в обеих возможных ориентировках [3].

Кроме вышеуказанных структурных форм силиката кальция, синтезирована высокобарическая модификация—волластонит II, существующая при давлении выше 30 кбар. Трое [4] показал, что волластонит II дает более или менее изометрические, плохо образованные призматические кристаллы с показателем преломления и двупреломлением выше, чем у обычного волластонита (табл. 1) [10].

При атмосферном давлении переход чистого волластонита I в псевдоволластонит происходит при температуре 1125° (рис. 2). Псевдоволластонит плавится при 1544°. Тройная точка, где существуют

псевдоволластонит, волластонит I и жидкость, находится при 1588° и 23 кбар [17] (рис. 2).

Свойства волластонита, указанные в табл. 1 и на рис. 2, характерны для CaSiO_3 —волластонита в чистом виде. В природе, однако, волластонит редко встречается свободным от примесей. Он во многих местах содержит кальцит, кварц. Очистка и обогащение таких руд требуют сложной технологии [5], что сильно влияет на себестоимость конечного продукта и ограничивает сферу его применения.

Рис. 1. Два типа построения решетки волластонита из кремнекислородных цепочек. Сверху — первый тип связи, снизу — второй. Волластонитовые триклинные решетки показаны пунктиром. В центре, где имеет место двойниковое срастание, сплошными линиями показана моноклинная ячейка волластонита

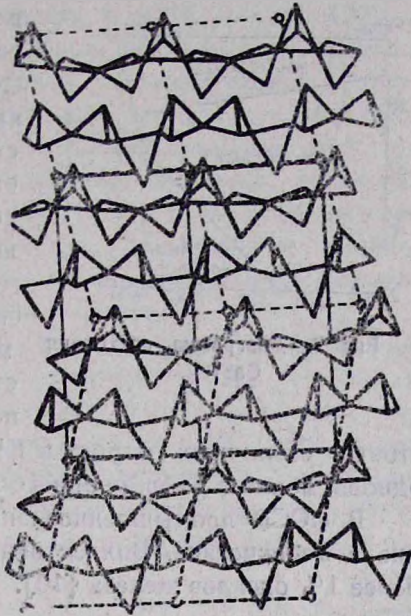


Таблица 1
Оптические кристаллы и константы решетки минералов

Показатели	Еолластонит	Параволластонит	Псевдоволластонит	Волластонит II
N_g	1,632	1,632	1,654	1,662
N_m	1,630	1,630	1,611	1,653
N_p	1,618	1,618	1,610	1,636
$N_g - N_p$	0,014	0,014	0,044	0,026
$c : N_g^2$	30—44		9	
bN_m	4—5	0		
$2V$	(38—60)		+ (малый)	
$a, \text{\AA}$	7,94	15,42	6,90	
$b, \text{\AA}$	7,32	7,32	11,78	
$c, \text{\AA}$	7,07	7,07	19,65	
α	90°03'	90°00'	90°00"	
β	95°17'	95°24'	90°48'	
γ	102°28'	90°00"	119°18'	
Пространственная группа	$P\bar{1}$	P2	P1	
z	6	12	24	



Месторождения волластонита встречаются довольно редко [6, 7]. Основными его производителями являются США, Финляндия, Мексика, Индия, Турция и Кения. В Европе промышленные месторождения установлены только в Финляндии и Югославии [8]. Рудопроявления волластонита известны также в Румынии. Выпуск волластонита

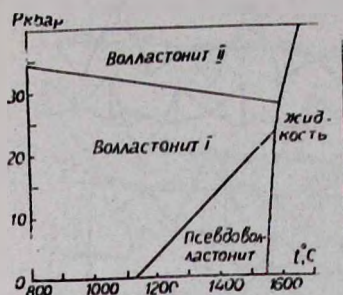


Рис. 2. Диаграмма состояния CaSiO_3 .

в Финляндии составляет 6 т. т. в год, сведений о выпуске концентрата в Югославии не имеется. Двадцать лет тому назад мировая добыча волластонита составляла около 40 т. т. в год, и он имел ограниченное применение. Сегодня мировое производство волластонита оценивается приблизительно в 150 т. т. в год и он имеет достаточно широкий спектр применения. В 1973 г. максимальная цена за 1 т волластонита составляла 37 долларов. За период с 1974 по 1983 г. цены на природный волла-

стонит различных марок в США возросли до 110—513 дол./т при одновременном расширении ассортимента [9].

В СССР промышленное значение имеет Койташское месторождение в Узбекистане. Волластонит здесь не очень чистый, он содержит более 1% оксидов железа [10].

Области применения волластонита

Волластонит имеет низкий коэффициент усадки и низкий коэффициент термического расширения ($6,5 \times 10^{-6}$ мм/мм/град); растворимость его в нейтральной воде при 25° равна 0,0095 в 100 мл (рН 10% шлама около 10); белизна сорта, содержащего 99% материала 325 меш, составляет 92—96%; как правило, химически не активен.

Волокнистая структура минерала придает высокую механическую прочность обожженным изделиям, которые могут быть распилены и просверлены почти как дерево и хорошо держат гвозди и винты. Вышеуказанные свойства и объясняют широкое применение его в различных областях народного хозяйства. Так, в настоящее время волластонит является одним из признанных наполнителей в производстве керамики, пластмасс, изоляционных материалов, лакокрасочных покрытий, специальных стекол, акустических плиток и т. д. [5, 10, 29].

Практический интерес к волластониту как сырью для керамической промышленности обусловлен возможностью резкого сокращения срока обжига изделий, снижения температуры обжига, а также применения однократного обжига облицовочных плиток. При этом повышается прочность на изгиб, достигается минимальное водопоглощение черепков, предотвращается процесс образования трещин, расслоений и прочих дефектов изделий. Положительное воздействие волластонита на скорость обжига объясняется почти линейным харак-

термом его термического расширения и отсутствием выделения химически связанной воды в процессе обжига [21, 67]. В работе [11] показано, что керамические массы на основе волластонита являются одними из оптимальных для скоростного обжига.

Недостаточная термостойкость керамического сырого материала ограничивает скорость нагрева и охлаждения изделий. Авторы работы [12] проводили исследования по определению термической стойкости масс облицовочных плиток при скоростном и традиционном обжиге. На основании проведенных экспериментов они пришли к следующим выводам: 1) введение волластонита в состав керамических масс понижает коэффициент термического расширения образцов, повышает их термостойкость и сужает интервал плавления; 2) при использовании масс, содержащих 5—10% волластонита при обжиге в туннельных печах и 40—50% волластонита при скоростных режимах обжига, получают наиболее высококачественные изделия.

Особый интерес, по опыту США, представляет использование волластонита в производстве глазури, глазурной фритты, флюсов и цветных протрав (смакты) [5]. Исследованиями установлено, что содержание фритты в глазури можно понизить до 20%, снижая при этом стоимость глазури. В работе приводятся примеры составов блестящей белой глазури с содержанием волластонита 16—15%. Применение волластонита с размером частиц менее 10 мкм позволяет получить глазурь более высокого качества.

Волластонитовая керамика применяется также для изготовления электроизоляционных материалов с высоким коэффициентом изоляции. При этом изолирующая способность материала увеличивается на 50—60%. Кроме того, создан изоляционный материал, имеющий сверхвысокий коэффициент изоляции [13]. Его масса состоит из волластонита, а флюс — из силиката свинца, диэлектрические потери составляют 0,00099. В этой же работе приводится пример получения пенокерамики холодного отверждения. Ее получают из смеси тонкоизмельченного волластонита (от 325 меш до 1 мкм), гидроксида алюминия и фосфорной кислоты. Полное отверждение массы происходит в течение 1 ч. Такой жаропрочный пеноволластонит с низкой плотностью и хорошими изоляционными свойствами применяется для изоляции стальных каркасов зданий и в особенности для изоляции сборных домов. Органические пены, применяемые в настоящее время, представляют серьезную опасность в пожарном отношении. Возможность изготовления изоляции, застывающей на месте применения, без подогрева, очень важна для промышленного использования. Такого рода паста выступает в качестве полностью неорганической керамической краски. При нанесении ее на бетонную или другую поверхность примерно через 24 ч образуется твердое монолитное покрытие, характеризующееся термостойкостью, устойчивостью к климатическим воздействиям и не подвергающееся коррозии солями. Реакцию холодного отверждения можно замедлить введением борной кислоты и поддерживать сырьевую массу в виде пасты практически бесконечно.

Одной из американских кампаний разработан состав электроизо-

ляционного фарфора, в состав которого вводится 20% волластонита [5]. Применение волластонита в данном случае ведет к снижению стоимости готовой продукции примерно в 20 раз. Полученный изоляционный материал допускает очень незначительную утечку электричества и поэтому его можно применять также в электронных приборах. Кроме того, он используется при изготовлении авиационных запальных свечей, которые при работе в турбореактивных двигателях нагреваются до температуры от нескольких сотен до тысячи градусов.

Особый интерес представляют исследования по созданию рецептуры и технологии производства волластонитового фарфора с низкой температурой обжига [14]. Используя составы масс с содержанием от 30—50% природного волластонита, авторы при 980—1080° получили фарфор с нулевым водопоглощением, прочностью при изгибе 480—630 кг/см² и хорошей просвечиваемостью. Воздушная усадка при этом была близка к усадке обычного фарфора, а огневая — меньше. Оптимальный состав массы, %: каолин—40; волластонит—50; фритта—10. Цикл обжига длился 5—6 ч, т. е. в 4—6 раз меньше, чем у классического фарфора. По всем показателям волластонитовый фарфор близок к обычному фарфору, обожженному при 1380°. Ожидаемая экономия расхода энергии при изготовлении волластонитового фарфора составляет 50%.

Волластонит становится все более популярным как добавка к основным сырьевым материалам при производстве строительного кирпича, акустических плиток. Наличие волластонита в изделиях снижает их ломкость и одновременно увеличивает прочность (в ряде случаев на 100%). Так, 2-процентная добавка снижает ломкость кирпичей на 30—100%, в зависимости от исходного сырья, а 4-процентное содержание волластонита увеличивает прочность более, чем на 100%.

В США волластонит используют также в производстве специальных видов стекла и стекловолокна. При добавлении волластонита в сырьё, которое идет на производство стекловолокна, понижается ломкость стекловолокна, и в связи с повышением содержания окиси кальция уменьшается магнитное влияние железа, содержащегося в сырьё.

В производстве стекла сочетание стекловолокна с волластонитом способствует понижению температуры, при которой идет технологический процесс, что качественно улучшает поверхность стекла. В работе [15] приводятся данные по использованию силикатов кальция при синтезе электрокерамических изделий с заданными свойствами.

В работе [16] изучены диэлектрические свойства волластонита и псевдоволластонита. Имелось предположение, что более высокая температура обжига должна ухудшать диэлектрические свойства волластонитовой керамики, вследствие превращения β -волластонита в α -модификацию. Установлено, что нет различий в диэлектрических свойствах этих модификаций волластонита.

Широкое применение волластонит находит также в качестве усиливающего наполнителя в лакокрасочном производстве. Добавка

волластонита повышает водо-, атмосферо- и термостойкость лакокрасочных покрытий, а низкий коэффициент масляного поглощения (20—26 мл на 100 г) позволяет уменьшить расход связующих компонентов, стоимость которых постоянно растет. Волластонит находит применение в рецептурах эпоксидных лакокрасочных материалов, красок и эмалей на основе алкидных смол, а также водно-дисперсионных красок (ВДК) [9]. В США волластонит применяется в трех типах красок: белой подглазурной эмали с добавкой 9% волластонита, поливинилацетатных эмульсионных красках с добавкой чуть больше 9% минерала, грунтовочных и клеевых красках с добавкой 13% минерала.

Широкий марочный ассортимент волластонита выпускает фирма R. T. Vanderbilt Co. Inc. Она предлагает волластониты с высокой степенью белизны ($>88\%$) марок Vensil W—5), Active—9, предназначенные для противокоррозионных ВДК, Vansil W—9 — для толстослойных покрытий, Vancide 51Z, Van-Gel — для красок общего назначения [9]. Волластонит Nyad 400 формы Nycos (США) регулирует рН ВДК, улучшает стабильность красок при хранении, повышает стойкость к мокрому истиранию [18], фирма Gernert (ФРГ) поставляет высокотвердый волластонит S11 для атмосферо- и износостойких покрытий [19]. Синтетический микронизированный волластонит Akkat—200 фирмы Akkat Chemie (ФРГ) разработан для использования в ВДК и способен заменять 25—30% двуокиси титана [20].

В нашей стране для лакокрасочной промышленности выпускаются, в основном, природные наполнители, ежегодная потребность в которых, по данным ГИПИ ЛКП, равняется 200 т.т. Однако производство этих наполнителей ниже потребности и волластонит ни природный, ни синтетический в их число не входят.

Диэлектрические свойства и низкая теплопроводность позволяют использовать волластонит в качестве наполнителя в производстве пластмасс, эластомеров, феноловых и реактивных смол, способствуя улучшению их электроизоляционных, акустических свойств и внешнего вида в сочетании со стабильностью механических свойств и понижением стоимости [22]. Авторы ряда работ [23—27] приводят данные об использовании неорганического наполнителя—волластонита в пластмассах для придания им необходимых свойств.

В США на волластонит приходится 10—15% от общего количества используемых в настоящее время в промышленности пластмасс минеральных наполнителей, а общий рост производства пластмасс с минеральными наполнителями по прогнозам составит около 15% в год. При общем росте потребления волластонита за последние 20 лет около 10% в год, с 1977 г. более быстрыми темпами растет потребность в нем для производства пластмасс. По данным работы [28], потребность в минеральных наполнителях в США составляет около 500 т.т. в год, из них 100 т.т. приходится на волластонит, а мировая потребность в нем составит около 200 т.т. в год. Эта потребность не удовлетворяется. После опубликования в ноябре 1977 г. доклада Американского национального института охраны здоровья (National Institute

of Safety and Health) об абсолютной безвредности этого материала для здоровья человека на основании эпидемиологического обследования рабочих рудника Уилсборо к волластониту привлечено еще большее внимание как к заменителю асбеста и волокнистого талька, которые оказывают вредное влияние на здоровье человека, попадая в легкие в виде мельчайшей пыли. Предельно допустимая концентрация волластонита в воздухе составляет 15 мг/м^3 по сравнению с разрешенными двумя частицами на 1 см^3 за 8 ч при работе с асбестом и тальком.

Промышленно развитые страны взяли решительный курс на самое интенсивное развитие новых прогрессивных материалов—композиционных, полимерных, керамических. Наиболее массовым и сравнительно дешевым композитом является стеклопластик, где упрочнитель—стеклянные волокна, а связующий элемент—смола. В новых композитах используются углеродные волокна и органические волокна (органопластики). Композиционные полимерные материалы устойчивы в агрессивных средах, прочности их превышают прочность стали (более чем в 15 раз), а по весу они более 4 раз легче стали.

Волластонит является чисто белым минералом и относится к коротковолокнистому типу наполнителей. Для этого типа наполнителей отношение наибольшей длины частицы (L) к среднему диаметру (D) лежит в интервале от 10 до 1000. Для волластонита это характеристическое отношение L/D находится в пределах 3–20, что позволяет использовать его в качестве усиливающего наполнителя подобно другим типам коротковолокнистых наполнителей [29].

Волластонит улучшает свойства почти всех полимерных соединений. Он все шире применяется в производстве наполненных термопластов—полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена. Благодаря лучшим электрическим, механическим и тепловым свойствам по сравнению с тальком и асбестом, а также своей безопасности, волластонит может быть использован в больших количествах [29].

Кроме того, показано, что в ряде случаев волластонит обеспечивает необходимую рабочую вязкость полимерной композиции при более высоких степенях наполнения по сравнению с таким классическим наполнителем как карбонат кальция.

О свойствах композитов, содержащих волластонит, приводятся данные в работах [23, 30, 32]. Изучены композиты на основе полипропилена, эпоксидных полимеров, полиамидов, полиуретана. В этих работах отмечены, наряду со снижением стоимости композитов, их высокая термостойкость, стойкость к тепловому удару, низкое водопоглощение, стабильность механических свойств, уменьшение усадки. Электрические свойства полипропилена с волластонитовым наполнителем лучше, чем при использовании асбеста или талька. Как показали исследования, проведенные в Институте механики полимеров АН Латвийской ССР, композиции полиолефинов, содержащие волластонит, синтезированный в ИОНХ АН АрмССР, по ряду характеристик, особенно динамической и квазистатической работе разрушения,

превосходят полиолефины, наполненные как зернистыми наполнителями, так и коротким стекловолокном.

В зависимости от области применения различаются и требования к размерам частиц волластонита. По размерам частиц выпускаются различные марки волластонита [5] (табл. 2).

Как следует из вышеприведенных данных, требуется тонкоизмельченный продукт, что связано с энергетическими расходами. Для измельчения используются специальные стержневые мельницы [10].

Таблица 2

Средний размер частиц и остаток на сите

	Марки (Grade)						
	P-4	P-1	C-1	C-6	C-101	F-1	-1
Средний размер частиц, мкм	7	11	16	23	50,0	32	25
Весовой остаток на сите 325 меш, %	0,05	0,3	3,5	20,8	100	22	6

В связи с резким ростом потребности волластонита в различных областях народного хозяйства страны, где нет месторождений природного волластонита (Дания, Италия, ФРГ, Япония и др.), проявили большой интерес к синтетическому волластониту.

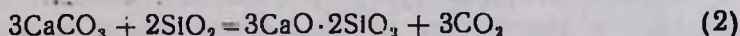
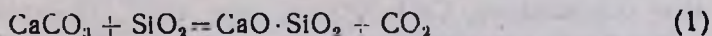
Получение синтетического волластонита

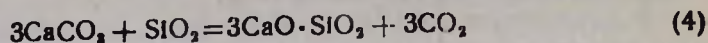
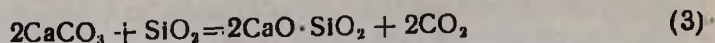
Природным сырьевым материалам присущи определенные недостатки, такие, как неоднородность химического состава, разного рода включения и примеси. Их вид и количество обусловлены природой месторождения. Эти недостатки частично можно устранить обогащением минерального сырья, что связано с определенными расходами [5, 10].

Материалы с однородным химическим и минеральным составом представляют большой интерес для технологических процессов. Волластонит постоянного химического и минерального состава можно получить синтетическим способом: спеканием кальцийсодержащего сырья с диоксидом кремния (твердофазный синтез) или обезвоживанием гидратированных силикатов кальция.

Твердофазный синтез волластонита α -модификации. Изучено взаимодействие окиси, карбоната, а также сульфата кальция с диоксидом кремния. Проведены термодинамический и кинетический анализы этих процессов.

Для системы $\text{CaCO}_3\text{—SiO}_2$ и CaO—SiO_2 термодинамическому изучению подвергались следующие основные реакции [34].



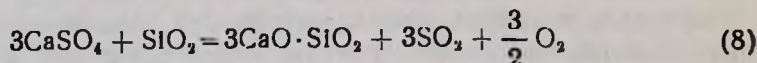
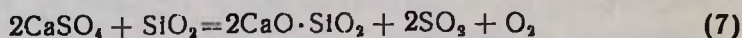
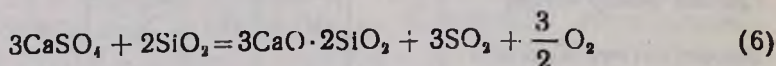
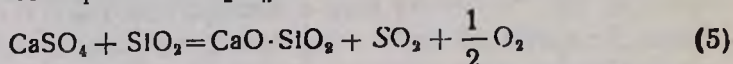


Изучена зависимость свободной энергии ΔG_f° от температуры в интервале 1100—1800 К.

Анализ этих данных показывает, что реакции образования $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ возможны соответственно при 575, 715, 735 и 890 К.

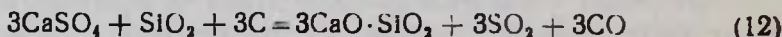
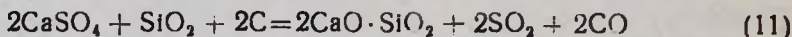
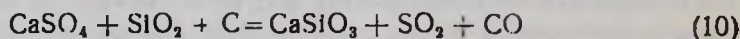
В работе [34] подтверждается, что в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ термодинамическая последовательность аналогична системе $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$.

Для системы $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$ анализированы следующие основные реакции силикаатообразования [34]:



Анализ полученных значений $\Delta G_f^\circ = \varphi(t)$ в температурном интервале 1100—1800 К показал, что образование $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, согласно уравнениям (5—8), оказывается возможным, начиная с 1516, 1580, 1696 и 1866 К.

Для системы $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ термодинамический анализ проводился в интервале температур 300—1500 К для реакций [35].



Из графика $\Delta G_{f,93}^\circ = \varphi(t)$ значение $\Delta G = 0$ получено для вышеуказанных реакций соответственно при 1080, 770, 950 и 990 К (рис. 3, кр. 9—12). В случае же образования CO_2 взамен CO $\Delta G = 0$ получается при температурах 1112, 750, 860, 940° (рис. 3, кр. 13—16).

Таким образом, на основе проведенного термодинамического анализа систем $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$; $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ установлено, что первичным продуктом силикаатообразования являются метасиликаты. Однако, к сожалению, исследование кинетики этих процессов не всегда подтверждает это.

В работах [36, 37] кинетика процесса исследована при молярном соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$ при 1200°. Продукт реакции изучен с помощью рентгеноструктурного анализа. Фазовый состав продукта реакции в зависимости от продолжительности нагревания представлен на рис. 4.

Было установлено, что лишь после 16-часового обжига в смеси обнаруживается наличие 80% метасиликата кальция. На скорость реакции в твердом веществе вследствие ее зависимости от скорости диффузии атомов (соответственно ионов в кристаллах) сильно влияет размер частиц. Измельчение исходных материалов в течение 2,5 ч позволило довести выход реакции до 95%, а время обжига снизить до 7 ч.

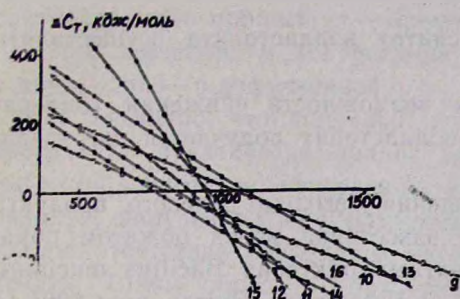


Рис. 3. Зависимость $\Delta G^\circ_{\text{р}}$ реакций в системе $\text{CaSO}_4\text{--SiO}_2\text{--C}$ от температуры в интервале 500–1500° К.

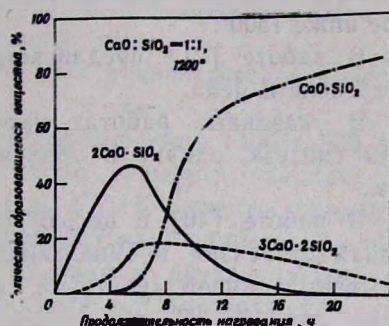


Рис. 4. Зависимость фазового состава от продолжительности опыта.

Как следует из результатов экспериментов, если два вещества могут образовывать несколько соединений в твердой фазе, то последовательность образования соединений лимитируется скоростью диффузии ионов, обменивающихся местами в различных формах. В данном случае в смеси в качестве первичного продукта образуется ортосиликат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ из ортосиликата $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а затем из него — метасиликат. Однако кинетика процесса не согласуется с термодинамическим анализом, подтверждающим возможность образования метасиликата кальция, как более вероятной реакции.

Низкая скорость реакции получения волластонита не позволяет осуществить его промышленный синтез.

С целью интенсификации процесса и исключения возможного образования дикальцийсиликата в Дании и Италии синтез волластонита в промышленных условиях проводился в плаве при 1560° [5]. Шихта содержала кварцевый песок, мел и доломит. Полученный плав для охлаждения выливался в воду. Для получения материала в кристаллической форме охлажденный продукт вновь нагревался в печи до 1250°. Полученный продукт содержал 50% волластонита, а остальную часть составляли геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и акерманит ($\text{MgCa}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

С целью создания одностадийной и интенсивной технологии были предложены различные способы. Из этих работ представляет интерес патент ФРГ [38], где волластонит получают из известняка и кварцевого песка. С целью получения продукта, не содержащего двухкальциевого силиката, в исходной шихте кварцевый песок дозируют в избытке от стехиометрии до 25%. Шихту обжигают при 1380–1420°. Свободный SiO_2 в обожженном продукте превращается в кристобалит. Синтез проводится во вращающейся печи.

В работе [39] предложено получать волластонит из природного сырья, содержащего CaCO_3 и SiO_2 , и, если в нем соотношение $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ отличается от требуемой стехиометрии более, чем на 10%, добавляется в соответствующем количестве кремнезем или карбонат кальция. Для этой цели предлагают использовать кварц, монтмориллонит, криноптилолит. После измельчения шихты до величины частиц < 2 мм ее подвергают гомогенизации и обжигу при температуре ниже 1500° .

В работе [21] предлагается синтез волластонита осуществлять из трепела и мела.

В указанных работах имеется возможность снижения температуры синтеза, однако в продукте волластонит получается загрязненным.

В работе [40] с целью повышения выхода целевого продукта водная суспензия кремнеземистого известняка перед обжигом обрабатывается живой культурой силикатных бактерий *Bacillus mucilaginosus* при $10\text{--}35^\circ$, что позволяет осуществить синтез при 900° и обеспечить высокие скорости синтеза. Метод не проверен в крупнолабораторном масштабе.

С целью интенсификации процесса синтеза и исключения образования двукальциевого силиката в ряде работ предлагается добавлять в шихту 3—5 масс.% сульфата меди [41] или сульфата аммония [42].

Анализ вышеприведенных работ показывает, что при использовании карбонатного сырья скорость реакции заметно повышается, увеличение количества диоксида кремния в шихте выше стехиометрического позволяет избежать образования двукальциевого силиката. Однако вышеуказанные работы не обеспечивают возможности получения волластонита с молярным соотношением, равным единице, синтез проводится при относительно высокой температуре $1380\text{--}1490^\circ$ и относительно большой продолжительности обжига. В этих работах не решен вопрос грануляции исходной шихты, что исключает получение волластонита заданного состава и требует специального очистительного устройства для обеспечения санитарных норм содержания пыли в отходящем печном газе.

В работе [43] предложен способ получения волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса. Метод позволяет получить сернистый газ для производства серной кислоты. Способ проверен на лабораторной и опытно-промышленной установках. Исследовано разложение сульфата кальция в присутствии кварцевого песка и углерода. Изучено влияние количества восстановителя, диоксида кремния, температуры на ход процесса и влияние изменения концентрации диоксида серы от 0 до 10,2% на степень разложения фосфогипса. Установлены оптимальные условия синтеза волластонита путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты: температура— 1200° , продолжительность изотермической выдержки—1 ч, соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$, количество углерода—3% от массы фосфогипса [44, 45].

Изучение кинетической закономерности термической диссоциации сульфата кальция [46] показало, что процесс разложения сульфата кальция в шихте при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=2:2:1$ описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева и носит топокинетический характер:

$$1 - \alpha = e^{-\beta \cdot t^n},$$

где α — доля прореагировавшего вещества; β , n — коэффициенты, характеризующие процесс; t — время обжига, мин.

При значениях $n > 1$ реакция протекает в кинетической области, а при $n < 0,5$ — в диффузионной.

Установлено, что при 1200° и продолжительности обжига 30 мин происходит практически полное разложение сульфата кальция. Химический, рентгенографический анализы и ИК спектр продуктов реакции, полученных при различных промежутках времени, показали полное отсутствие свободного оксида кальция и двукальциевого силиката. Таким образом, образование псевдоволластонита протекает практически полностью, минуя стадию образования C_2S [46].

Экспериментально подтверждена пригодность полученного волластонита в производстве облицовочных плиток [47].

Анализ работ, проведенных по синтезу волластонита в системах $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaCO}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaSO}_4-\text{SiO}_2-\text{C}$, подтверждает, что скорость образования моносиликата кальция увеличивается при использовании CaCO_3 и, особенно, CaSO_4 взамен оксида кальция.

Сравнительно высокая скорость реакции при использовании CaSO_4 объясняется сравнительно более медленной скоростью разложения CaSO_4 , чем CaCO_3 и CaO , а также наличием фторсодержащих соединений и других примесей в фосфогипсе. Замедление скорости образования оксида кальция в реакционной зоне является одним из основных факторов при высокотемпературном синтезе, регулирующим диффузионный процесс образования псевдоволластонита, минуя фазу C_2S . Волластонит, полученный в этом процессе, имеет низкую степень белизны из-за содержащихся примесей, что ограничивает области его применения.

В настоящее время разработаны механические методы активации твердофазных химических процессов [50]. Разработана также радиационно-термическая активация, заканчивающаяся облучением смеси реагентов интенсивными пучками ускоренных электронов [49].

На примере синтеза двукальциевого силиката и других реакций [48, 49] показано, что применение радиационно-термического синтеза позволяет провести твердофазные процессы в более короткое время, нежели при обычном термическом синтезе. Однако, учитывая многотоннажность силикатных продуктов и отсутствие технологического оборудования для их производства, эти методы лишь перспективны.

Представляет промышленный интерес синтез силикатов введением в шихту микродобавок, таких, как MgO , SrO , BaO [51, 52].

В работе [52] установлена положительная роль оксидов металлов II группы. Используя инициаторы направленного синтеза SrO ,

MgO, доломит и др. в отдельных случаях в присутствии активаторов, авторам удалось получить практически 100% α -волластонит со степенью белизны 95%. Синтез проводился при 1250—1350° и времени обжига до 45 мин.

Получение волластонита обезвоживанием гидратированных гидросиликатов. Производство безводного метасиликата кальция этим способом осуществляется в два этапа: получение различных фаз гидратированных силикатов кальция (ГСК) и обезвоживание гидратированных силикатов.

В ФРГ [53] и Японии [54] гидросиликаты кальция получают взаимодействием оксида кальция и диоксида кремния в виде суспензии или пасты в гидротермальных условиях.

В СССР Манвеляном при разработке способа комплексной переработки нефелиновых сиенитов с целью возврата в процесс гидроксида натрия был предложен способ получения ГСК каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком [55, 57]. Предложенный способ известен за границей как метод Soviet Union [5].

Для обеспечения соотношения $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ была применена противоточная схема каустификации и промывки осадка путем 5-кратной репульпации при Ж:Т = 10:1 и фильтрации на барабанном фильтре [64]. Метод позволяет получить ГСК высокой степени чистоты, т. к. щелочно-кремнеземистый раствор подвергается предварительной очистке от красящих элементов. Так как диоксид кремния находился в растворе, взаимодействие с гидроксидом кальция протекает с высокой скоростью, минуя гидратные фазы α -C₂S. Полученный ГСК после сушки, обезвоживания и обжига превращается в волластонит [65]. Авторы считают, что наличие в гидрометасиликате до 0,5% оксида натрия ускоряет процесс образования волластонита.

В работе [62] показано, что гидрометасиликат кальция, полученный указанным способом, при переработке в гидротермальных условиях при 250° превращается в ксенолит.

Предложенный способ дает возможность получения гидрометасиликата кальция (ГМК) высокой степени дисперсности с сильно развитой поверхностью и большой сорбционной влагоемкостью, чем и объясняется возможность его применения в различных отраслях народного хозяйства [68]. Установлено, что ГМК может служить заменителем бора в производстве красок, применять его можно в качестве усилителя в резиновых смесях взамен сажи, мела и талька, он может найти применение в рецептах приготовления глазури в производстве фаянса взамен буры. Интерес представляет также использование карбонизированного метасиликата кальция (КМК) в сухих гальванических элементах взамен пшеничной муки и крахмала.

Добавки ГМК и КМК к солям препятствуют их слеживаемости. Использование ГМК и КМК в полимерных композициях на основе полиэтилена способствует улучшению их физико-механических свойств [69]. КМК, в которой часть оксида кальция (4—15%) заменена оксидом меди или кобальта, является ускорителем отверждения

в композициях ненасыщенных полиэфирных смол, при этом улучшаются также физико-механические показатели композиции [70].

Химизм и кинетика процесса синтеза гидросиликатов. Термодинамические расчеты в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в обычных и гидротермальных условиях, выполненные в работе [34], показали, что для состава $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ при низких температурах до 90° устойчивы тобермориты (пломберит и тоберморит), а выше 90° термодинамически наиболее вероятным становится образование ксонотлита. В гидротермальных условиях при $160\text{—}200^\circ$ и давлении $16\text{—}24$ атм образуется большое количество гидратированных силикатов кальция (табл.).

Таблица 3

Гидратированные силикаты кальция

Новообразования	Стехиометрическая формула	Плотность, г/см ³	Кристаллическая формула	Величина рН 10% пульпы
CSH (II)	$\text{CSH}_{1,94}$	2,43	Волокнистая	11,4
CSH (I)	$\text{CSH}_{11,81}$	2,53	Игольчатая до продолговатых пластинок	11,1
Тоберморит	$\text{C}_8\text{S}_4\text{H}_{14,8}$	2,0	Волокнистая	9,6
Ксонотлит	$\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{1,6}$	2,51	Чешуйчатая	9,4
Гиролит	$\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_{1,75}$	2,33		9,0
Некоит	$\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$	2,06		10,75
Окениит	CS_2H_2	2,41		10,80
Пломберит	$\text{C}_5\text{S}_8\text{H}_{10,7}$			

Гидратированные силикаты кальция теряют воду при различных температурах [53]. Так, при 810° CSH (I) переходит в β -волластонит с характерным экзотермическим эффектом. Ксонотлит теряет воду при $300\text{—}400^\circ$, при 750° переходит в β -волластонит. Тоберморит, подобно CSH (II), имеет эндотермический эффект при $200\text{—}300^\circ$ и экзотермический при $\sim 830^\circ$ и в зависимости от степени основности переходит в β -волластонит или β -ортосиликат.

Гиролит при $70\text{—}150^\circ$ теряет $2/3$ воды, а при $700\text{—}800^\circ$ переходит в α -волластонит с избытком SiO_2 .

Синтез гидросиликатов в системе $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ происходит в гетерогенной системе. Следовательно, одним из лимитирующих этапов должен быть перенос массы в зону реакции. Поэтому при изучении кинетики синтеза гидросиликатов необходимо учитывать параметры, влияющие не только на скорость химической реакции, но и на скорость массопереноса. Факторы, влияющие на массоперенос: растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 в гидротермальных условиях, удельная поверхность исходного диоксида кремния, скорость взаимной диффузии ионов кальция и диоксида кремния в реакционную зону.

Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде понижается с ростом температуры [57] и с увеличением рН. Растворимость диоксида кремния в воде, наоборот, увеличивается с повышением температуры и увеличением рН среды.

Растворимость диоксида кремния в воде зависит также от размера частиц и модификации кремнезема и от доли аморфной фазы [57, 31].

В работах [58, 33] установлено, что дисперсность исходных компонентов влияет не только на скорость образования гидросиликатов кальция, но и на фазовый состав. Установлено, что на первой стадии в гидротермальных условиях в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ синтезируется двухосновный гидросиликат кальция $\alpha-\text{C}_2\text{SH}$. Этот процесс длится до тех пор, пока вся известь не окажется связанной в двухосновный гидросиликат кальция. Далее наступает вторая стадия, в течение которой двухосновный гидросиликат кальция растворяется, а из раствора выкристаллизовываются низкоосновные гидросиликаты кальция.

Таким образом, существует аналогия механизмов высокотемпературного и гидротермального синтеза CSH и необходимо найти пути обеспечения одноступенчатого синтеза в гидротермальных условиях.

В работе [58] изучался синтез гидросиликатов на образцах, изготовленных на кварце с удельной поверхностью $3000-4000 \text{ см}^2/\text{г}$ и извести с удельной поверхностью $26 \text{ см}^2/\text{г}$ при $t = 175^\circ$ в гидротермальных условиях.

Путем непрерывной съемки рентгенограмм через 7—10 мин в течение всего периода гидротермальной обработки было установлено, что уже через 15 мин образуется CSH (I), хотя в образце сохраняется значительное количество свободной извести, т. е. процесс образования CSH протекает одноступенчато.

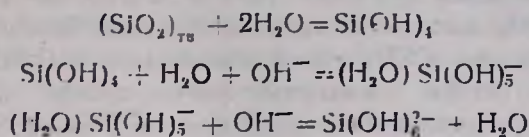
При проведении же опытов с кварцем с удельной поверхностью $1000 \text{ см}^2/\text{г}$ процесс образования CSH (I) существенно отличается. В этом случае процесс идет двуступенчато. Этими работами установлено, что с повышением температуры гидротермальной обработки предельная величина дисперсности SiO_2 , определяющая возможность одноступенчатого образования CSH (I), снижается и, наоборот, с понижением температуры возрастает. Чем больше активность CaO в смеси при заданной температуре, тем больше будет и предельная величина дисперсности SiO_2 для одноступенчатой кристаллизации CSH (I).

Как известно, при гашении извести при высоких температурах ($90-95^\circ$) получается высокодисперсный активный гидроксид кальция, поэтому при использовании негашеной извести не удается синтезировать CSH, минуя образование C_2SH .

Механизм растворения кварца заключается в деполаризации и гидролизе силоксанных связей типа $-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{O}}-\overset{|}{\text{Si}}-$ с возникновением групп $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{OH}$, так что в конечном итоге образуется ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая в зависимости от pH будет находиться либо в гидратированной, либо в ионной форме.

При $\text{pH} < 8$ основной формой существования ортокремниевой кислоты является недиссоциированная H_4SiO_4 , а при $\text{pH} > 13$ — ион SiO_4^{4-} .

Предлагается также следующий механизм превращения кремнезема в силикат [57]:



Образование $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ объясняется по аналогии с существованием $[\text{SiF}_6]^{2-}$ иона.

Вейль [57] предполагает, что ион H^+ проникает в электронную оболочку иона O^{2-} и в результате поляризации уменьшает его диаметр. Таким образом ион $(\text{OH})^-$ приобретает размеры, сходные с размерами иона фтора F^- .

В вышеуказанных схемах при растворении диоксида кремния в воде последняя играет роль активного компонента, а также роль катализатора. Она облегчает процессы диффузии, образования зародышей кристаллизации и роста кристаллов.

В работе [59] механизм образования гидросиликатов в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях объясняется следующим образом: при повышении температуры образуется насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и поверхность кварцевых зерен разрушается по схеме: $\text{H}_4\text{SiO}_4-\text{H}_3\text{SiO}_4^--\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Далее монокремниевая кислота образует с ионами Ca^{2+} первые зародыши фазы CSH. Рост кристаллов ограничен возможностью диффузии SiO_2 через слой видоизмененных фаз CSH, т. к. установлено, что только молекулы SiO_2 могут диффундировать через эти слои.

По мнению Тейлора [60], процесс при автоклавной обработке известково-кварцевых смесей проходит через четыре стадии: возникновение $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightarrow$ образование $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (II) $\rightarrow$ образование $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I) $\rightarrow$ тоберморит 11 Å.

Установлено, что значительное влияние на интенсификацию процесса образования гидратированных силикатов кальция оказывают добавки, которые подразделены на три группы [61]. К первой причислены добавки, проявляющие себя как ускорители этого процесса. Вводимые в малых количествах (около 0,5%) добавки влияют на растворимость взаимодействующих компонентов (NaF , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{F}_6$, K_2TiF_6). Вторую группу составляют активные тонкоизмельченные добавки, которые в гидротермальных условиях взаимодействуют с известняком и образуют переходную фазу. К ним могут относиться глина или Fe_2O_3 . Третья группа состоит из добавок, образующих зародыши кристаллизации, например, бой изделий из гидратированных силикатов кальция.

В работе [63] показана высокая активность диоксида кремния, находящегося в модификациях опалита, тридимита или кристобалита

(синтетического) при синтезе CSH. Предложен следующий способ синтеза: горная порода кварцит-опалит или синтетический тридимит или кристобалит смешивается с гидроксидом кальция и коллоидным фторидом кальция в количестве 0,1—1,0 масс.%, смесь пропаривается при 95—150° в течение 2—4 ч при Ж:Т = (6—4) : 1, фильтруется, сушится и обжигается при 1000—1200° в течение 20—60 мин, продукт получается с 99% выходом и высокой степенью белизны. Способ позволяет синтезировать CSH, минуя образование α -C₂SH. Ионы фтора, как объясняют авторы, повышают растворимость кремнезема, что связано или с увеличением координационного числа Si⁴⁺ до 6 с образованием силикатных ионов с некоторым замещением (OH)⁻ на F⁻, или с тем, что F⁻ влияет на структуру воды, изменяя плотность упаковки атомов кислорода и соответственно плотность воды, что создает подвижность H⁺ ионов, которые являются катализаторами для гидратации диоксида кремния.

Свойства синтетического волластонита, полученного из ГСК. Теоретически температура плавления волластонита в системе CaO—SiO₂ составляет 1544°. Синтетический волластонит, полученный из гидросиликатов кальция, плавится при температуре на 100—200° ниже.

В табл. 5 приведены величины температур плавления и плотности волластонитов, полученных при дегидратации некоторых гидросиликатов кальция.

Таблица 4

Плотность и температура плавления волластонита,
образовавшегося из различных гидросиликатов [66]

Первичная фаза	Температура обжига, °C	Продолжительность обжига, ч	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
CSH (II)	1000	8	2,86	1440
CSH (I)	1000	8	2,82	1380
Тоберморит	1000	96	2,90	1350
Ксонотлит	1100	8	2,96	1440
Гиролит	900	8		1350
Окениит	800	8	2,82	1390
Некоит	1000	24	2,91	1410

Степень белизны синтетического волластонита в сопоставлении с природным определяли на аппарате Цейса-Эльрефо. При использовании MgO в качестве эталона найдена более высокая степень белизны синтетического волластонита по сравнению с волластонитом, добываемым в Финляндии и США [66].

В случае синтетического волластонита не удается получить упорядоченную кристаллическую решетку природного волластонита. Хорошо закристаллизованный волластонит получается при дегидратации CSH, ксонотлита, гидролита и окениита. При сравнении рентгенограмм природного и синтетического волластонита наблюдается различие в распределении интенсивности отдельных полос.

Таким образом, для осуществления промышленного твердофазного синтеза волластонита, конкурирующего по своим качествам с природным волластонитом, необходимо: наличие способа, позволяющего синтезировать волластонит во вращающейся печи при 1250—1350°; наличие сырья: карбоната кальция и диоксида кремния, содержащих минимальное количество красящих элементов; гранулировать шихту для получения продукта постоянного химсостава, надежной работы обжиговой печи; сокращение энергетических затрат и уменьшение содержания пыли в отходящих газах; иметь надежное оборудование для измельчения исходного сырья и продукта, исключающее загрязнение волластонита железом и обеспечивающее получение конечного продукта с гранулометрическим составом, отвечающим требованиям мирового рынка; при получении волластонита дегидратацией гидросиликатов кальция разработать интенсивную технологию сушки, дегидратации и обжига силиката кальция на волластонит.

Таблица 5

‘ степень белизны синтетического и природного
волластонита [65]

Скраска фильтра	Длина волны (μm)	Степень белизны ($MgO = 100\%$)		
		волластонит		
		синтетический	природный	
			Финляндия	США
Синий	464	91,6	81,3	89,2
Бирюзовый	495	92,4	81,6	89,7
Зеленый	541	93,2	82,1	90,4
Желтый	572	93,8	82,4	91,1

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jeffrey J. W., Heller L. — Acta crystal. 1953, v. 10, № 10, p. 507.
2. Kracek F. C. — U. S. Geol. survey bul., № 1144-D, 1968, p. 18.
3. Брэгг У., Кларнигбулл Г. — Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967.
4. Troer F. J. — Zeitschr. Kristallogr., 1969, v. 130.
5. Andreus R. W. — Wollastonite, L., Inst. Geol. Sci., 1970.
6. Шаболов С. П. — Итоги науки и техники. Неметаллические полезные ископаемые. М., ВИНТИ, 1977, т. 5.
7. Smith M. — Ind. Miner., 1981, v. 167, № 8, p. 25.
8. Бабошин В. А. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1964, т. 113, с. 105.
9. Костовская Е. Н., Сугарева Л. В. — Химическая промышленность за рубежом, 1988, вып. 1(301), с. 78.
10. Волластонит/под ред. В. П. Петрова. М., Наука, 1982.
11. Volker W. — Industrie céramique, 1971, № 636.
12. Дегтярь Е. П. — Волластонит/под ред. В. П. Петрова. М., Наука, 1982, с. 93.
13. Chowathary H. R. — Indian Chem., 1977, v. 20, № 1, p. 55.
14. Gonzalez Peha J., Diaz C. Coma, Alvarez-Estrada D. — Enery and Ceram. Proc. 4th Intern. Meet. Mod. Ceram. Technol., Saint-Vincent, 1979. Amsterdam C. A., 1980, p. 125.

15. *Maslennukova G. H.* — XII szilikatipari és szilikatud. Konf. Budapest, 1977, Budapest, 1977. v. 2, p. 1033.
16. *Hayashi Kunio* — J. Ceram. Soc. Jap., 1981, v. 89, № 1028, p. 165.
17. *Huang W. Z., Whyllie P. Y.* — Amer. Miner., 1975, v. 60, № 3/4, p. 213.
18. Mod. paint and Coat J., Conv. Daily, 1973, v. 63, № 18, p. 26
19. Farbe and Lack, 1979, v. 85, № 4, p. 310,
20. Farbe and Lack, 1978, v. 84, № 12, p. 1020.
21. Гальперина М. К. — Стекло и керамика, 1982, № 2, с. 16.
22. *Whitmer M.* — Adhes. Age, 1969, v. 12, № 12, p. 43.
23. Череватский А. М., Хозин В. Г., Воскресенский В. А., Шепель Ю. Ф. — Пласт. массы, 1982, № 5, с. 47.
24. *Hyrosi Ul.* — Plast Age, 1990, v. 26, № 2, p. 101.
25. *Forger Gary* — Plast World, 1980, v. 38, № 8, p. 61.
26. Пат. № 4269755 (1979), США/Fred F., Holube Schenectady N. J., Gerald F. Macke — "Official gazete", 26.05.71, v. 1006, № 4.
27. *Jagadisch Chandra Baby E.* — Pop. Plast, 1986, v. 31, № 11, p. 35.
28. *Choate L. W.* — Proc. 3rd Ind. Miner. Intern. Congr., Paris, 1978, p. 37.
29. Наполнители ряд полимерных композиционных материалов/под ред. П. Г. Бабаевского, М., Химия, 1981, с. 469.
30. *Copeland J. R., Rush O. W.* — Hule тех. у past. 1982, v. 37, № 432, p. 24.
31. Хайнике Г. — Трибохимия, М., Мир, 1987, с. 350.
32. *Jarvela P. J., Le Bell C., Sandelin B., Turmala P.* — J. Mater. Sci., 1986, v. 21, № 12, p. 4193.
33. Баландис А. А., Саснаускас К. И. — Науч. тр. высш. заведений Лит. ССР, химия и хим. техн., 1973, т. 15, с. 365, 385.
34. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedлов-Петросян О. И. — Термодинамика силикатов. М., Изд. лит. по строит., 1965, с. 114.
35. Макарян Э. М., Хечумян Е. М., Григорян О. В. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 572.
36. *Jander W., Hoffmann E.* — Z. Anorg. Allg. Chem., 1934, v. 218, p. 211.
37. Куколев Г. В. — Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, с. 189.
38. Пат. № 1938632 (1972), ФРГ/Wuhrer Josef — РЖХ, 1976, 2М6П.
39. Заявка № 2234241 (1973), Франция/Jacob C. — "Listes" n. 3du 17.1.1975.
40. Авт. свид. № 996325 (1981), СССР/Перес Ф. С., Скрипник В. П., Вайнберг С. Н., Клингер А. Б., Власов А. С., Жук А. А. — Бюлл. изобр., 1983, № 6.
41. Авт. свид. № 1079608 (1982), СССР/Перес Ф. С., Клингер А. Б., Блюдтеас С. Т. — Бюлл. изобр., 1984, № 10.
42. Авт. свид. № 967949 (1980), СССР/Бушлина И. Ю., Свидерская О. И., Пеньшин В. П., Онищенко И. С. — Бюлл. изобр., 1982, № 39.
43. Авт. свид. № 827386 (1977), СССР/Григорян Г. О., Хечумян Е. М. — Бюлл. изобр., 1981, № 17.
44. Хечумян Е. М., Гюламирян Л. А., Алумян Д. И., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1979, т. 12, № 12, с. 939.
45. Хечумян Е. М., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 1, с. 28.
46. Григорян Г. О., Хечумян Е. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 715.
47. Григорян Г. О., Хечумян Е. М., Палян К. М., Галстян М. О. — Промышленность Армении, 1980, № 8, с. 27.
48. Ткаченко Е. В., Аксельрод Н. Л., Воронин А. П., Грибков О. С., Болдырев В. В. — ДАН СССР, 1985, т. 284, № 2, с. 413.
49. Болдырев В. В., Панилов Б. К., Факторович Б. А., Якобсон Б. И. — Изв. СО АН СССР, сер. хим. науки, 1988, вып. 6, с. 3.
50. Авакумов А. Г. — Механические методы активации химических процессов. СО АН СССР, Наука, 1986.
51. Авт. свид. № 1465414 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В. — Бюлл. изобр., 1989, № 7.

52. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В. — Бюлл. изобр., 1990, № 8.
53. Solt A., Örmendiller W. — Tonind. Ztg. und Keramische Rundschau, 1970, v. 94, № 5, с. 197.
54. Schiroki Jochl — Ceramics, 1971, v. 10, p. 777.
55. Авт. свид. 72427 (1948), СССР/Манвелян М. Г. — Бюлл. изобр., 1948, № 8.
56. Манвелян М. Г., Айрапетян А. А., Галстян В. Д. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1961, т. 14, № 1, с. 15; 1961, т. 14, № 2, с. 114; 1961, т. 14, № 3, с. 237.
57. Айлер Р. К. — Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Изд. лит. по строит., архитектуре и строит. материалов, М., 1959.
58. Автоклавиная обработка силикатных изделий/под ред. Кржеминского, Стройиздат, М., 1974.
59. Assarson G. O. — Zement-Ka'k Gips, 1961, v. 14, p. 537.
60. Тейлор Х. Ф. — Четвертый международный конгресс по химии цементов. Стройиздат, М., 1964, с. 159.
61. Бутт Ю. М., Рашкевич Т. Н. — Твердение вяжущих при повышенных температурах, Госстройиздат, М., 1961.
62. Григорян Г. О., Мелик-Исраелян Е. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 898.
63. Авт. свид. 1357352 (1986), СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
64. Авт. свид. 281438 (1968), СССР/Григорян Г. О., Манвелян М. Г., Киракосян Р. М., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр., 1970, № 29.
65. Авт. свид. 528261 (1974), СССР/Манвелян М. Г., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр., 1976, № 34.
66. Lehman H., S-H A. — Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1971, v. 48, № 4, p. 147.
67. Kyrzyk H.G.; Wuhler J. — Keramische Zeitschrift, 1971, v. 23, № 3, с. 127.
68. Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Казарян С. А., Палян Г. С., Багинова Л. Г., Мартиросян А. Л. — Химия и технология глинозема, Труды всесоюзного совещания, Ереван, 1964, с. 465.
69. Авт. свид. № 410051 (1970), СССР/Ирген Л. А., Поне Д. А., Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Путане А. В., Куенкас О. П. — Бюлл. изобр., 1974, № 1.
70. Авт. свид. № 489769 (1973), СССР/Ирген Л. А., Кузнецов Г. К., Манвелян М. Г., Григорян Г. О. — Бюлл. изобр., 1975, № 40.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 315—319 (1990 г.)

УДК 551.482.214

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Г. П. ПИРУМЯН, А. К. ГРИГОРЯН, Е. М. НИКИПЕЛОВА и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Одесский НИИ курортологии

Поступило 20 II 1989

В донных отложениях оз. Севан, р. Гаварагет и лечебных грязях Куяльницкого лимана г. Одессы качественно разделены и количественно определены аминокислоты в зависимости от места отбора пробы и глубины.

Табл. 3. библиограф. ссылок 6.

Одним из важных процессов, влияющих на физико-химические свойства воды, в частности, содержание в ней соединений биогенных элементов, является обмен веществом между донными отложениями и водой.