

6. Калпакян А. М., Косоян А. Ж., Татевосян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 438.
7. Belyakova L. D., Kiselev A. B., Strokina L. M. — Chromatographia, 1985, v. 20, № 9, p. 519.
8. Barrer R. M. J. — Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, p. 415.
9. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. — Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975, с. 385.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 19—25 (1991 г.)

УДК 666.862.011.658.567:548.75

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНЕГЕЛЬ-ОТХОДА С ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, Ю. С. САРКИЗОВА и Э. Б. ОВСЕПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 15 XII 1987

Изучен механизм взаимодействия фторсодержащего кремнегель-отхода с известковым молоком в гидротермальных условиях при 95° и продолжительности 2—3 ч. Выявлено, что при введении гидроксида кальция идет образование вначале фторида кальция, а освободившиеся алюминий и кремний, находящиеся в исходном кремнегеле в виде AlF_3 и H_2SiF_6 , образуют гидратированные мотивы произвольного строения и состава. Затем идет связывание и упаковка этих мотивов, вследствие чего образуется непрерывный ряд гидрогранатов. Показано, что в кристаллическую решетку трехкальциевого гидроалюмината входит тот кремний, который в исходном кремнегелевом отходе находится в виде H_2SiF_6 . Заключительным процессом обработки системы кремнегелевый отход—известковое молоко является образование гидросиликата кальция серии C—S—H (I).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Известно, что при производстве фтористого алюминия образуется большое количество кремнегелевого отхода, для утилизации которого проделаны многочисленные работы [1]. Одним из разработанных методов является обработка суспензии отхода известковым молоком в гидротермальных условиях (95°) при постоянном перемешивании (1—3 ч), при котором можно получить тонкодисперсный белый продукт различного состава и свойств [2].

В данной работе сделана попытка выяснить механизм взаимодействия исходных компонентов в зависимости от содержания фтористых соединений в исходном кремнегелевом отходе и от дозировки известкового молока.

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы по отдельным растворимым компонентам отхода (AlF_3 , H_2SiF_6) с различной концентрацией на основе соответствующих химических реагентов с добавкой чистого $SiO_2 \cdot nH_2O$ или без него, а также использовали раствор, полученный путем промывки кремнегелевого отхода горячей водой, и суспензию кремнегелевого отхода.

Полученные продукты были исследованы ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным и дифференциально-термическим методами. Результаты исследований приведены в таблице и на рис. 1—3.

Повышение рН фильтрата и осадка от 1,7—2,4 до 7,0—8,5 (табл., опыт 1), отсутствие фтор-иона в жидкой фазе и свободного CaO в твердой фазе свидетельствуют о полном связывании фтора и кальция. Это подтверждается также рентгенографическим ($d\ n=1,92$; $3,12\text{--}3,16\text{ \AA}$) и ИК спектроскопическим исследованиями {отсутствие в спектре (рис. 1, а) характерных полос поглощений валентных колебаний связей Al—F и Si—F [3—5]}.

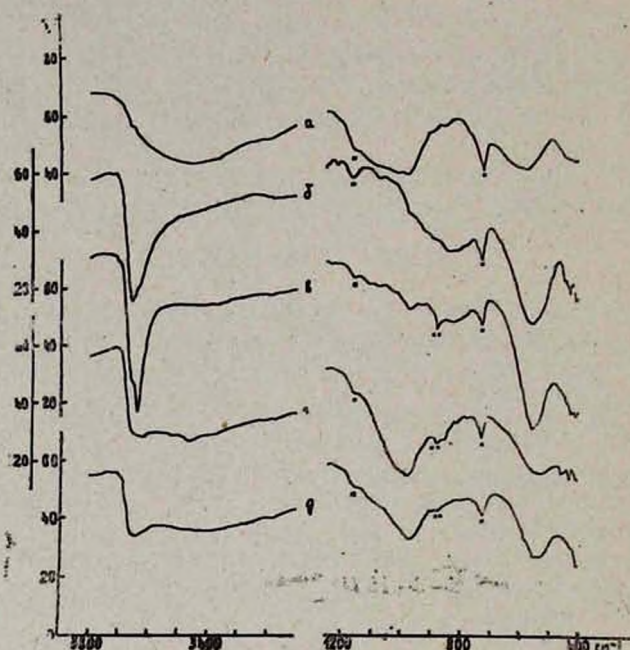


Рис. 1. ИК спектры продуктов, полученных в опытах № 1—5 (табл.), кривые а, б, в, г, д. соответственно.

Сравнительно интенсивная, широкая и пологая полоса поглощения колебаний связей Al—O и Al—O—Al в интервале частот $650\text{--}550\text{ см}^{-1}$, а также присутствие слабо интенсивных полос с максимумами 890 и 855 см^{-1} (рис. 1) свидетельствуют о существовании разных форм алюминатных ионов, с одной стороны, а широкая полоса валентных колебаний гидроксильных групп ($3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$)—о существовании разных гидратированных форм этих алюминатных ионов, с другой стороны [6].

После связывания фтора, находящегося в H_2SiF_6 с кальцием, ионы освободившегося активного кремния, взаимодействуя с водой, возможно, в дальнейшем не превращаются в изолированные кремний-кислородные конденсаты (полное отсутствие полос поглощений с частотами $1100, 800, 470\text{ см}^{-1}$ [3]), а хаотично перегруппировываются с алюминатными ионами через кислородные мостики, образуя гидратированные алюмосиликатные мотивы произвольного состава и строе-

ния. Об этом свидетельствует существующая в спектре полоса 975 см^{-1} , которая авторами работы [6] с уверенностью приписывается колебаниям оксомостиков Al—O—Si в твердых алюмосиликатах, где весовое соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \sim 10 : 1$.

Подача известкового молока в исходную смесь из расчета $\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ и $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ (табл. 1, опыты 2—5), величина pH фильтрата (10,5—11) и осадка (9,4—10,0), а также отсутствие свободного CaO в полученных продуктах дают основание предполагать о полном связывании гидроксида кальция с образовавшимися уже алюмосиликатными мотивами.

Данные ДТА (рис. 3, кр. 1—3) полученных продуктов (табл., опыты 2—4) показывают образование гидрогранатов ряда $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$, сокращенно $\text{C}_3\text{A}\text{H}_6 - \text{C}_3\text{A}\text{S}_n\text{H}_{6-2n}$ [7—8]. Из литературных данных известно, что в зависимости от насыщенности гидрогранатов кремнием происходит смещение эндозффекта от 320 до 520° . В данном случае смещение эндозффекта не превышает 380° , следовательно, происходит образование гидрогранатов со степенью насыщения $\text{SiO}_2 < 0,5$ [7].

Рентгенографические данные вышеуказанных образцов идентичны ($d/n = 2,01-2,03$; $2,27-2,28$; $2,77$; $5,09\text{ \AA}$), что также подтверждает образование $\text{C}_3\text{A}\text{S}_n\text{H}_{6-2n}$ с $\text{SiO}_2 < 0,5$ [8].

Сопоставление ИК спектров (рис. 1 б-д) продуктов, полученных соответственно из опытов 2—5 (табл.), показывает, что в области колебаний алюминатных и алюмосиликатных фрагментов происходят качественные изменения. Так, в спектре синтезированного чистого гидроалюмината кальция (рис. 1 б) наблюдается пологая, но отчетливо выраженная полоса в интервале $850-775\text{ см}^{-1}$ и заостренные полосы с максимумами 558 и 425 см^{-1} , которые, по данным [9, 10], следует отнести к колебаниям Al—O связей в соединении $\text{C}_3\text{A}\text{H}_6$.

В спектре образца, полученного в опыте 3 (рис. 1 в), сохраняются величины вышеуказанных частот и контуры полос, но при этом уже появляется полоса 970 см^{-1} , связанная с колебанием Al—O—Si связи, свидетельствующая об образовании $\text{C}_3\text{A}\text{S}_n\text{H}_{6-2n}$.

Дальнейшее увеличение кремния в $\text{C}_3\text{A}\text{S}_n\text{H}_{6-2n}$ приводит к сильному увеличению интенсивности полосы колебания Al—O—Si связи и почти исчезновению полосы в интервале $850-775\text{ см}^{-1}$ (рис. 1 г, д). По всей вероятности, это свидетельствует о том, что с тетраэдрическим координированным алюминием кремний, занимающий соседствующую тетраэдрическую пустоту [10—11], образует смешанное колебание связи Al—O—Si , лишая тем самым существование колебания Al—O(H) связи.

Следует отметить, что присутствие кремния в структуре влияет также на колебание Al—O связи, где Al находится в октаэдрической координации (558 см^{-1}), снижая величину максимума на $20-35\text{ см}^{-1}$.

В случае отсутствия H_2SiF_6 в исходном кремнегеле и при дозировке Ca(OH)_2 только на фтор и алюминий (опыт 6) в продуктах реакции образуется незначительное количество $\text{C}_3\text{A}\text{S}_n\text{H}_{6-2n}$ с минимальным содержанием кремния (очень слабая полоса при 970 см^{-1}

Изменение фазового состава и некоторых свойств полученных продуктов
в зависимости от вида и соотношения исходных продуктов

№ опыта	Компоненты реакционной смеси	Дозировка в реакционной смеси	pH филь- трага	pH про- дукта	CaO сво- бодный %	Фазовый состав полученных продуктов
1	Промывная вода: $\text{AlF}_3 = 6,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$	8,5	7,7	не обн.	CaF_2 , Гидратированные алюмосиликатные мотивы
2	Водная суспензия из хим. реактива $\text{AlF}_3 = 70 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,3	9,6	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
3	Промывная вода: $\text{AlF}_3 = 10,7 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 0,7 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,6	10,0	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
4	Водная суспензия из хим. реактивов $\text{AlF}_3 = 40 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 17 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,2	9,6	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, $(1-n)\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
5	Промывная вода $\text{AlF}_3 = 6,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,5	9,4	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$
6	Водная суспензия из хим. реактивов $\text{AlF}_3 = 50 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	11,2	9,4	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, $(1-n)\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
7	Водная суспензия из кремнегель-от- хода состава % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 16,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 0,7 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 83,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	10,1	9,8	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
8	Водная суспензия из кремнегель-от- хода хим. состава. % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 25,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,5 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 72,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$	9,21	9,25	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
9	Водная суспензия из кремнегель-от- хода хим. состава % (при Ж : Т = 5 : 1) $\text{AlF}_3 = 25,0 \text{ г/л}$ $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 2,5 \text{ г/л}$ $\text{SiO}_2 = 72,0 \text{ г/л}$	$\text{CaO} : \text{F}_2 = 1 : 1$ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$	11,2	10,6	-	CaF_2 , $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, C-S-H (I)

на рис. 2 а), т. е. аморфный кремнегель в основном остается непрореагированным.

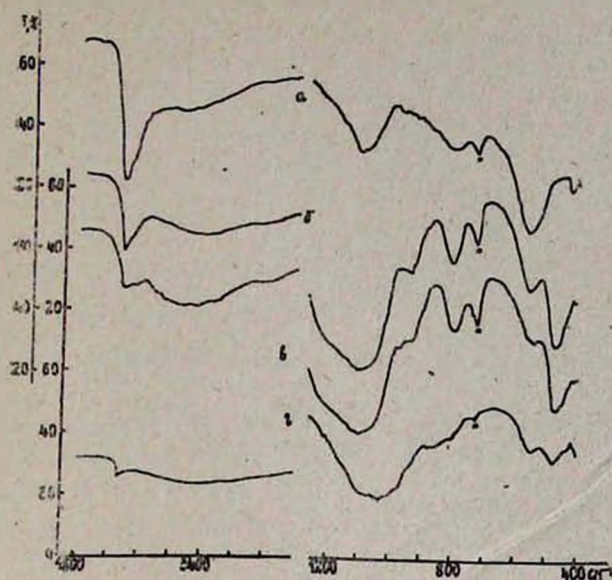


Рис. 2. ИК спектры продуктов, полученных в опытах № 6—9 (табл.), кривые а, б, в, г, соответственно.

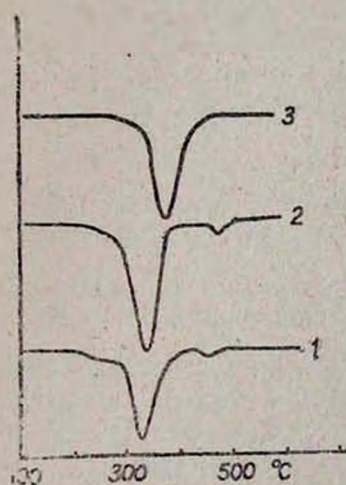


Рис. 3. Дериватограммы продуктов, полученных в опытах № 3—5 (табл.), кривые 1, 2, 3, соответственно.

Отметим, что во всех случаях, где есть образование C_3AN_6 или $C_3AS_nH_{6-2n}$, наблюдается полоса поглощения при 3655 см^{-1} колебаний изолированной ОН группы в C_3AN_6 [10], интенсивность которой уменьшается с увеличением кремния в структуре. Указанные изменения в ИК спектрах наблюдаются также и для продуктов, полученных на основе кремнегель-отхода в опытах 7,8 (рис. 2 б, в).

С дальнейшим увеличением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходной смеси (опыт 9, табл.), после связывания фтора, алюминия и активного кремния, происходит постепенное превращение $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в гидросиликат кальция (рис. 2 г, полоса поглощения $1050-950 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, учитывая указанный механизм взаимодействия исходных компонентов в данной системе, с достаточной точностью можно выбрать необходимые условия (химический состав исходного кремнегель-отхода и дозировку известкового молока) для получения продукта с заданным составом.

ՀՅՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻԼԿԱԳԵԼ-ԹԱՓՈՆԻ ԵՎ ԿՐԱԿԱԹԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Հ. ՋՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, ՅԵՆ. Ս. ՍԱՐԿԻԶՈՎԱ և Ե. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆտոր պարունակող սիլիկագել-թափոնի և կրակաթի փոխազդեցության մեխանիզմը հիդրոթերմալ պայմաններում, 95° ջերմաստիճանում և 2—3 ժամ տևողությամբ: Պարզվել է, որ կալցիումի հիդրօքսիդ ավելացնելիս սկզբում առաջանում է կալցիումի ֆտորիդ, իսկ ազատված ալյումինը և սիլիցիումը (որոնք նախնական սիլիկագելում գտնվում էին AlF_3 և H_2SiF_6 տեսքով) առաջացնում են կամայական կառուցվածքի և բաղադրության հիդրատացված մոտիվներ: Այնուհետև ընթանում է նրանց կապակցումը և փաթեթավորումը, որի հետևանքով առաջանում է հիդրոնունաքարերի անընդհատ շարք: Ցույց է տրված, որ էռկալցիումական հիդրոալյումինատի բյուրեղային ցանցում տեղավորվում է այն սիլիցիումը, որը նախնական սիլիկագել-թափոնում գտնվում է H_2SiF_6 տեսքով:

Սիլիկագել-թափոն-կրակաթ համակարգի եզրափակիչ պրոցեսը հանդիսանում է C-S-H (1) սերիայի կալցիումի հիդրոսիլիկատի առաջացումը:

A STUDY OF THE REACTION MECHANISM OF FLUORINE-CONTAINING SILICAGEL WASTE WITH LIME MILK

G. G. MARTIROSSIAN, N. H. ZULUMIAN, Yu. S. SARKIZOVA
and E. B. HOVSEPIAN

A mechanism of the title reaction has been studied under hydrothermal conditions at 95°C and 2—3 hours duration.

It has been found, that on introduction of calcium hydroxide, formation of calcium fluoride initially takes place, as to released aluminium and silicon (presented in the starting silicagel in the forms of AlF_3 and H_2SiF_6 respectively) they form the hydrated motives of random structure and composition. Bonding and packing of these motives take place after resulting in the formation of continuous series of hydrogarnets.

It has been shown, that just silicon presented in H_2SiF_6 form in the starting silicagel waste enters the crystalline lattice of the three—calcium hydroaluminate. The formation of calcium hydrosilicate of C—S—H series is the final process in the silicagel waste — lime milk system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. — Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., Химия, 1982, с. 109.
2. Авт. свид. 986853 (1982), СССР/Мартиросян Г. Г., Саснаускас К. И., Саркисова Ю. С., Гукасян Дж. М., Баландис А. А., Овсепян Э. Б., Вартамян М. В. — Бюлл. изобр., 1982, № 1.
3. Moenke H. — Mineralspectren, Akademie-Verlag, Berlin, 1962, p. 1966.
4. Накамато К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 166.
5. Зинюк Р. Ю., Балыков А. Г., Гавриленко И. Б., Шевяков А. М. — ИК спектроскопия в неорганической технологии. Л., Химия, 1983, с. 141.
6. Сизяков В. М., Корнеев В. И., Андреев В. В. — Повышение качества глинозема и полутной продукции при переработке нефелинов. М., Metallurgiya, 1986, сс. 18, 61.
7. Папшевич Л. А., Бронева В. А., Краус И. П. — Термография продуктов глиноземного производства. М., Metallurgiya, 1983, с. 108.
8. Манвелян М. Г., Ханамирова А. А. — Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван АН АрмССР, 1973, с. 149.
9. Сомя С., Есимура М., Ямадзаки К., Накано Е. — Тайкабуцу, 1980, т. 32, с. 317.
10. Hans Bartl, Neues Sahrbuch — Mineralogie, 1969, p. 494.
11. Conen-Addad, Ducros C., Durtt A., Bertaut E. F., Deluplme A. — Ide Phys, 1964, v. 25, p. 478.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 25—48 (1991 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.942.4+542.942.6+542.947+547.235/335+547.38

ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. II*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

2. Реакции с участием аммониевых илидов

Рассмотренный литературный материал показывает, что аммониевые илиды в основном термодинамически неустойчивы и обладают высокой реакционной способностью, для них характерны лишь реакции, обычные для карбанионов (алкилирование, ацилирование и др.). Поэтому особый интерес представляют те реакции, в которых ключевым фактором является промежуточное илидообразование. Это — реакции перегруппировки-расщепления, 1,4-отщепления, тофмановского расщепления, циклизации и стивенсовской перегруппировки четвертичных солей аммония.

Так, при наличии в аммониевом комплексе 2,3-непредельной и потенциально 1,2-непредельной групп в условиях водно-щелочного рас-

* Первая часть настоящего обзора опубликована в № 10 «Арм. хим. журнала» за 1990 г.