ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, Г. А. АРУТЮНЯН и Л. Г. БАГИНОВА

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 III 1997

Исследован процесс синтеза гидросиликата кадмия взаимодействием хлорида кадмия с гидрометасиликатом кальция (CSH). Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации раствора солей и молярного соотношения $CdCl_2$/CSH в исходной смеси. Установлены оптимальные условия синтеза. Полученный гидросиликат кадмия идентифицирован методами ДТА, рентгенографического и ИК спектроскопического анализов. Изучено также взаимодействие 0,79N растворов $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CrCl_3$ и $FeCl_3$ с гидрометасиликатом кальция при соотношении MeCl/CSH=1. Установлена зависимость степени превращения CSH от константы диссоциации (pK_B) гидроксидов, образующихся при гидролизе солей.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 5.

В работе [1] было изучено взаимодействие CSH с растворами $CuCl_2$, в которых $CuCl_2$ диссоциирует практически полностью.

В данной работе изучено взаимодействие CSH с не полностью диссоциированными растворами $CdCl_2$ [2], а также 0,79N растворами солей тяжелых металлов.

В табл.1 приведены значения констант диссоциаций, значения $pK_в$ и $pK_а$ гидроксидов некоторых тяжелых металлов, pH 0,79N растворов солей этих металлов [3].

Таблица 1

Значения констант диссоциации

Соединение	t, °C	$K_в$	$pK_в$	$pK_а$	pH 0,79N раствора хлорида при 25°
Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2$	30	$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	11,87	6,65
Марганца -"- $Mn(OH)_2$	30	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30	10,87	5,70
Железа -"- $Fe(OH)_2$	25	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89	10,28	–
Кобальта -"- $Co(OH)_2$	25	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40	9,77	4,75
Никеля -"- $Ni(OH)_2$	30	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60	9,57	4,10
Меди -"- $Cu(OH)_2$	25	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47	7,70	3,45
Алюминия -"- $Al(OH)_2$	25	$3,8 \cdot 10^{-9}$	6,86	5,31	2,85
Хрома -"- $Cr(OH)_2$	25	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99	4,18	2,00
Железа -"- $Fe(OH)_2$	25	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87	2,30	1,25

Из приведенных данных табл.1 следует, что водный раствор 0,79N $CdCl_2$ имеет слабокислую реакцию (pH 6,65), а значения $pK_а$ и $pK_в$ гидроксида кадмия, образовавшегося при гидролизе $CdCl_2$, соответственно равны 11,87 и 2,30.

Так как при взаимодействии CSH (pH>7) с растворами солей (pH<7) происходят процессы катионообмена и нейтрализации, то, безусловно, на механизм реакции и скорость образования гидросиликата влияют кислотность водного раствора соли $pK_в$ и образующегося при гидролизе основания. В данной работе сделана попытка выявить эти зависимости.

Экспериментальная часть

Для синтеза использован CSH и раствор хлорида кадмия, приготовленный из соли марки "ч.д.а" (Гост – 4330 – 50).

Опыты проводились как в реакторе, помещенном в термостат, так и в автоклаве, снабженном мешалкой и электроподогревом. После опытов пульпа из реактора отфильтровывалась и проводился полный химический анализ фильтрата, промывных вод и осадка. Кадмий и кальций определялись методом комплексометрии и титрованием трилоном "Б" [4]. Осадок после

высушивания разлагался соляной кислотой, количество образовавшегося SiO_2 определялось весовым методом [5].

Для установления оптимальных параметров процесса синтеза изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации хлорида кадмия и соотношения исходных компонентов на превращение CSH в гидросиликат кадмия.

Температура опыта менялась от 20 до 200°С при молярном соотношении исходных компонентов $CdCl_2/CSH = 1{,}3$, концентрации — 50 *г/л* и продолжительности опыта 3 *ч*. Результаты приведены на рис.1.

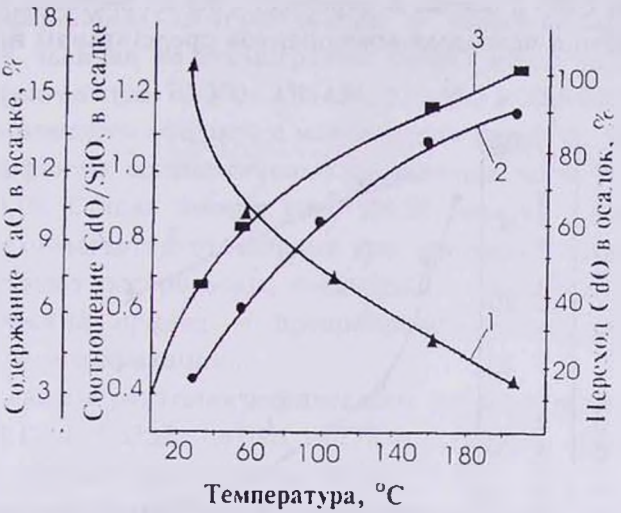

Рис.1. Зависимость содержания CaO (кр.1), соотношения CdO/SiO_2 в осадке (кр.2) и степени перехода CdO из раствора в осадок от температуры (кр.3).

Повышение температуры заметно влияет на процесс превращения и приводит к понижению содержания CaO в осадке от 16,8 до 3,5% (кр.1). При этом соотношение CdO/SiO_2 в осадке растет от 0,425 до 1,17 (кр.2), а степень перехода CdO из раствора в осадок — от 37 до 95,6% (кр.3).

Влияние концентрации хлорида кадмия изучалось в интервале 50—100 *г/л*, при соотношении $CdCl_2/CSH = 1{,}3$ и температуре 200°.

Установлено, что увеличение концентрации раствора выше 50 *г/л* приводит к снижению скорости реакции. Так, при концен-

трации 50 *г/л* выход CaO в раствор составлял 91,1, а при 100
— 85,9%.

Влияние продолжительности опыта изучалось при мол
ном соотношении $CdCl_2/CSH = 1,3$, температуре 80°C, прод
жительности 3 и 6 *ч*. Установлено, что увеличение врем
контакта приводит к увеличению выхода CaO в раствор ли
на 11,4%, т.е. концентрация окиси кальция изменяется от
до 84,2%.

Соотношение исходных компонентов $CdCl_2/CSH$ изме
лось от 0,9 до 2,6. Опыты проводились при температуре 200
концентрации $CdCl_2$ 50 *г/л*. Результаты опытов по зависимо
содержания CdO в осадке и перехода CdO из раствора в оса
от соотношения исходных компонентов представлены на рис

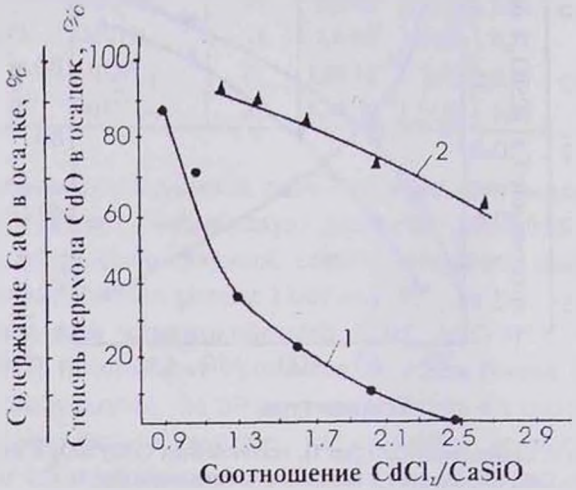

Рис.2. Зависимость содержания CaO (1) в осадке и степени перехода CdO из рас
в осадок (2) от соотношения исходных компонентов.

Как следует из рис.2, увеличение соотношения $CdCl_2/$
до 2,6 (кр.1) позволяет полностью вытеснить CaO из CS
раствор и получить гидрометасиликат кадмия, практически
содержащий окиси кальция. Однако при этом степень перех
CdO из раствора в осадок снижается до 60%.

На основе проведенных исследований рекомендую
следующие оптимальные условия синтеза гидросиликата
мия: температура — 150-200°C, продолжительность опыта —
концентрация раствора — 50 *г/л*, молярное соотноше

$CdCl_2$/CSH 1÷3. Полученный гидрометасиликат кадмия содержит (масс.%): CdO — 59,37; SiO_2 — 23,84; CaO — 3,50 и nnn — 13,13. Соотношение CdO / SiO_2 в осадке равно 1,16.

Продукт исследован при помощи ДТА, микроскопического и рентгеноструктурного методов анализа.

Микроскопическое исследование показало наличие новообразования, которое представлено в виде светло-желтых мелких кристаллических зерен величиной 3-5 *мкм*. Встречаются и более крупные агрегаты размером 150-200 *мкм*. Коэффициент преломления равен 1,63, в сокращенных николях — разноцветный двупреломленный, при повороте столика на 90° слабо угасает.

Дифференциально-термический и термовесовой анализы показали наличие на термограмме $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ эндотермических эффектов при 70-300; 350-450; 510-590 и 680-850° и одного экзотермического эффекта с максимумом при 620°. Потери веса в эндоэффектах соответственно составляют (масс.%): 3,10; 1,40; 1,25 и 3,10. Общая потеря веса (10,31 масс.%) происходит до 850°. Предполагается, что первые три эндотермических эффекта соответствуют потере воды, четвертый — выделению CO_2, экзотермический эффект — превращению кристаллогидридов в безводную модификацию.

По данным рентгенографического анализа, имеются линии с d/n=3,1262; 2,3732; 1,8746; 1,7727 и 1,4437 Å, интенсивность которых соответственно равна 10; 9; 6; 5 и 1.

Сравнивая полученный экспериментальный материал по получению $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ с данными исследования [1], видим, что снижение кислотности раствора и степени диссоциации солевого раствора резко ухудшают скорость взаимодействия и степень превращения CSH в силикат, что приводит к необходимости синтезировать его при более высоких температурах (в автоклаве) при молярном соотношении $CdCl_2$/CSH=1,3 и продолжительности процесса 3-4 *ч*.

Учитывая вышесказанное, были проведены опыты с растворами $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ и $FeCl_3$ при температуре 50°, соотношении MeCl/CSH=1,1, продолжительности 1 *ч* и концентрации солевых растворов 0,79N.

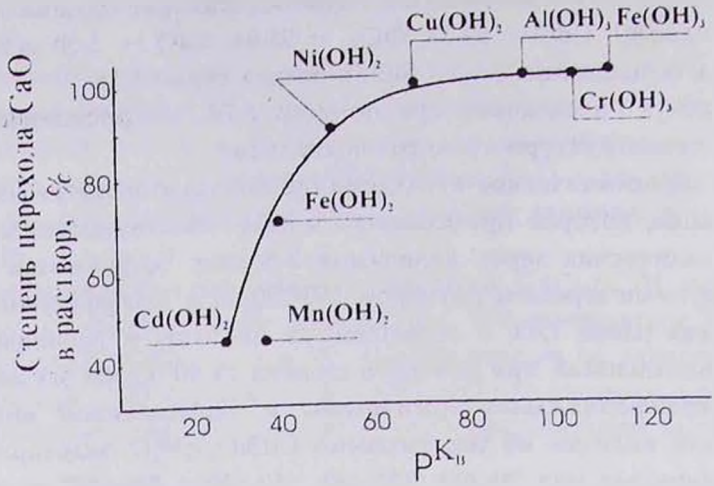

Рис.3. Зависимость степени перехода CaO в раствор от $pK_в$.

На рис.3 представлена зависимость степени перехода CaO в раствор от значения $pK_в$ гидроксидов, образующихся при гидролизе указанных солей. Как следует из рис.3, более активно вступает в реакцию с CSH и обеспечивает 100% переход CaO из CSH в раствор та соль, которая гидролизируется и у которой $pK_в$ выше 6 (pH исходного раствора ниже 3,5). В этих условиях полученные гидросиликаты рентгеноаморфны и степень превращения CSH равна 100%. При значении $pK_в$ гидроокисей ниже 6 реакция замедляется. Так, при использовании $CdCl_2$ с $pK_в$, равном 2,3 (pH солевого раствора — 6,65), степень превращения CSH составляет 42%, а полученный гидросиликат имеет кристаллическую форму. Интерес представляют кристаллы $NiSiO_3 \cdot nH_2O$, рентгенограмма которых идентична рентгенограмме CSH (см.табл.2), т.е. происходит катионообмен без разрушения структуры исходного CSH. Таким образом, в процессе синтеза происходило изоморфное замещение кальция катионом никеля.

Таблица 2

Рентгенограммы CSH и $NiSiO_3 \cdot H_2O$

CSH		$NiSiO_3 \cdot H_2O$ (NiSH)	
I	d/n	I	d/n
2	3,3041	1	3,3048
8	2,9672	8	2,9597
1	2,6957	1	2,6300
1	2,4724	1	2,4673
1	2,2439	2	2,2398
1	2,0921	2	2,0543
1	1,8757	3	1,8729
0,5	1,8489	3	1,8461
0,5	1,5691	2	1,7479
0,5	1,5029	2	1,6615

Зная значения констант диссоциации гидроксидов, образующихся при гидролизе растворов данных солей, при помощи графика 3 можно определить степень превращения CSH и рекомендовать оптимальные условия синтеза данного гидросиликата. Кроме того, можно установить последовательность разделения тяжелых металлов в сточных водах.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ (CHS) ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, տևողության, լուծույթի խտության, ինչպես նաև ելային խառնուրդում $CdCl_2$/CSH մոլյար հարաբերության ազդեցությունը CSH-ի և $CdCl_2$ ջրային լուծույթի փոխազդեցության պրոցեսի և ստացված վերջանյութի բաղադրության վրա: Որոշված են $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացման օպտիմալ պայմանները՝ ջերմաստիճանը՝ 150-200°, $CdCl_2$/CSH=1,3, փորձի տևողությունը 3 ժամ: Վերջանյութի քիմիական, թերմիկ, ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացումը: Ուսումնասիրված է աղերի՝ $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ և $FeCl_3$ լուծույթների փոխազդեցությունը կալցիումի մեթասիլիկատի հետ: Հաստատված է CSH փոխակերպման աստիճանի կախումը այդ աղերի հիդրոլիզից առաջացած հիդրօքսիդների դիսոցման աստիճանի (pK_B) հետ:

THE REACTION OF CALCIUM HYDROSILICATES (CSH) WITH WATER SOLUTIONS OF HEAVY METAL SALTS

G. H. GRIGORYAN, O. V. GRIGORYAN, G. A. ARUTUNYAN and L. G. BAGUINOVA

The influences of temperature, process duration, solution concentration as well as $CdCl_2$/CSH molar ratio on the reaction of CS'H with $CdCl_2$ have been studied. The optimal condition for reaction proceeding: 150-200°C, $CdCl_2$/CSH=1.3, τ=3h have been found.

Chemical, x-ray, thermal studies have proved $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ composition for the finished product.

The reactions of water solutions of the following salts: $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$ $NiCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ and $FeCl_3$ with calcium methasilicate have been studied. Dependences of CSH conversion degrees on dissociation degrees of hydroxides formed as a result of the salts hydrolysis (pK_b) have been established.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Григорян Г.О., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Мурадян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с11.

[2] *Альберт А., Сержений Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., Химия, 1964, с.11.

[3] Справочник химика. М., 3 изд., 1985, т.III, с.81.

[4] *Шварцбах Г., Пршибл Р.* Комплексометрия. Сб. переводов. М., ГНТИ, Хим. лит., 1958, с.92.

[5] *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и горных пород. М., 1961, с.21, 311.