

**СИНТЕЗ ГИДРОМОНОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ  
В ГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ТУФА И ИЗВЕСТИ**

**К. Г. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА, С. М. АЙРАПЕТЯН,  
Г. А. АРУТЮНЯН, А. А. ХАЧАТРЯН и А. Н. АЗНАУРЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул.Аргутяна, II пер., д. 10  
Факс: (374-10)231275, E-mail: Khachatryanannn@mail.ru

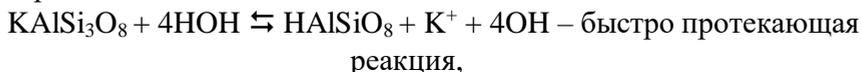
Исследовано взаимодействие измельченного до  $\leq 20$  мк дацитового туфа с гидроксидом кальция в гидрохимических условиях. При соотношениях  $\text{CaO/SiO}_2=0.3$  и жидкой фазы к твердой 6:1, через 150 мин и при 90°C гидроксид кальция связывается полностью с образованием гидроалюмосиликата калия и гидромоносиликата кальция.

Рис. 4, табл. 3, библи. ссылок 11.

Известно, что растворимые соли калия, особенно бесхлорные, в природе весьма ограничены. Поэтому растет интерес к использованию алюмосиликатов калия в качестве бесхлорных удобрений, имеющих щелочную реакцию и представляющих интерес для мелиорации, особенно для кислотных почв.

Трудность освоения растениями калиевых алюмосиликатов объясняется их структурой. Калий высвобождается, в первую очередь, с наружных поверхностей, а с внутренних – только после разрушения связей Al-O и Si-O, составляющих защитную оболочку зерен минерала [1].

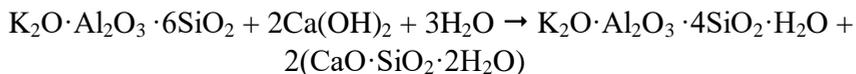
Гидролиз полевого шпата идет в два этапа:



Разрыв прочных -Si-O-Si- связей достигается воздействием OH<sup>-</sup> ионов с образованием Si-OH групп [2].

Ранее нами был разработан и опробован способ получения медленно и продолжительно действующего удобрения из калийсодержащих алюмосиликатов. Удобрение получалось в гидротермальных условиях,

при температуре 150-200°C, в автоклаве, путем перевода безводных калийсодержащих алюмосиликатов в гидроалюмосиликат калия и гидромоносиликат кальция, при взаимодействии дацитового туфа с гидроксидом кальция [3]. В результате образующихся соединений с пониженным содержанием диоксида кремния калий становится более подвижным:



Поскольку процесс перехода калия в подвижную форму сочетается с образованием гидросиликатов кальция, важно также уделить внимание на процессы образования гидромоносиликатов кальция как при взаимодействии калиевого полевого шпата, так и кварца с гидроксидом кальция, т. к. полевой шпат в туфах сильно окварцован.

Если в ходе реакции образуется моносиликат кальция, та же степень разложения калиевого полевого шпата обеспечивается в два раза малым количеством кальция, чем при образовании двухкальциевого силиката. При этом улучшаются физико-химические свойства удобрения [4].

Ускорить процесс образования гидромоносиликатов можно не только путем повышения температуры в реакционной системе (автоклаве), но и с использованием различных активных добавок – минерализаторов [5].

Целью данного исследования являлось изучение упрощенного, безавтоклавного способа взаимодействия туфа с гидроксидом кальция с получением моносиликата кальция и гидроалюмосиликатов калия.

Известно [6,7], что тонкое измельчение приводит к изменению структурных и физико-химических свойств минералов, особенно поверхностных слоев, что, в свою очередь, существенно повышает их реакционную способность.

В случае дацитового туфа структурные изменения, происходящие в результате измельчения, способствуют частичному переходу  $\text{K}_2\text{O}$  из породы в раствор, в результате чего идет процесс синтеза гидромоносиликата кальция (CSH), минуя стадию образования двухкальциевого гидросиликата ( $\text{C}_2\text{SH}$ ) [5, 8].

В работе установлено, что при измельчении дацитового туфа до  $\leq 20$  мкм в водной среде при соотношении жидкой фазы к твердой (Ж:Т) – 6:1 и температуре 90°C происходит процесс перехода КОН, который является минерализатором процесса, в водную среду, что в значительной мере способствует синтезу гидросиликата кальция из дацитовых туфов при низких температурах, минуя стадию образования двухкальциевого гидросиликата ( $\text{C}_2\text{SH}$ ).

## Экспериментальная часть

В опытах использовался риолит-дацитовый туф Таширского месторождения Республики Армения. Главными породообразующими минералами туфов являются окварцованный калиевый полевой шпат ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) и кварц. Содержание полевого шпата в туфе составляет 58-77 масс.%, а кварца 12-32 масс.%. Калий входит в состав калиевого полевого шпата, а также, частично, плагиоклаза, серицита и мусковита. Средний химический состав дацитового туфа представлен в табл. 1.

Таблица 1

### Химический состав туфа, масс.%

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
70.6	12.8	2.3	0.3	0.9	0.5	10.6

Оксид кальция получен прокаливанием карбоната кальция при 1000°C в течение 3 ч.

Измельчение дацитового туфа (20 г) проводилась путем сухого помола в вибромельнице типа “СВМ-04” с внутренним объемом камеры 150 см<sup>3</sup> и мелющими шарами диаметром 10 и 14 мм. Соотношение между массой навески туфа и шаров ~ 1:25, а время помола 12-15 мин.

Микроскопический анализ готовой пробы показал, что более 80% частиц измельченного дацитового туфа имеют размер ≤ 20 мкм.

Для оценки изменений, происходящих в процессе измельчения дацитового туфа, использовались методы рентгенографического и электронно-микроскопического анализов.

Взаимодействие измельченного дацитового туфа с оксидом кальция проводилось в реакторе с магнитной мешалкой при 90 ± 2 °С. Соотношение жидкой фазы к твердой – 6:1, молярное соотношение CaO/SiO<sub>2</sub> – 0.3. По окончании опыта пульпа отфильтровывалась под вакуумом и осадок высушивался при 100°C до постоянного веса. Степень протекания реакции количественно оценивали по содержанию свободного оксида кальция (не связанного с SiO<sub>2</sub>) в образцах.

Содержание свободного CaO в образцах определяли этилглицератным методом [9], а количество K<sub>2</sub>O, перешедшего в раствор, – методом пламенной фотометрии.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена рентгенограмма исходного туфа с размером частиц  $\leq 100$  мкм (кр. 1) и туфа после 15 мин тонкого помола (размер частиц  $\leq 20$  мкм) (кр. 2).

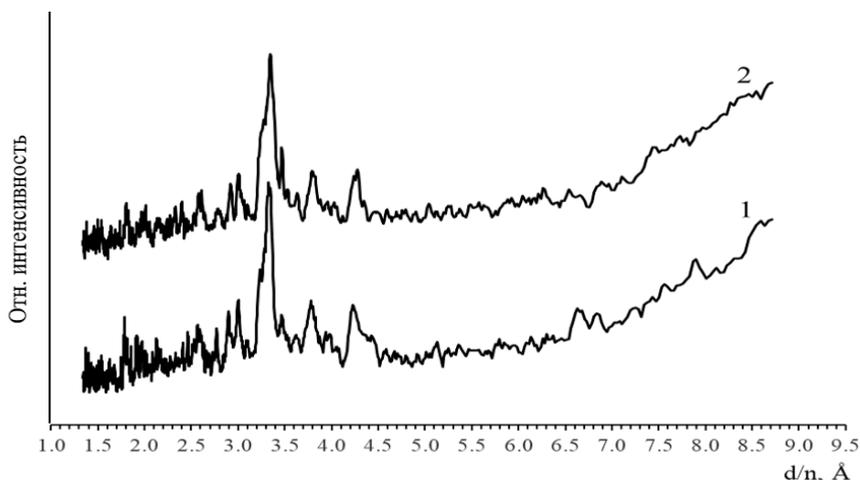


Рис. 1. Рентгенограмма исходного туфа с размером частиц  $\leq 100$  мкм (кр. 1) и  $\leq 20$  мкм (кр. 2)

На рентгенограмме измельченного туфа наблюдается некоторое изменение интенсивностей рефлексов в интервале  $d/n$  6.62-2.57 Å. Площади этих рефлексов, подсчитанные с помощью программы Origin Pro, представлены в табл. 2.

Различия в площадях пиков на рентгенограммах туфа до и после измельчения обусловлены, по нашему мнению, разупорядочиванием структуры туфа в процессе тонкого помола и образованием аморфизированных слоев, обладающих повышенной реакционной способностью. Одним из признаков аморфизации является уменьшение интенсивности или исчезновение некоторых рефлексов на рентгенограмме туфа с размером частиц  $\leq 20$  мкм. В частности, на рентгенограмме измельченного туфа интенсивность пика с  $d/n$  3.31 Å уменьшается на 10.5%, а пиков с  $d/n$  4.24 и 1.79 – на 26 и 63% по сравнению с соответствующими пиками туфа с размером частиц  $\leq 100$  мкм. Пики полевого шпата с  $d/n$  1.92 и 7.95 Å исчезают на рентгенограмме измельченного туфа.

## Дифракционные характеристики туфа

d/n, Å	Площадь пиков	
	Размер частиц туфа, мкм	
	100 мкм	20 мкм
6.6	10.4	2.5
4.3	55.5	29.9
3.8	47.3	27.4
3.3	146.7	137.4
2.6	42.2	18.4

Электронно-микроскопическое исследование образца дацитового туфа (рис. 2), полученного после сухого, тонкого измельчения, показывает, что наряду с аморфной фазой наблюдаются мелкозернистые кристаллические структуры калиевого полевого шпата.

Тонкий помол в вибромельнице приводит к частичному разрушению окварцованных оболочек полевого шпата и к открытию новой поверхности. Такие структурные изменения в дацитовом туфе способствуют выходу калия из полевого шпата при дальнейшей обработке в реакторе.

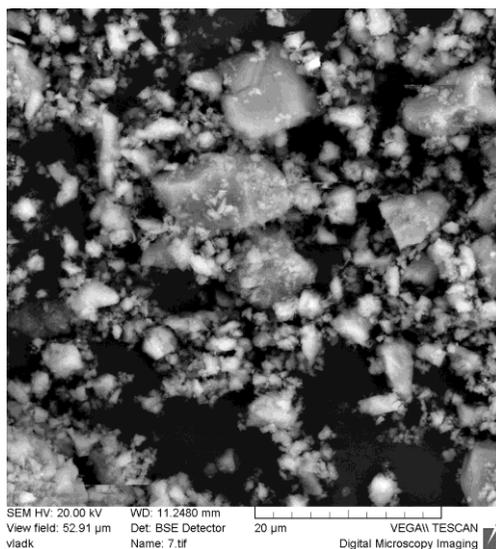


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок измельченного туфа.

Данные анализов продуктов реакции измельченного дацитового туфа с оксидом кальция в зависимости от продолжительности процесса представлены в табл. 3.

Содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в конечном продукте от времени реакции

Время реакции, мин	Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ , масс. %
30	7.3
60	4.4
90	3.6
120	1.7
150	отс.

Из приведенных результатов следует, что в реакторе при  $90^\circ\text{C}$  в течение 150 мин практически весь гидроксид кальция связывается с кремнеземом полевого шпата, на что указывает отсутствие свободного оксида кальция в образце.

При взаимодействии дацитового туфа с оксидом кальция в реакторе в течение 150 мин образуется продукт, на рентгенограмме которого (рис. 3) присутствуют интенсивные линии, характерные для низкоосновных гидросиликатов кальция. Так, интенсивные пики с  $d/n$  4.52; 3.58; 3.02; 2.78 Å принадлежат гидромоносиликату кальция; пики с  $d/n$  5.60; 3.07; 1.83 Å можно приписать тобермориту, а пики с  $d/n$  5.35; 4.75; 3.79 и 2.55 Å характерны для однокальциевого гидроалюмината [10, 11].

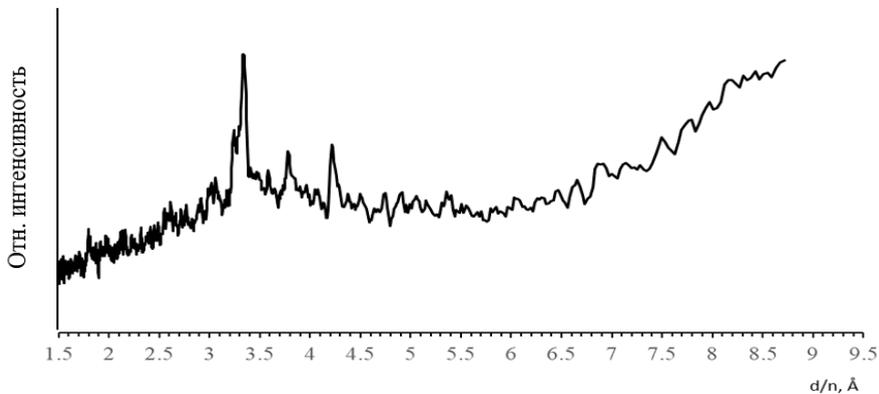


Рис. 3. Рентгенограмма продукта реакции дацитового туфа (размер частиц  $\leq 20 \mu\text{к}$ ) с оксидом кальция при  $90^\circ\text{C}$  в течение 150 мин.

Дифференциально-термический анализ полученного в реакторе продукта представлен на рис. 4. Эндоэффект при относительно низкой температуре ( $150^\circ\text{C}$ ) связан с потерей адсорбционной воды однокальциевым гидроалюминатом. Эндоэффект при  $390^\circ\text{C}$  обусловлен удалением межслоевой воды из гидромоносиликата кальция. Большой эндотермический пик при  $750^\circ\text{C}$  соответствует потере химически связанной

воды гидромоносиликата кальция. Экзоэффект при 810°C обусловлен переходом моносиликатов кальция в волластонит [9, 10].

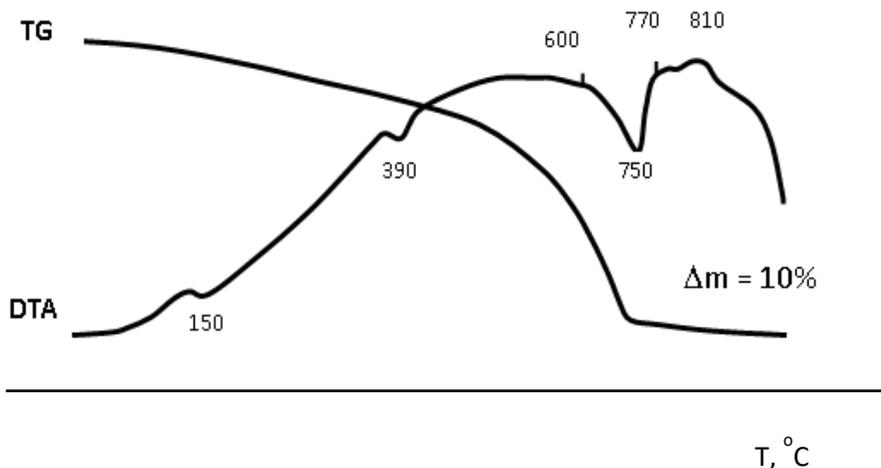


Рис. 4. Термограмма продукта реакции дацитового туфа (размер частиц  $\leq 20 \mu\text{к}$ ) с оксидом кальция при 90°C в течение 150 мин.

Для определения степени структурных изменений в дацитовом туфе, способствующих выходу калия из породы, проведены следующие исследования.

Дацитовый туф (20 мкм) обрабатывался в водной среде при Ж:Т = 6:1 в реакторе при 90°C в течение 30-120 мин.

Содержание КОН в фильтрате в зависимости от продолжительности опыта составляло 0.28, 0.30 и 0.33% через 30, 60 и 120 мин, соответственно.

В работах [4, 7] показано, что присутствие в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  гидроксида калия в количестве 2 масс.% по отношению к твердой фазе позволяет осуществить 100% синтез гидромоносиликата кальция, минуя стадию образования  $\text{C}_2\text{SH}$ .

Поэтому к реакционной смеси добавляли КОН в количестве 1.6 масс.% по отношению к твердой фазе, что с учетом калия, высвобождающегося в процессе помола туфа, составляет 2 масс.%

Взаимодействие измельченного туфа с оксидом кальция в присутствии 2% добавки КОН проводилось в реакторе в аналогичных условиях в течение 60 мин (см. табл. 3). Содержание непрореагировавшего СаО после реакции в этом случае составило 4.1%, против 4.4 без добавки дополнительного КОН.

То есть с учетом дисперсности и аморфизации дацитового туфа количество высвобождающегося КОН достаточно для взаимодействия туфа с СаО с образованием гидромоносиликата кальция.

Таким образом, структурные изменения в дацитовом туфе (рис. 1), протекающие в процессе его тонкого измельчения способствуют

частичному переходу ионов калия в раствор. Ионы калия, высвобождающиеся и переходящие в раствор в процессе измельчения дацитового туфа, достаточны для влияния на кинетику реакции CaO с SiO<sub>2</sub> и способствуют целенаправленному синтезу гидромоносиликата кальция, минуя промежуточную фазу C<sub>2</sub>SH. Тонкое измельчение приводит также к тому, что снижается температура взаимодействия дацитового туфа с оксидом кальция и появляется возможность проводить синтез гидромоносиликата кальция при атмосферном давлении и температуре 90°C взамен автоклавного процесса при 150-200°C.

**ԿԱԼՅԻՈՒՄԻ ՄՈՆՈՍԻԼԻԿԱՏԵՐԻ ԶԵՐՄԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻՆՁԵԶԸ՝  
ՏՈՒՖԻՅ ՈՒ ԿՐԻՅ ԿԱԼՅԻՈՒՄԱԿԱՆ ՊԱՐԱՐՏԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՅՄԱՆ  
ԺԱՄԱՆԱԿ**

**Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ս. Մ. ՆԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,  
Գ. Ա. ԿՆԱՇԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Ն. ԱԶՆԱՐՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել է մինչև  $\leq 20$  մկ մանրացված դացիտային տուֆի փոխազդեցությունը կալցիումի հիդրօքսիդի հետ՝ հիդրոքլիմիական պայմաններում: CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3 մոլային և հեղուկ/պինդ=6:1 հարաբերության դեպքում, 90°C-ում, 150 ր ընթացքում կալցիումի հիդրօքսիդը ամբողջությամբ փոխազդում է տուֆի հետ, առաջացնելով կալիումի հիդրոսալյումոսիլիկատ և կալցիումի հիդրոմոնոսիլիկատ:*

**SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROMONOSILICATES UNDER  
HYDROCHEMICAL CONDITIONS, UPON RECEIPT OF POTASH  
FERTILIZER FROM TUFF AND LIME**

**K. G. GRIGORYAN, L. G. BAGINOVA, S. M. HAYRAPETYAN, G. A. HARUTYUNYAN,  
A. A. KHACHATRYAN and A. N. AZNAURYAN**

Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA  
10, II lane, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia  
E-mail: khachatryanann@mail.ru

The interaction of ground to  $\leq 20 \mu\text{m}$  dacitic tuff with calcium hydroxide under hydrochemical conditions was studied. At the ratios of CaO / SiO<sub>2</sub> = 0.3 and the liquid phase to solid one 6:1, after 150 min at 90°C, calcium hydroxide completely binds resulting in potassium hydroaluminosilicate and calcium hydromonosilicate formation.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Galstyan M.H., Yeritsyan S.K., Grigoryan K.G., Pagliari P.H. // Agriscience and Technology, 2019, №4, p. 1.
- [2] Some Observations on the Stoichiometry of Feldspar Hydrolysis in Granitic Soil. // J. Environ. Quat., 1988, v. 17, №1, p.153.
- [3] Григорян К.Г., Багинова Л.Г., Хачатрян А.А., Айрапетян С.М., Арутюнян Г.А., Костянян А.К., Азнаурян А.Н. // Химическая технология, 2018, №9, с. 391.
- [4] Хачатрян В.С., Ерицян С.К., Бартикян П.М. // Агронаука, 1996, №9-10, с. 601.
- [5] Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Григорян Г.О. // J. Amer. Ceram. Soc., 2006, v. 89, p. 374.

- [6] *Kalinkin A.M., Politov A.A., Kalinkina E.V., Zalkind O.A., Boldyrev V.V. // Chemistry for Sustainable Development, 2006, №14, p. 333.*
- [7] *Усов Б.А., Гуринович Л.С. // Системные технологии, 2015, №16, с. 48.*
- [8] *Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Григорян Г.О. // Химическая технология, 2008, №3, с. 101.*
- [9] *Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по технологии вяжущих материалов, М., Высшая школа, 1973, с. 82.*
- [10] *Hartmann A., Schulenberg D. // Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015, №3, p. 39.*
- [11] *Baltakys K., Prichockiene E. // Materials science Poland, 2010, v.28, №1, p. 295.*