

**СИНТЕЗ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ КВАРЦИТОВ
НОРАВАНКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЕНИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВОЛЛАСТОНИТ**

К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 XI 2006

Исследован синтез гидрометасиликата кальция из кварцитов Нораванкского месторождения Армении в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит.

Установлены оптимальные параметры синтеза: Ж:Т=7:1, температура 200°C, продолжительность опыта 4 ч. В качестве инициатора процесса были использованы коллоидный CaF₂ или КОН в количестве 1 или 2% по отношению к твердой фазе.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Благодаря своим химическим и физико-механическим свойствам волластонит находит широкое применение в промышленности [1,2].

Цель данной работы – синтез гидрометасиликата кальция из Нораванкского кварцита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит.

Экспериментальная часть

Кварцевые ареныты – это песчаники, содержащие более 95% β-кварца [3] с характерными линиями на рентгенограмме с $d/n=4,24; 3,35; 2,28; 1,98; 1,82; 1,38; 1,37; 1,19$ Э и эндоэффектом на термограмме при 575°C.

Опыты проводились в автоклаве емкостью 0,5 л, с электрическим подогревом, снабженным мешалкой (240 об/мин). Автоклав загружался измельченным кварцитом (-63 мк) и известковым молоком (130 г/л CaO), обеспечивая Ж:Т=7:1.

Химический состав (масс.%) кварцита и известняка Араратского месторождения приведен в табл. 1.

Химический состав кварцита и известняка

Наименование	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ппп
кварциты	96,0	0,02	0,17	1,70	0,96	0,77	0,03	0,02	0,05	0,05	< 0,10	0,08
известняк	0,98	–	0,04	0,38	53,34	–	–	–	–	–	–	43,75

Известковое молоко готовилось из обожженного при 950°C известняка Араратского месторождения. Опыты проводились при температуре 150 и 200°C в течение 4 ч. Соотношение CaO/SiO₂ = 0,85-1,00 при Ж:Т= 7:1. В качестве инициатора процесса были использованы CaF₂ или КОН в количестве 1 или 2%, соответственно, по отношению к твердой фазе, эффективность которых была установлена нами ранее [4]. Полученная после автоклава пульпа фильтровалась под вакуумом, осадок высушивался при температуре 100-150°C до постоянного веса. О полноте протекания реакции судили по количеству свободного CaO, определяемого этиленглицератным методом [5].

Идентификация продуктов синтеза проводилась дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами. Процесс дегидратации гидросиликата и его превращение в волластонит осуществлялся при температуре 960-1200°C [6].

В опытах без инициатора при 150 и 200°C дериватограмма образцов имеет эндоэффекты при 515 и 475°C, что указывает на образование гиленбрандита C₂SH, α-C₂SH и γ-C₂SH [7].

Данные термограммы подтверждаются рентгенограммой обожженного при 1200°C гидросиликата (рис.2, кр.1). Интенсивные линии с d/n = 3,34; 2,85; 2,78; 2,74; 2,70; 2,61; 2,28; 2,18; 2,04; 1,97 Å принадлежат C₂S, линии с d/n = 3,51; 2,97; 2,35; 1,82 Е характерны для волластонита. Имеются линии с d/n = 4,21; 2,12; 1,54 Е, которые можно отнести к β-кварцу.

Результаты опытов с инициатором 2% КОН по отношению к твердой фазе представлены в табл. 2.

Там же приведены технологические параметры синтеза гидросиликата кальция (CSH).

Технологические параметры синтеза CSH

Время, ч	Темп., °C	Продукт после автоклава				Продукт после обжига		C/S
		влажн. %	CaO _{св}	об. масса г/см ³	плот- ность, г/см ³	об. масса, г/см ³	плот- ность, г/см ³	
4	150	76,0	отс.	0,218	2,3555	0,325	2,7853	0,85
4	200	79,9	отс.	0,134	2,2159	0,130	2,5346	

Из таблицы видно, что при синтезе CSH в присутствии инициатора KOH CaO_{св} отсутствует, полученный продукт объемистый (после автоклава с влажностью до ~80%) и легкий с объемной массой 0,134 г/см³ при 200°C и 0,218 г/см³ при 150°C.

На рис. 1 представлены термограммы продуктов синтеза CSH при 150 (кр.1) и 200°C (кр.2). На термограмме гидросиликата (кр.1) эффект при 515°C отсутствует, имеется неглубокий расплывчатый эндоэффект при 460-480°C, что указывает на наличие образовавшегося в процессе синтеза двукальциевого силиката кальция α-C₂SH и γ-C₂SH. Свободный CaO в высушенном образце отсутствует.

С повышением температуры синтеза CSH до 200°C эффекты при 515 и 475°C, имеющиеся на термограмме ранее (при 150 и 200°C без инициатора) и указывающие на наличие следов C₂SH, в данном случае отсутствуют (рис.1, кр.2). Экзоэффект при 835°C соответствует образованию и кристаллизации волластонита.

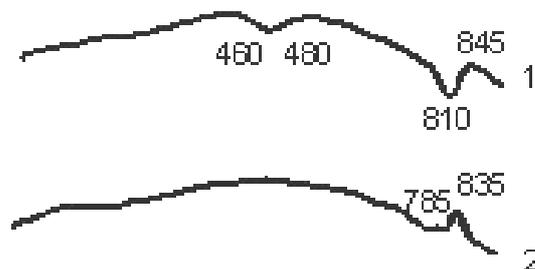


Рис. 1. Термограммы гидросиликатов, синтезированных при 150 (кр.1) и 200° (кр.2).

На рентгенограмме (рис. 2, кр. 2) продукта синтеза (волластонита) при 200°C основные линии с $d/n = 3,82; 3,53; 3,31; 3,08; 2,96; 2,79; 2,46; 2,33; 2,17$ и $1,83\text{Å}$ принадлежат β-волластониту.

Опыты с инициатором фтористым кальцием проводились при 200°C. Химический анализ продукта показал отсутствие свободного оксида кальция.

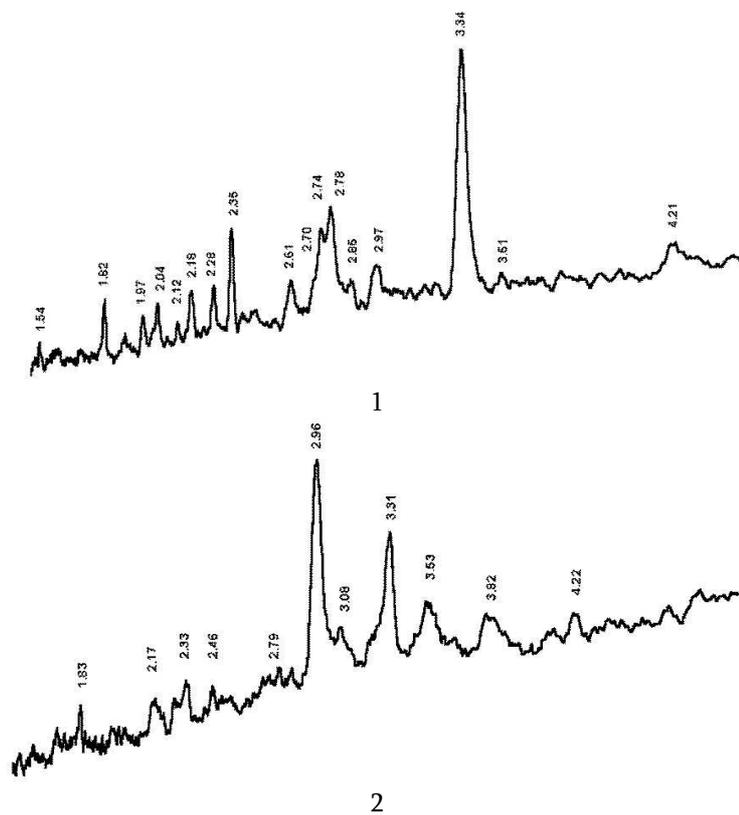


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного волластонита.

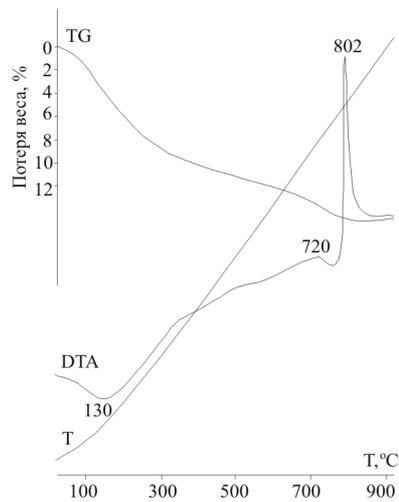


Рис. 3. Дериватограмма гидрометасиликата кальция.

Рентгенофазовый анализ показал, что образующийся гидросиликат представлен в виде одноосновного гидросиликата с характерными линиями $d/n=3,08; 2,79; 2,41; 2,03$ и

1,68E. Кривая ДТА (рис. 3) также подтверждает образование низкоосновного гидросиликата CSH. Экзоэффект при 802°C соответствует модификационному превращению CSH в волластонит.

Рентгенофазовый анализ обожженного метасиликата кальция показал присутствие характерных линий волластонита с $d/n=7,76; 3,85; 3,33; 3,17; 3,10; 2,98; 2,79; 2,73; 2,56; 2,48; 2,35; 2,31; 2,19; 2,03; 1,98; 1,92$ и $1,83\text{Å}$.

Таким образом, показано, что повышение температуры опыта, степени измельчения кварцита и использование инициатора в процессе синтеза способствуют получению гидрометасиликата кальция из кварцита Нораванкского месторождения, практически не содержащего Ca_2SH , а его дегидратация приводит к получению волластонита.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՆՈՐԱՎԱՆՔԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻՑ
ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ
ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ**

Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացումը Նորավանքի հանքավայրի կվարցիտներից հիդրոթերմալ պայմաններում և նրա փոխակերպումը վոլաստոնիտի: Հաստատված է սինթեզի օպտիմալ պայմանները՝ հեղուկ-պինդ հարաբերությունը 7:1, ջերմաստիճանը՝ 200°C, փորձի տևողությունը՝ 4 ժամ: Որպես փորձի խթանիչ օգտագործվում է կալցիումի հիդրօքսիդ՝ պինդ ֆազայի 2%-ի չափով, կամ կոլոիդ կալցիումի ֆտորիդ՝ 1%-ի չափով:

**OBTAINMENT OF CALCIUM HYDROMETASILICATE FROM NORAVANK
QUARTZIT DEPOSITS OF ARMENIA AND ITS FURTHER TRANSFORMATION TO
WOLLASTONITE**

K. G. GRIGORYAN

Hydrothermally, the obtainment of calcium hydrometasilicate from Noravank quartzit deposits and its further transformation to wollastonite is investigated. Optimized process parameters are as follows: solid-to-liquid ratio is 7:1, temperature is 200°C; duration is 4 h. Potassium hydroxide (at 2% vs. the solid phase) or colloidal calcium fluoride (at 1% vs. the solid phase) is added to enhance the process yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дегтярь Е.П. Волластонит / под ред. В.П. Петрова, М., Наука, 1982, с. 93.
- [2] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. // Арм. хим. ж., 1990, т. 93, №5, с. 296.
- [3] Нисанян Г.Б. Литология средне-верхнеполеозойских и трассовых отложений Арм.ССР. Изд. АН Арм.ССР. Ереван, 1986 г
- [4] Григорян Г.О., Григорян К.Г., Мурадян А.Б. //ЖПХ, 1997, вып.7, с. 1086.
- [5] Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
- [6] Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, 333 с.
- [7] Торопов Н.А. Химия силикатов и окислов. Л., Наука, 1974, с. 439.