## ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎ. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

## ԱՐԹՈՒՐ ԱՆԴՐԱՆԻԿԻ ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

## ՍԵՐՊԵՆՏԻՆՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻԿԱՀՈՂԻ ԿԱՌՈւՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈւԹՅՈւՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈւԹՅՈւՆԸ β-ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԵԼՔԻ ՎՐԱ

Բ.00.01.–«Անօրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիձանի հայցման ատենախոսության

## ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2016

## ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

## ГАБРИЕЛЯН АРТУР АНДРАНИКОВИЧ

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ, НА УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И ВЫХОД β-ВОЛЛАСТОНИТА

### ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-"Неорганическя химия"

EPEBAH 2016

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս Մ.Գ. Մանվելյանի անվ. Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում Գիտական ղեկավար՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, Ն.Հ. Զուլումյան Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ ֆ.-մ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր, Ս.Լ. Խառատյան տեխ. գիտ. թեկնածու, Վ.Վ. Բաղրամյան Առաջատար կազմակերպություն՝ Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համայսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2016 թ. հունիսի 13-ին, ժամը 15<sup>00</sup>-ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նայբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈՀի 017 <<Ֆիզիկական և անօրգանական թիմիա>> մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փող., 5/2)։

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նայբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում։ Սեղմագիրն առաքված է 2016 թ. մայիսի 13-ին։

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, Քիմիական գիտությունների թեկնածու

Bhulf 2.4. Luynpjuu

диссертации Ученым Тема утверждена советом Института Общей и Неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Научный руководитель: доктор хим. наук, Н.О. Зулумян

Официальные оппоненты:

доктор физ-мат. наук, С.Л. Харатян кандидат тех. наук, В.В. Баграмян

Ведущая организация: Национальный политехнический университет Армении

Зашита диссертации состоится "13" июня 2016 г. в 1500 часов на заседании Специализированного совета 017 ВАК РА "Физическая и неорганическая химия", действующего при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики HAH PA.

Автореферат разослан "13" мая 2016 г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат химических наук

Вниц А.Г. Акопян

#### ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

**Աշխատանքի արդիականությունը և նպատակը։** Ներկայումս անօրգանական քիմիայի առավել արդիական խնդիրներից է մարդկությանն անհրաժեշտ նպատակային անօրգանական միացությունների, դրանց հիման վրա կոմպոզիտային նյութերի ստացումը ոչ ավանդական հումքերից, քանզի ավանդական մշակման համար առավել մատչելի հումքերը և ՛ շատ տարածված չեն, և ՛ որոշներն էլ ներկայումս գտնվում են սպառման եզրին։ Դրա հետ մեկտեղ այսօրվա հրամայականն է գտնել հանքանյութի մշակումից թափոն հանդիսացող սիլիկահողի տնտեսապես արդյունավետ, էկոլոգիապես անվտանգ և անթափոն տեխնոլոգիական եղանակներ։

Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է սերպենտինիտների ջերմաքիմիական մշակման արդյունքում ստացված երկու տարբեր սիլիկահողերի (պայմանականորեն անվանել ենք «շերտային» և «հատիկային») հետ կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը՝ փորձելով սինթեզել կալցիումի սիլիկատային միացություններից տնտեսությունում մեծ կարևորություն ունեցող և կիրառվող կալցիումի մետասիլիկատ՝ β-վոլաստոնիտ (β-CaSiO<sub>3</sub>)։ Այդ նպատակին հասնելու համար **խնդիր** է դրվել.

- ուսումնասիրել սերպենտիններից ստացված երկու տարբեր սիլիկահողերի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության պայմանները β-վոլաստոնիտի ստացման համար;
- ջերմագրային, ռենտգենաֆազային, ԻԿ սպեկտրոսկոպիական, էլեկտրոմանրադիտակային և քիմիական եղանակներով ուսումնասիրել և պարզաբանել սիլիկահողերի կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը կալցիումի սիլիկատային միացությունների սինթեզի պայմանների վրա;
- ուսումնասիրել սինթեզվող β-վոլաստոնիտի ելքերի կախվածությունը ելնելով «շերտային» և «հատիկային» սիլիկահողերի ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկություններից;
- պարզել, թե ինչպիսի վարքագիծ կդրսևորեն պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաներում առկա ամուր և դրանց հետ համատեղ ունեցող հիդրոթերմալ պայմաններում գոյություն առաջնային անիոնների մասնակցությամբ ձևավորված օրթոսիլիկատային համեմատաբար ոչ ամուր սիլօքսանային կամրջակները սինթեզի ժամանակ։

**Գիտական նորույթը** կայանում է նրանում, որ առաջին անգամ՝ 1) ցույց է տրվել, որ երկու տարբեր սիլիկահողերից էլ հնարավոր է մեղմ հիդրոթերմալ և քիչ ծախսատար պայմաններում ստանալ β-վոլաստոնիտ; 2) ցույց է տրվել, որ ի տարբերություն «շերտային» սիլիկահողի և կալցիումի հիդրօքսիդի անմիջական փոխազդեցության արդյունքում ստացվող β-վոլաստոնիտի, միևնույն պայմաններում «հատիկային» սիլիկահողի փոխազդեցությունը կալցիումի հիդրօքսիդի հետ առանց հավելանյութի առկայության չի ընթանում; 3) ցույց է տրվել, որ սիլիկատային շերտերում առկա առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերի մասնակցությամբ հիմնականում առաջանում է կալցիումի օրթոսիլիկատ՝ յարնիտ (Ca2SiO4)։

**Ստացված արդյունքների կիրառական նշանակությունը** կայանում է նրանում, որ առաջարկվել է սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների թթվային մշակման արդյունքում ստացված սիլիկահողերի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ տարբեր չափսերի β-վոլաստոնիտի ստացման էկոլոգիապես անվտանգ ու տնտեսապես շահավետ եղանակ։ Կատարված աշխատանքը հնարավորություն է ընձեռնում սերպենտիններից բիշոֆիտ ստանալու ձանապարհին զգալի քանակությամբ առաջացող սիլիկահողերը թափոնի անցանկալի կարգավիձակից տեղափոխել օգտակար և անհրաժեշտ միացությունների կարգավիձակ և օգտագործել կենցաղում և տեխնիկայում լայն կիրառություն ունեցող β-վոլաստոնիտի ստացման համար։

Աշխատանքի հրատարակումները։ Աշխատանքի հիմնական արդյունքները ցեկուցվել և քննարկվել են հետևյայ միջազգային և hшupuutouuu qhoudonndutnii 1) III Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 2013; 2) Материалы XV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2014; 3) XXVI симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2014; 4) IV Международная конференция по «химии и химической технологии», Ереван, 2015; 5) XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2015; 6) IV Международная конференция «Современные проблемы химической физики», Ереван, 2015:

Աշխատանքի հիմնական մասը տպագրվել է 3 հոդվածներում, 2 արտոնագրերում և 10 թեզիսներում։ Ցանկը ներկայացված է սեղմագրի վերջում։

**Աշխատանքի ծավալը և կառուցվածքը**։ Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 4 գլխից, եզրակացություններից, գրականությունից։ Աշխատանքը շարադրված է 117 էջում, պարունակում է 3 աղյուսակ, 27 նկար։ Ցիտված գրականության ցանկը ընդգրկում է 166 տպագրված գիտական աշխատանք։

# Աշխատանքի հիմնական բովանդակությունը Ներածություն

Ներկայացված է աշխատանքի արդիականությունը, նպատակը և հետազոտության խնդիրները, գիտական նորույթը, գործնական նշանակությունը, նաև աշխատանքի հրատարակումները և ապրոբացիան։

### Գլուխ I. Գրական ակնարկ

Ներկայացված է սիլիկատների ընդհանուր բնութագիրը, սիլիկահողերի տարատեսակները, երկրորդային միներալներ հանդիսացող սերպենտինների կառուցվածքը, ինչպես նաև նրանց վարքագիծը, երբ վերջիններս ենթարկվում են ջերմային մշակման։ Առանձին բաժին նվիրված է վոլաստոնիտին, մանրամասն ներկայացված են վոլաստոնիտի կիրառության ոլորտները, β-վոլաստոնիտի ստացման եղանակները՝ պնդաֆազ սինթեզը, հալույթից բյուրեղացման եղանակը, բարձրջերմաստիձանային ինքնատարածվող սինթեզը, երկփուլ հիդրոթերմալ և միկրոալիքային սինթեզը, ինչպես նաև լուծույթից նստեցման եղանակը։ Յույց է տրվել β-վոլաստոնիտի ստացման ուսումնասիրության անհրաժեշտությունը այն իմաստով, որ չնայած β-վոլաստոնիտի ստացման գոյություն ունեցող եղանակների բազմազանությանը, խիստ արդիական է վերջինիս ստացման մատչելի և էկոլոգիապես անվնաս, տնտեսապես արդյունավետ նոր քիմիական եղանակի մշակումը, ոչ ավանդական հումքերից՝ մասնավորապես սերպենտիններից։

### Գլուխ II. Փորձարարական մաս

Այս գլխում ներկայացված են «շերտային» և «հատիկային» սիլիկահողերի ստացումը, ինչպես նաև կրակաթի և սիլիկահողերի փոխազդեցության փորձերի նկարագրությունը։

Վերզվել են դունիտային և պերիդոտիտային սերպենտինիտների փորձանմուշներ։ Դրանցից որոշ քանակություն մանրացվել է և մանրացված փոշին 1-2 ժամ տևողությամբ պահվել է վառարանում 750 °C ջերմաստիձանում։ Այդ ժամանակ սերպենտինների բյուրեղավանդակներում տեղի են ունենում արմատական կառուցվածքային փոփոխություններ, այն է՝ «բրուսիտային» շերտերի դեհիդրօքսիլացում և ջրահեռացում, «տրիդիմիտային» սիլիկատային շերտերի մասնատում՝ օրթո-[SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup>, դի-[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6</sup> և այլ սիլիկատային անիոնների առաջացումով, ինչպես նաև համեմատաբար փոքր չափսերի սերպենտինային ջրազրկված առաջացում։ Այնուհետև բեկորների և կառուցվածքային փոփոխության ենթարկված հանքաքարի նմուշը մշակվել է աղաթթվով։ Լուծույթն արագ դեկանտվել է։ Այնուհետև առանձնացրած մայր լուծույթը կախույթից յուծազատվել է։ Արդյունքում առաջացել է իրական լուծույթ, որում գերազանցապես առկա են Mg-ի և Fe-ի (III) աղերր, ինչպես նաև օրթո-, դի- և օլիգոսիլիկաթթուներ։ Մայր լուծույթի մասամբ գոլորշիացումը հանգեցնում է վերջիններիս կոնդենսացմանը և ժելագոյացմանը։ Արդյունքում ստացվում է սիլիկահող, որը տեքստուրայից ելնելով պայմանականորեն անվանել ենք «հատիկային» սիլիկահող (ՀՍ)։ ԲԵՏ-ի եղանակով որոշված նրա տեսակարար մակերեսը տատանվում է 450-700 մ<sup>2</sup>·գ<sup>-1</sup> սահմաններում։ Ֆիլտրի թղթի վրա մնազած պինդ զանգվածր իրենից ներկայազնում է սերպենտինի բյուրեղավանդակներից և սիլիկատային շերտերից մասնատված, մասամբ կատիոնազրկված, չափսերով «սերպենտինային» փոքրացված բեկորներ։ Միջփաթեթային տարածքները Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> և Fe<sup>3+</sup> կատիոններից (17 %) ազատելու համար պինդ զանգվածը ենթարկվել է հավելյալ աղաթթվային մշակման։ Արդյունքում ստացվել է ռենտգեն ամորֆ սիլիկահող, որում մետաղների օքսիդների զանգվածային բաժինը չի գերազանցել 2-3 %-ը։ Տեքստուրայից ելնելով այն պայմանականորեն անվանել ենք «շերտային» սիլիկահող (ՇՍ)։ ԲԵՏ-ի եղանակով որոշված նրա տեսակարար մակերեսը տատանվում է 230-280 մ<sup>2</sup>·գ<sup>-1</sup> սահմաններում։

Մանրամասն ներկայացված ֆիզիկական ուսումնասիրության են (ռենտգեն ֆազային անայիզ, դիֆերենցիայ ջերմային þЧ անայիզ, հետազոտություն, սպեկտրոսկոպիական միկրոկառուցվածքային հետազոտության) և քիմիական անայիզի եղանակները (սիլիկահողի ընդհանուր պարունակության որոշում, R2O3 խմբում բաղադրամասերի պարունակության որոշում, կայզիումի ու մագնեզիումի պարունակության որոշում, հիդրոսկոպիկ ջրի պարունակության որոշում, շիկազման կորստի որոշում)։

# Գլուխ III. Ca(OH)2–SiO2(շերտային)–H2O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը և NaOH-ի ազդեցությունը այդ համակարգում ընթացող պրոցեսների վրա

Այս գլխում ներկայացված են Ca(OH)2 և SiO2(շերտային) միացությունների փոխազդեցությունները Ca(OH)2–SiO2(շերտային)–H2O համակարգում, կապված շերտային սիլիկահողի կառուցվածքային առանձնահատկությունների հետ։ Նկարագրված է դրանց փոխազդեցության հավանական մեխանիզմը, ինչպես նաև բացատրվել է հիմնական գործոնը, որը թույլ է տայիս հեշտ և պարզ եղանակով ստանալ β-վոլաստոնիտ, բացառելով էներգատար, բազմաժամյա ավտոկյավային մշակումը (4-72 ժ), որն անհրաժեշտ է ավանդական SiO<sub>2</sub>-ից շղթայական կառուցվածքով միջանկյալ կայցիումի հիդրոև հիդրօքսոսիլիկատների ձևավորման hամար, օրինակ տոբերմորիտ  $(Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O)$ կամ  $Ca_5Si_6(O,OH)_{18} \cdot 5H_2O)$ , կամ քunununhu ( $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ ):

Ca(OH)2-SiO2(2tpun.)-H2O համակարգերի ուսումնասիրությունները ներառում են v(CaO)/v(SiO2) (այսուհետ C:S) հինգ տարբեր՝ 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոյային հարաբերություններով պայմանավորված սուսպենզիաներ, որոնցում հեղուկ/պինդ հարաբերությունը միշտ եղել է ~15։ Սուսպենզիաները խառնման պայմաններում բերվել են եռման ջերմաստիձանի (95 °C), որից հետո ջերմաստիձանում խառնման պրոցեսը շարունակվել է ժամ։ այդ 2 Սուսպենզիաների փոխազդեցության ընթացքում առաջանում են որոշակի բաղադրության հիդրատացված կայցիումի սիլիկատներ, որոնք ջերմային մշակման ենթարկելիս սկսած 800-810 °C-hq հանգեզնում են զածր ջերմաստիձանային՝  $\beta$ -վոյաստոնիտի առաջացմանը։

Ca(OH)2 և SiO<sub>2(2երտային</sub>) միացությունների փոխազդեցությունները ուսումնասիրվել են դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (ԴՉԱ) և ռենտգեն ֆազային անալիզի (ՌՖԱ) եղանակներով (նկ. 1 և 2)։ Պետք է նշել, որ խառնման միջոցով առաջացած կայցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատները հնարավոր չէ բացահայտել ռենտգեն ֆազային անայիզի եղանակով, քանի որ նրանք գտնվում են ամորֆ վիճակում։ Էնդոթերմ էֆեկտները, որոնք դիտվում են ցածը ջերմաստիձանային տիրույթում (100–210 °C), պայմանավորված են սինթեզված կալցիումի հիդրոսիլիկատներից աղսորբված և բյուրեղային ջրերի հեռացմամբ, իսկ բարձր ջերմաստիձանային տիրույթում դիտվող էնդոթերմ էֆեկտները, հավանաբար պայմանավորված են կայցիումի հիդրօքսոսիլիկատներում պարունակվող հիդրօքսիլ OH-խմբերի հեռացմամբ և դրան հաջորդող կառուցվածքային ջրերի առաջացմամբ և հեռացմամբ։ Այս փաստր հաստատվում է նաև TG կորի վրա զանգվածի կորստով։ Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում Ca(OH)2-SiO2(2)-H2O համակարգի համար բոլոր փոխազդեցություններում, անկախ C:S մոլային հարաբերություններից, առաջանում են տարբեր քանակության, բաղադրության և բնույթի կայցիումի հիդրօքսոսիլիկատներ (չի բացառվում նաև քսոնոտյիտի և/կամ տոբերմորիտի միավորների առաջացումը), որոնք էլ 600-800 °C ջերմաստիձանային միջակայքում ենթարկվում են դեհիդրօքսիլացման և ջրահեռացման։ Ուշագրավ է նաև այն փաստի արձանագրությունը, որ բոլոր C:S մոլային հարաբերությունների ժամանակ հիդրօքսիլ խմբերի հեռացումից հետո, այսինքն՝ պինդ զանգվածի լիարժեք ջրազրկումից հետո, 800-835 °C ջերմաստիձանային միջակայքում ի հայտ են գալիս վառ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտներ, որոնք սակայն՝ կախված C:S որոշակիորեն մոյային հարաբերությունից, փոխում են ինչպես ինտենսիվությունները, այնպես էլ npn2 չափով ջերմաստիձանային մաքսիմումների արժեքները (նկ. 1)։ Պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամներում տեղ գտած ռեֆլեքսները ցույց են տալիս, որ բոլոր հինգ շիկացրած նմուշներում հիդրօքսոսիլիկատները, սինթեզված կայզիումի hhnnnև տարբեր փոխակերպվել են հիմնականում հարաբերակցությամբ մոնոկլինային և տրիկլինային β-վոլաստոնիտի (β-CaSiO<sub>3</sub>) և մոնոկլինային լարնիտի (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (նկ. 2)։ Ռենտգենաֆազային անալիզի տվյալների համաձայն β-վոլաստոնիտի սինթեզի մեծ ելքեր ստացվում է C:S =1:1.4 մոլային հարաբերության դեպքում։

Քննարկենք վերը նշված ռեակցիաների հավանական մեխանիզմը։ սերպենտինների սիլիկատային շերտերը Այսպես, առաջացել են համար բավականին մեղմ միներալագոյացման ջերմաստիձանային պայմաններում (t<500 °C) «սերպենտինացնող» լուծույթներում մազմայում արդեն ձևավորված և հետագայում փոփոխության չենթարկված ամուր սիլօքսանային կամրջակներով հիդրատացված մետասիլիկատային շղթաների և օրթոսիլիկատալին թթուների միակցմամբ (երկչափանի պոլիկոնդենսացում)։ Այս իրավիճակը հնարավորություն է ընձեռել սերպենտիններում ունենալու երկու տարբեր ամրության Si–O–Si կամրջակներով միահյուսված UՇ-եր։



C:S = 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված  $Ca(OH)_2 + SiO_{2(2)} + H_2O$  սուսպենզիաների փոխազդեցության արգասիքների ԴՋԱ կորերը (նկ. 1) և դիֆրակտոգրամները (նկ. 2)։ W– վոլաստոնիտ, L– լարնիտ, C– CaO, Cr– կրիստոբալիտ։

Արդյունքում, սերպենտինների ջերմային մշակման ժամանակ ոչ ամուր Si–O(Si) կապերի հաշվին ունենում ենք խզված սիլօքսանային կամրջակներ, իսկ թթվային մշակման ժամանակ լուծույթ անցած սիլիկաթթուներ և փոքրացված չափսերով մասամբ կատիոնազուրկ «սերպենտինային» բեկորներ, որոնց ՍՇ-ում են մնացել գերազանցապես ամուր Si–O(Si) կապերով հատկապես երկար մետասիլիկատային շղթաները [(SiO<sub>3</sub>)<sup>2–</sup>]ո։ Երբ բեկորների ՍՇ-երի միջփաթեթային տարածքներում մնացած Mg<sup>2+</sup> և Fe<sup>2+</sup> կատիոններից ազատվելու համար իրագործվում է աղաթթվի խիտ լուծույթով հավելյալ թթվային մշակում (հիշեցնեմ, որ «սերպենտինային» բեկորներում Mg<sup>2+</sup> և Fe<sup>2+</sup> կատիոններով պայմանավորված խառնուրդները 17 %-ից իջեցվում են 2-3 %-ի), այդ ժամանակ սերպենտինային միջփաթեթային =Si–O–Mg(Fe)–O–Si= խմբավորումները փոխարինվում են սիլանոլային =Si–O–H խմբերով համաձայն հետևյալ ռեակցիայի.

 $\equiv Si-O-Mg(Fe)-O-Si \equiv + 2HCl \rightarrow \equiv Si-O-H^{\cdots}H-O-Si \equiv + Mg(Fe)Cl_{2} \quad (1)$ 

Ստորև ներկայացված է Ca(OH)2–SiO2(2)–H2O համակարգի փոխազդեցության հավանական մեխանիզմը։

Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում ՇՍ-ի և Ca(OH)₂-ի սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ վերջինս, ներթափանցելով միջփաթեթային տարածքներ և իոնափոխանակային մեխանիզմով փոխարինելով սիլանոլային խմբերի թթվային H<sup>+</sup> իոններին վեցանկյունային «տրիդիմիտային» շերտերում առաջացնում է մի կողմի վրա կողմնորոշված =Si–O–Ca–OH խմբեր՝

$$\equiv Si-O-H + H-O-Ca-O-H \rightarrow \equiv Si-O-Ca-OH + H_2O(2)$$

Միլիցիումների հարևանությամբ ձևավորված սիլանոլների առկայության պարագայում չի բացառվում նաև՝



Մյուս կողմից, Ca(OH)2-ը կարող է մասամբ փոխազդել նաև դեֆեկտավոր սիլօքսանային խմբերի հետ, խզելով Si–O–Si կամրջակները.

$$\begin{split} &= Si - O - Si \equiv + H - O - Ca - O - H \rightarrow \equiv Si - O - Ca - OH + \equiv Si - O - H \quad (4) \\ &\equiv Si - O - Si \equiv + H - O - Ca - O - H \rightarrow \equiv Si - O - Ca - O - Si \equiv + H_2O \quad (5): \end{split}$$

Վերը բերված փոխազդեցությունները կարելի է ներկայացնել հետևյալ պարզեցված ուրվագրով (նկ. 3).



Նկ. 3. Սերպենտինային բեկորներից առաջացած ՇՍ-ից β-վոլաստոնիտի ստացման պրոցեսի պարզեցված տարբերակի ուրվագիրը։

Մտորև ներկայացված է β-վոլաստոնիտի ԻԿ կլանման սպեկտրը և առաջացած բյուրեղների միկրոկառուցվածքը։ ԻԿ կլանման սպեկտրում դիտվում են վոլաստոնիտի 6 թույլատրելի Si–O–Si և O–Si-O վալենտային տատանումները 898.8; 935.5; 958.1; 1012.2; 1026.2 և 1067.3 սմ<sup>-1</sup> ալիքային թվերով, ինչպես նաև 3 թույլատրելի դեֆորմացիոն տատանումներից երկուսը 682.5 և 650 սմ<sup>-1</sup> ալիքային թվերով (երրորդ դեֆորմացիոն տատանման ալիքային թիվը 570 սմ<sup>-1</sup> է, որը գտնվում է ուսումնասիրված տիրույթից դուրս) (նկ. 4).



Նկ. 4

Նկ. 5

Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում 2 ժամ մշակված, C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև 1000  $^{\circ}$ C ջերմաստիձանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β-վոլաստոնիտի ԻԿ կլանման սպեկտրը (նկ. 4) և ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքը (նկ. 5):

β-վոլաստոնիտի ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքի նկարում հստակ երևում են բավականին երկար տարբեր չափսի ասեղնաձև բյուրեղները, որոնք կարող է մասամբ շղարշված լինեն ամորֆ սիլիկահողով (նկ. 5)։ Սերպենտիններից կորզված շերտային սիլիկահողերը կարող են հանդիսանալ բարձրորակ հումք շահավետ պայմաններում ստանալու երկար ասեղնաձև բյուրեղներով β-վոլաստոնիտ՝ համեմված լարնիտի բյուրեղներով։ Ընդ որում, Ca(OH)2-SiO<sub>2</sub>(շ)-H2O սուսպենզիայի համար օպտիմալ C:S մոլային հարաբերության օպտիմալ տարբերակը կարող է ապահովել β-վոլաստոնիտի բարձր ելքեր, ներառելով լարնիտի չնչին քանակություններ միայն։

Ուսումնասիրվել է նաև NaOH-ի ազդեցությունը Ca(OH)<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>(<sub>2</sub>)–H<sub>2</sub>O համակարգում ընթացող պրոցեսների վրա։ Դրա ներմուծումը համակարգ նկատելի փոփոխություններ չի առաջացնում սինթեզվող կալցիումական սիլիկատային միացությունների տեսականիի մեջ։ Վերջինիս ներմուծումը փոխում է ավելցուկ սիլիկահողի բնույթը, նրան ամորֆ վիճակից դարձնելով բյուրեղային, այն է առաջացնելով ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտ և մոտ 20 °C-ով իջեցնում է β-վոլաստոնիտի առաջացման ջերմաստիճանային մաքսիմումների արժեքները։ Հետևաբար մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O

սուսպենզիայի փոխազդեցության ընթացքում սինթեզվող կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատներից առաջացող վոլաստոնիտի ելքը ուղղակիորեն կախված է շերտային սիլիկահողում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաների քանակությունից։

Կատարելով Ca(OH)2-SiO2(2)-H2O համակարգի ուսումնասիրություն, ցույց է տրվել, որ՝

սերպենտիններից կորզված ՇՄ-երը, որոնց չափաբաժինը, կախված սերպենտինների ծագումնաբանությունից, լինում է ապարի ընդհանուր զանգվածի 15-20 %-ի սահմաններում, կարող են հանդիսանալ երկար ասեղնաձև բյուրեղներով β-վոլաստոնիտ ստանալու համար բարձրորակ հումք։ Ընդ որում, Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2(2)</sub>-H<sub>2</sub>O սուսպենզիայի համար C:S մոլային օպտիմալ հարաբերությունը կարող է ապահովել β-վոլաստոնիտի բարձր ելքեր, ներառելով միայն լարնիտի չնչին քանակություններ։

• մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում Ca(OH)2-SiO2(2)-H2O սուսպենզիայի փոխազդեցության ընթացքում սինթեզվող կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատներից առաջացող վոլաստոնիտի ելքը ուղղակիորեն կախված է շերտային սիլիկահողում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաների քանակությունից։

 կալցիումի հիդրօքսիդի Ճիշտ ընտրված քանակությունների դեպքում կառաջանա այնքան վոլաստոնիտ, որքան մետասիլիկատային շղթաներ առկա են տվյալ սիլիկահողում, իսկ օրթո- և օլիգոսիլիկատային խմբավորումները եթե քիչ են և ցրված, կմնան ամորֆ վիձակում, իսկ բավարար քանակությունների դեպքում կարող են վերածվել ցածր ջերմաստիձանային կրիստոբալիտի։ Կալցիումի հիդրօքսիդի ավելցուկի դեպքում կառաջանա լարնիտ՝ այնքան քանակությամբ, որքան դեհիդրօքսիլացման ժամանակ առաջացել են օրթոսիլիկատային անիոններ։

Տույց է տրվել, որ սերպենտիններից սինթեզված շերտային սիլիկահողը որոշակի C:S մոլային հարաբերության դեպքում (C:S=1:1.4), մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում, առանց հարուցող նյութերի ներկայության և համեմատաբար կարձ ժամանակահատվածում ամբողջովին փոխազդում է կալցիումի հիդրօքսիդի հետ, առաջացնելով հիդրո- և տարբեր ամորֆ հիդրօքսոկոմպլեքսներ, որոնց ջերմամշակումը 820-830 °C ջերմաստիձանային միջակայքում առաջացնում է բյուրեղների ասեղնաձն կառուցվածքով β-վոլաստոնիտ։

# Գլուխ IV. Ca(OH)2–SiO2 (հատիկային)–H2O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը և NaOH-ի ազդեցությունը այդ համակարգում ընթացող պրոցեսների վրա

Այս գլխում ներկայացված են միացությունների փոխազդեցությունները Ca(OH)<sub>2</sub>–SiO<sub>2(հատիկային)</sub>–H<sub>2</sub>O համակարգում, կապված հատիկային սիլիկահողի կառուցվածքային առանձնահատկությունների հետ, ինչպես նաև ներկայացված է նրանց փոխազդեցության հավանական մեխանիզմը։

Փոխազդեցությունը ՀՍ-ի և կրակաթի միջև 2 ժամ տևած խառնման պրոցեսում այն աստիձան լիարժեք չի ընթացել, ինչպես փորձի կատարման միևնույն պայմաններում և մոլային հարաբերություններում այն տեղի էր ունեցել ՇՍ-ի դեպքում։ Բոլոր ԴՋԱ կորերում 775-790 °C ջերմաստիձանային միջակայում դիտվում է մեկ բավականին ինտենսիվ էնդոթերմ էֆեկտ (նկ. 6)։ Հավանաբար սա խոսում է այն մասին, որ Ca(OH)<sub>2</sub>-ի և ՀՍ-ի փոխազդեցությունը ընթացել է բնույթով միատեսակ սիլանոլային՝ Si-O-H խմբերի հետ, առաջացնելով համեմատաբար ամուր =Si-O–Ca–OH կալցիումի հիրօքսոսիլիկատային խմբեր։



C:S=1:1.0, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված  $Ca(OH)_2 + SiO_{2(h)} + H_2O$  սուսպենզիաների փոխազդեցության արգասիքների ԴՋԱ կորերը (նկ. 6) և դիֆրակտոգրամները (նկ. 7)։ W– վոլաստոնիտ, C– CaO, C-H– Ca(OH)<sub>2</sub>, Q– քվարց, Cr– կրիստոբայիտ։

Ca(OH)2–SiO2(հատիկային)–H2O համակարգում C:S մոյային բոլոր հարաբերակցությունների ጉ오ሀ կորերում 800-860 °C ջերմաստիձանային միջակայքում գրեթե բացակայում են այն էկզոթերմ էֆեկտները, որոնք բնորոշ նկատելի էին  $Ca(OH)_2-SiO_{2(2)}-H_2O$ ինտենսիվությամբ սուսպենցիայի փոխազդեցությունից հետո ստացված ամորֆ պինդ զանգվածների մինչև 1000 °C շիկազրած փորձանմուշներում։ ጉደԱ կորերում ոիտվող շատ փոքը ինտենսիվությամբ համեմատաբար բարձր ջերմաստիմանային մաքսիմումներով էկզոթերմ էֆեկտները ամենայն հավանականությամբ ցածը ջերմաստիձանային քվարցի և կրիստոբայիտի առաջազման էկզոթերմ էֆեկտներն են։ Համապատասխան դիֆրակտոգրամներում դիտվում են ցածը ջերմաստիձանալին քվարցի և կրիստոբայիտի անդրադարձի ռեֆյեքսները (նկ. 7)։ Ներկայացնենք հավանական մեխանիզմը  $Ca(OH)_2-SiO_2(humhhumhu)-H_2O$ փոխազդեցության համակարգում։ ՀԱ-ում ակտիվ սիլանոլային խմբերը, գտնվելով հիմնականում սիլիկահողի մակերեսին, ոչ մեծ դժվարությամբ փոխազդում են Ca(OH)2-ի հետ։ մակերեսին Վերջիններս սիլիկահողի առաջացնում են կայցիումի հիդրօքսոսիլիկատային ≡Si–O–Ca–OH խմբեր, իսկ ջերմամշակման ժամանակ որոշ խմբերում տեղի է ունենում ≡Si–O- կապի խզում, որոշներում էլ –O–Ca– կապի խզում։ Արդյունթում ձևավորվում են նոր սիլօթսանային կամրջակներ և վերարտադրվում են CaO-ը և H2O-ը`

$$\begin{array}{c} \equiv \text{Si-O-Ca-OH} & \mathsf{T} & \equiv \text{Si} \\ \equiv \text{Si-O-Ca-OH} & & \equiv \text{Si} & 0 \end{array} + 2\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \\ \equiv \text{Si} & & (6) \end{array}$$

ՀՄ-ի մակերեսին ընթացող դեհիդրօքսիլացման, CaO-ի առանձնացման և նոր սիլօքսանային կամրջակների առաջացման պրոցեսը ներկայացված է նկ. 8ում։

հնչպես երևում է ԴՁԱ կորում առկա չփոխազդած Ca(OH)<sub>2</sub>-ի քայքայման 497 °C ջերմաստիձանային մինիմումով էնդոթերմ էֆեկտի ինտենսիվությունից (նկ. 9), ջերմամշակված ՀU-ի և Ca(OH)<sub>2</sub>-ի միջն փոխազդեցությունն ընթանում է ավելի լիարժեք, քան նույնանման C:S մոլային հարաբերության չջերմամշակված տարբերակի դեպքում (նկ. 6q)։ Սինթեզված պինդ զանգվածում կալցիումի հիդրոսիլիկատի քանակությունն ավելի քիչ է (ուսի տեսքով էնդոթերմ էֆեկտ 151 °C ջերմաստիձանային մինիմումով), իսկ հիդրօքսոսիլիկատի քանակությունը բավականաչափ զգալի առավել բարձր մինիմումի արժեքով (818 °C)։ Այս իրողությունից կարելի է ենթադրել, որ ջերմամշակված ՀU-ով Ca(OH)<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>(h) + H<sub>2</sub>O սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ բացվում են նոր առաջացած սիլօքսանային կամրջակները, առաջացնելով =Si–O–Ca–OH և =Si–OH խմբեր։



Նկ. 8. ՀՄ-ի մակերեսին ընթացող դեհիդրօքսիլացման, CaO-ի առանձնացման և նոր սիլօքսանալին կամրջակների առաջազման ուրվագիրը։



Նկ. 9

600 °C ջերմաստիձանում նախապես ջերմամշակված ՀU-ով և C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությամբ ստացված  $Ca(OH)_2$  +  $SiO_{2(h)}$  +  $H_2O$  սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո շիկացված պինդ զանգվածի ԴՋԱ կորը (նկ. 9) և դիֆրակտոգրամը (նկ. 10): W- վոլաստոնիտ, C- CaO, C-H- Ca(OH)<sub>2</sub>, Q- քվարց, Cr– կրիստոբայիտ։

$$=Si-O-Si=+Ca(OH)_2 \rightarrow =Si-O-Ca-OH + =Si-OH (7)$$

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \equiv \text{Si-O-Ca-OH} + \text{H}_2\text{O} (8):$$

ԴՋԱ կորում դիտվող 846 °C ջերմաստիձանային մաքսիմումով էկզոթերմ էֆեկտը բյուրեղային սիլիկահողերի առաջացման էկզոթերմ էֆեկտն է (նկ. 10)։ Ասվածը մեկ անգամ ևս հաստատում է այն կարծիքը, որ հատիկային սիլիկահողի պարագայում վոլաստոնիտի առաջացումը կախված չէ նախապես ձևավորված կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատների քանակություններից։ Այսինքն, եթե նրանգ ջերմային քայքայումը չի ուղեկցվում սիլօքսանային խմբերի մասնատումով, ապա մինչև 1000 °C ջերմաստիձանը այդ համակարգերից վոլաստոնիտի և/կամ լարնիտի առաջացումը դառնում է քիչ հավանական։ Մյուս կողմից, 600 °C-ում ջերմամշակված ՀՄ-ի առավել խորը փոխազդեցությունը Ca(OH)2-ի հետ հուշում է, որ սիլիկահողում ասոցված ջրերի առկայությունը մասամբ խոչընդոտում է այդ փոխազդեցությանը, իսկ կայցիումի ավելի խորը ներթափանցումը կառուցվածքում հարուցում է և՛ կրիստոբալիտի, և՛ քվարցի առաջացում։

Մտորև ներկայացված է C:S=1:1.4 մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև 1000°C ջերմաստիձանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β-վոլաստոնիտի ԻԿ կլանման սպեկտրը 1600-650 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում (նկ. 11) և առաջացած բյուրեղների միկրոկառուցվածքը (նկ. 12)։ Իչպես երևում է ԻԿ կլանման սպեկտրից, առկա են վոլաստոնիտի 6 թույլատրելի Si–O–Si և O–Si-O վալենտական տատանումները 898.8; 935.5; 958.1; 1012.2, 1026.2 և 1067.3 սմ<sup>-1</sup> ալիքային թվերով, ինչպես նաև 3 թույլատրելի դեֆորմացիոն տատանումներից մեկը 682.5 սմ<sup>-1</sup> ալիքային թվով (նկ. 11) (մյուս երկու տատանումների ալիքային թվերն են 650 և 612 սմ<sup>-1</sup>, որոնք գտնվում են ուսումնասիրված տիրույթից դուրս)։



Նկ. 11

Նկ. 12

C:S=1:1.4 մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև 1000 °C ջերմաստիձանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β-վոլաստոնիտի ԻԿ կլանման սպեկտրը 1600-650 սմ<sup>-1</sup> տիրույթում (նկ. 11) և դրա բյուրեղների միկրոկառուցվածքը (նկ. 12)։

Ուսումնասիրվել է նաև NaOH-ի ազդեցությունը Ca(OH)2–SiO2(h)–H2O պրոցեսների վրա։ Վերջինիս համակարգում րնթացող ներգործության արդյունքում ՀՍ-ը լուծվում է, առաջացնելով տարբեր նատրիումի համեմատաբար պարզ սիլիկատային միացություններ, որոնք էլ այնուհետև ոչ մեծ դժվարությամբ փոխազդում են կալցիումի հիդրօքսիդի հետ։ Ընդ որում, այս պարագայում առաջանում են այնքան β-վոլաստոնիտի նանոբյուրեղներ, որքան առկա են ջերմաթթվային մշակման ժամանակ սերպենտինների յուծույթ անցած համեմատաբար կարմ մետասիլիկատային միավորներ։ Հավելանյութի ներմուծումը  $Ca(OH)_2$  -  $SiO_{2(h)}$  -  $H_2O$  համակարգ մոտ 20  $^{\circ}C$ -ով իջեցնում է β-վոլաստոնիտի առաջացման ջերմաստիձանային մաքսիմումների արժեքները, իսկ չփոխազդած ՀՄ-ր ջերմամշակման ժամանակ վերածվում է ցածր ջերմաստիձանային կրիստոբալիտի։

Կատարելով Ca(OH)2-SiO2(2)-H2O համակարգի ուսումնասիրություն, ցույց է տրվել, որ՝

 սերպենտիններից կորզված ՀՄ-երը, որոնց չափաբաժինը, կախված սերպենտինների ծագումնաբանությունից, լինում է ապարի ընդհանուր զանգվածի մինչև 20 %-ը, առանց հավելանյութերի ներգործության չեն կարող ելանյութ հանդիսանալ շահավետ պայմաններում ստանալու նանոդիսպերս ասեղնաձև բյուրեղներով β-վոլաստոնիտ՝ համեմված լարնիտի բյուրեղներով։

# Եզրակացություններ

1. Հաստատվել է, որ Ca(OH)<sub>2</sub>-ի և սերպենտիններից ստացված ամորֆ «շերտային» սիլիկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային Ճնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումը առաջացնում է կալցիումի այնպիսի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային միացություններ, որոնք անմիջապես փոխակերպվում են β-վոլաստոնիտի, երբ նրանց ջերմաստիձանը բարձրացվում է մինչև 800-810 °C:

2 Հաստատվել է, որ ջրային սուսպենզիայում Ca(OH)<sub>2</sub>-ի և ամորֆ «շերտալին» սիլիկահողի այդպիսի փոխազդեցության և β-վոլաստոնիտի տարբեր սիլիկահողում առկա եյքի պատմառ են հանդիսանում առաջնային շղթաները, ժառանգվել մետասիլիկատալին որոնք են սերպենտինների սիլիկատային շերտերից։

3. Հաստատվել է, որ Ca(OH)2-ի և սերպենտիններից սինթեզված ամորֆ «հատիկային» սիլկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային Ճնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումը նույնպես առաջացնում է կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային միացություններ, որոնք սակայն մինչև 800 °C ջերմաստիձանը շիկացնելիս քայքայվում են, առաջացնելով CaO և սիլիկահող։ 4. Հաստատվել է, որ Ca(OH)<sub>2</sub>-ի և սերպենտիններից սինթեզված ամորֆ «հատիկային» սիլկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային ձնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումից առաջացած կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային միացությունները 800-810  $^{\circ}$  ջերմաստիձանում փոխակերպվում են β-վոլաստոնիտի, եթե նախապես համակարգ է ներմուծվում փոքր քանակությամբ ալկալի։

5. Հաստատվել է, որ սերպենտիններից ստացված երկու ոչ ավանդական ամորֆ սիլիկահողերի կառուցվածքային առանձնահատկությունները էապես ազդում են Ca(OH)2–SiO2–H2O համակարգում ընթացող պրոցեսների մեխանիզմի վրա և ստեղծում են բոլոր նախադրյալները ոչ ավտոկլավային, էկոլոգիապես անվտանգ ու տնտեսապես շահավետ եղանակով β-վոլաստոնիտի ստացման համար։

## Ատենախոսության հիմնական արդյունքներն արտացոլված են հետևյալ հրապարակումներում

- Зулумян Н.О., Бегларян А.А., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Получение β-волластонита на основе кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина / ЖПХ, т. 88, № 6, 2015, с. 841-847.
- 3. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Исследование поведения дунитового серпентина при термолизе / Хим. ж. Армении, т. 68, № 2, 2015, с. 214-225.
- Զուլումյան Ն., Բեգլարյան Հ., Իսահակյան Ա., Գաբրիելյան Ա., Թերզյան Ա. // β-վոլաստոնիտի ստացման եղանակ / ՀՀ Արտոնագիր, 2955 A, 2015.
- Զուլումյան Ն., Բեգլարյան Հ., Իսահակյան Ա., Գաբրիելյան Ա., Թերզյան Ա. // β-վոլաստոնիտի ստացման եղանակ / ՀՀ Արտոնագիր, 2971 A, 2015.
- Габриелян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Получение β-волластонита из осадочного кремнезема, выделенного из серпентинитов / III Международная конференция по "Химии и химической технологии", Ереван, 16–20 сентября, 2013, с. 399–400.
- Габриелян А.А., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Гидротермальный синтез β-волластонита на основе кремнезема, полученного из серпентинов / Материалы XV Международной научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке", Томск, т. 1, 26-29 мая, 2014, с. 29–31.

- Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Влияние структурных особенностей SiO<sub>2</sub> на гидротермальный синтез силикатов кальция / "Современная химическая физика" XXVI Симпозиум. Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2014, с. 156.
- Габриелян А.А. Исследование взаимодействия кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина, с гидроксидом кальция в присутствии гидроксида натрия // IV Международная конференция по "Химии и химической технологии", Ереван, 14–18 сентября, 2015, с. 146-148.
- Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А. Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Влияние гидроксида натрия на синтез β-волластонита, используя кремнезем, сформированный из силикатных слоев серпентина / IV Международная конференция по "Химии и химической технологии", Ереван, 14–18 сентября, 2015, с. 167-170.
- Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Взаимодействие кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина, с гидроксидом кальция / "Современная химическая физика" XXVII Симпозиум. Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 153.
- 12. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Взаимодействие кремнеземов, полученных из силикатных слоев различных по природе происхождения серпентинов, с гидроксидом кальция / "Современная химическая физика" XXVII Симпозиум. Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 154.
- 13. Габриелян А.А., Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Терзян А.М. // Влияние гидроксида натрия на взаимодействие кремнезема, полученного из серпентинов, с гидроксидом кальция / "Современная химическая физика" XXVII Симпозиум. Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 180.
- 14. Габриелян А.А., Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Терзян А.М. // Механизм термического разрушения силикатного слоя дунитового серпентина / "Современная химическая физика" XXVII Симпозиум. Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 181.
- 15. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Изучение взаимодействия кремнезема, полученного из серпентинов, с гидроксидом кальция в присутствии гидроксида натрия / IV Международная конференция "Современные проблемы химической физики", Ереван, 5-9 октября, 2015, с. 152-153.

#### ГАБРИЕЛЯН АРТУР АНДРАНИКОВИЧ

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ, НА УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И ВЫХОД β-ВОЛЛАСТОНИТА

#### РЕЗЮМЕ

Благодаря ряду свойств, а именно: низкому коэффициенту термического расширения, усадке, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, высокой белизне, синтетический β-волластонит (β-CaSiO<sub>3</sub>) находит широкое применение в различных областях промышленности. Он используется в керамической промышленности, в литейном производстве, в производстве пластмасс, красок и отделочных материалов, изоляционных керамических материалов, бумаги, а также в медицинском протезировании (искусственные суставы, пломбы).

Одним из наиболее распространённых экологически безвредных методов получения  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> является двухступенчатый способ, основанный на гидротермальной обработке системы Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и обжиге полученных соединений, что требует автоклавные условия, многочасовую обработку (4–72 час) и, соответственно, большой расход энергии. Необходимо отметить, что для получени  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> обычно в качестве исходного сырья используются традиционные формы SiO<sub>2</sub>: кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т. д., и такие большие энергетические расходы необходимы для формирования из диоксидов кремния промежуточных гидро-и гидроксосиликатов кальция с цепочечным строением, например, тоберморита (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O или Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>(O,OH)<sub>18</sub>·5H<sub>2</sub>O) или ксонотлита (Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>).

Однако с помощью нового подхода к кислотной обработке термообработанных серпентинов  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  удалось получить две нетрадиционные разновидности аморфных кремнеземов, которые существенно отличаются по текстуре от известных традиционных форм SiO<sub>2</sub>, и один из них, благодаря своим структурным особенностям, позволяет существенно упростить процесс получения  $\beta$ - CaSiO<sub>3</sub>.

Силикатный слой серпентинов формировался в гидротермальных условиях при температурах ниже 500 °C в "серпентинизирующем" растворе путем поликонденсации гидратированных кремниевых кислот, заранее образованных из орто- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и мета- [(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub> силикатных анионов, перешедших в раствор при растворении оливина (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и пироксенов (Mg, Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> соответственно. Во термообработки процесс дегидроксилации минерала сопровождается время расчленением силикатного слоя на различные анионы. Новый подход к кислотной обработке дегидратированной массы серпентина позволяет легко отделить от силикатного слоя орто-  $[SiO_4]^4$ , ди- $[Si_2O_7]^6$  и другие силикатные анионы и перевести их в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями Fe (III) и Mg, в результате поликонденсации которых получается одна из форм аморфного SiO<sub>2</sub> с удельной поверхностью 450-700 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup> (который условно назван зернистым). В то время как остальные фрагменты силикатного слоя серпентина, в которых преобладают метасиликатные [(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub> цепочки, легко отделяются от раствора и непрореагировавшей части путем декантации и фильтрации. В итоге, осадок, остающийся на фильтре после фильтрации, является аморфным кремнеземом со слоистой структурой, сформированной, главным образом из [(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub> цепочек, перешедших в силикатный слой из пироксенов при формировании серпентина, и имеющий удельную поверхность 200-300 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>.

Структура волластонита также состоит из бесконечных (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> цепочек, поэтому наличие готовых метасиликатных цепочек, перешедших в структуру используемого аморфного SiO<sub>2</sub> из серпентинов, технологически облегчает и упрощает процесс получения В-волластонита: при применении в качестве исходного сырья данного SiO<sub>2</sub> со слоистой структурой удается избежать многочасовую автоклавную и длительную термическую обработку, и путем простого перемешивания при атмосферном давлении нагретой до температуры кипения суспензии, состоящей из CaO, SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, синтезируются такие аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при обжиге в области температур 800-830 °С сразу превращаются в β-волластонит с игольчатыми кристаллами. С помощью дифференциальнотермического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов изучены термически индуцированные процессы и взаимодействия, протекающие в системе Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O между реагентами, взятыми в мольных соотношениях CaO:SiO<sub>2</sub> (для краткости далее C:S) = 1.2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6 при Т:Ж=1:15. На основе экспериментальных исследований удалось установить, что выход β-волластонита прямо зависит от числа (SiO<sub>3</sub>), цепочек в структуре SiO<sub>2</sub> и наибольшее количество β-CaSiO<sub>3</sub> обеспечивается при обжиге аморфных гидро- и гидроксосиликатов кальция, синтезированных из суспензии, приготовленной из исходной смеси с C:S=1:1.4 и обработанной 2 ч. Увеличение длительности обработки не целесообразно, а уменьшение приводит к снижению выхода желаемого β-CaSiO<sub>3</sub>. Синтезируемый продукт был исследован ИКспектроскопическим методом анализа и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

Было исследовано также получение  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> аналогичным методом, используя в качестве исходного сырья вторую форму аморфного SiO<sub>2</sub>, полученного путем поликонденсации выделенных из серпентинов кремниевых кислот. Результаты экспериментов показали, что в этом случае взаимодействие между SiO<sub>2</sub> и Ca(OH)<sub>2</sub> путем перемешивания при атмосферном давлении кипящей суспензии возможно лишь при добавлении в систему Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O гидроксида натрия NaOH при соотношении  $\upsilon(Na_2O)/\upsilon(CaO)=1:20$ . При этом СЭМ метод показал, что кристаллы синтезируемого продукта отличаются меньшим размером.

Данное исследование представляет большой интерес и создает все предпосылки для разработки энергосберегающего рентабельного метода получения β-волластонита, в особенности, с игольчатым габитусом кристаллов на основе кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина.

#### GABRIELYAN ARTUR ANDRANIK

## INFLUENCE OF THE STRUCTURAL PARTICULARITIES OF THE AMORPHOUS SILICAS PRODUCED FROM SERPENTINES ON CONDITIONS AND YIELD OF THE β-WOLLASTONITE SYNTHESIS

#### SUMMARY

Owing to a number of properties, namely, small thermal expansion coefficient, shrinking, heat conductivity, dielectric properties, and high whiteness, synthetic  $\beta$ -wollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) finds wide application in various industries. It is used in ceramic industry, foundry engineering, in manufacture of plastics, paints and finishing materials, insulating ceramic materials, and paper, as well as in prosthetics (artificial joints, tooth filling materials).

One of the most widely spread, environmentally friendly methods for the  $\beta$ -wollastonite production is the two-stage technique including hydrothermal treatment of the Ca(OH)<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system and calcination of the obtained compounds, which requires autoclave conditions, many hours' treatment (4–72 h), and therefore a great energy consuming. It should be noted that the traditional forms of SiO<sub>2</sub> (quartz, diatomites, various siliceous industrial wastes, etc.) are commonly used to produce  $\beta$ -wollastonite and such a gross energy expenditure is necessary for the synthesis of intermediate calcium hydro- and hydroxo-silicates with chain-like structure, e.g., tobermorite [Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O or Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>(O,OH)<sub>18</sub>·5H<sub>2</sub>O] or xonotlite [Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>], from silicon dioxides.

However, a new approach to the acid treatment of thermally treated serpentines  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  makes it possible to produce two non traditional forms of amorphous silica that strongly differ in its specific structural features from the conventional forms of SiO<sub>2</sub>, and structural particularities of one of them allow essentially simplify the process of  $\beta$ -wollastonite production.

The silicate layer of serpentines was formed under hydrothermal conditions at temperatures below 500°C in a "serpentine-forming" solution via polycondensation of hydrated silicic acids preliminarily formed from ortho- $[SiO_4]^{4-}$  and meta- $[(SiO_3)^{2-}]_n$  silicate anions that had passed into solution via dissolution of olivine (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and pyroxenes (Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, respectively. During the thermal treatment, the dehydroxylation process of the mineral is accompanied by the partition of the silicate layer into various silicate anions. The new approach to the acid treatment of a dehydrated mass of serpentine makes it possible to easily separate ortho- $[SiO_4]^{4-}$ , di- $[Si_2O_7]^{6-}$  and other silicate anions from the silicate layer and transfer these anions together with iron (III) and magnesium compounds into solution in the form of silicic acids, subsequent polycondensation of those results in the production of one of the varieties of amorphous SiO<sub>2</sub> having specific surface 450-700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (which is conventionally called granular silica). At the same time, the rest of silicate layers fragments largely made up of  $[(SiO_3)^{2-}]_n$  chains remained in the form of suspension is easily separated from unreacted impurities of the dehydrated rock by decantation and filtration. In fact, the residue obtained after filtration is amorphous silica which is largely formed from plutonic

metasilicate chains that used to be involved in the process of serpentine formation from pyroxenes, and has a layered structure with specific surface 200-300  $m^2g^{-1}$ .

Wollastonite structure is also composed of infinite (SiO3)<sub>n</sub> chains, so the existence of ready metasilicate chains that passed into the structure of the used amorphous silica from serpentines, substantially facilitates and technologically simplifies the process of β-wollastonite production: the use of the considered silica as a raw materials allows to avoid many-hours' autoclave treatment and annealing, and via simple stirring of a suspension from CaO, SiO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O, heated to the boiling point, to obtain such amorphous calcium hydroand hydroxo- silicates that on heating begin transforming into the  $\beta$ -wollastonite with acicular crystals at the temperature of 800-835 °C at once. The temperature-induced processes and interactions occurring in the Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system between reagents taken with the molar ratios of CaO and SiO<sub>2</sub> (hereinafter referred to as C:S for short) = 1.2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, and liquid/solid ratio of 15, were investigated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase study. It has been experimentally established that the amount of synthesized  $\beta$ -wollastonite directly depends on the number of  $(SiO_3)_n$  chains in the structure of SiO<sub>2</sub>, and the highest yields of  $\beta$ -wollastonite are provided in the case of calcination of amorphous calcium hydro- and hydroxo-silicates synthesized from a suspension prepared from a starting mixture with C:S=1:1.4, treated for 2 h. The increasing of the treatment duration is inadvisable, and the decreasing results in reducing of the wanted  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> yield. The synthesized product was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electronic microscopy (SEM).

The  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> production has been investigated by the similar method, usind as a raw material another variety of amorphous SiO<sub>2</sub>, synthesized by the polycondensation of silicic acids recovered form serpentines. The experimental results have shown that the interaction between the SiO<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> via stirring of the boiling suspension in air at ambient pressure can only take place in the case of NaOH addition to the Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system with the ratio  $\nu(Na_2O)/\nu(CaO)=1:20$ . SEM analysis indicates that the synthesized product are distinguished by the crystals of relatively smaller sizes.

The study is of particular interest and creates all the prerequisites for the development of an energy-saving and cost-effective method for the  $\beta$ -wollastonite production, particularly with acicular crystals, on the basis of silica formed from silicate layers of serpentine.