

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 54.057:549.642.41+543.572.3+543.442.2+543.422.3-74+543.456

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ С АМОРФНЫМ  
КРЕМНЕЗЕМОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ

© 2019 г. А. А. Бегларян<sup>a,\*</sup>, Н. О. Зулумян<sup>a</sup>, А. Р. Исаакян<sup>a,\*\*</sup>, С. А. Меликян<sup>a</sup>, А. М. Терзян<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Национальная академия наук Армении, Институт общей и неорганической химии, Ереван, Армения

\*e-mail: Hayk\_b@ysu.am

\*\*e-mail: Isahakyananna@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.06.2018 г.

После доработки 12.06.2018 г.

Принята к публикации 10.07.2018 г.

Исследовано взаимодействие гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с аморфным кремнеземом  $\text{SiO}_2$ , являющимся продуктом поликонденсации кремниевых кислот, выделенных из серпентинитов  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ . Установлено, что при добавлении гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  в исходную водную суспензию, приготовленную из  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , удается избежать многочасовую автоклавную обработку и обычным перемешиванием в условиях атмосферного давления нагретой до температуры кипения суспензии получить такие аморфные гидро- и гидроксосолилаты кальция, которые при отжиге в температурном интервале  $800\text{--}815^\circ\text{C}$  превращаются в  $\beta$ -волластонит. Установлен механизм воздействия  $\text{NaOH}$  на взаимодействие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с данным  $\text{SiO}_2$  и определены оптимальные параметры синтеза: мольное соотношение исходных веществ, продолжительность перемешивания и отжига.

**Ключевые слова:** серпентин, аморфный кремнезем, силикатные анионы, ненасыщенные  $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$  связи, гидроксид натрия,  $\beta$ -волластонит

DOI: 10.1134/S0044453719050042

Благодаря ряду свойств, а именно: низкому коэффициенту термического расширения, усадке, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, высокой белизне и т.п., синтетический  $\beta$ -волластонит ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) находит широкое применение в различных областях промышленности [1–8].

Для производства силикатов кальция, включая  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , обычно в качестве исходного сырья используют традиционные формы диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ : кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т.д. [9–12]. Для получения  $\beta\text{-CaSiO}_3$  методом, основанным на взаимодействии в водной среде гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{SiO}_2$  с последующим отжигом полученных соединений, требуются автоклавные условия, многочасовая обработка и, соответственно, большой расход энергии, необходимые для формирования из  $\text{SiO}_2$  промежуточных соединений с цепочечным строением, таких как тоберморит  $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , или  $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или ксонотлит  $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$  [8, 9, 13–20].

С помощью нового подхода к кислотной обработке дегидратированных серпентинитов<sup>1</sup> [21, 22] удалось выделить кремниевые кислоты и полу-

чить из них аморфный кремнезем, который, как показали исследования, в отличие от известных традиционных форм  $\text{SiO}_2$  обладает высокой химической активностью [23, 24], которая обусловлена низкой энергией разрыва силоксановых связей в  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -мостиках и объясняется наличием ненасыщенных  $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ -связей в структуре кремнезема [25, 26].

Во время термообработки серпентинитовых минералов в силикатном слое протекает два одновременных процесса: дегидроксиляция и разрыв ненасыщенных  $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ -связей, в результате чего минерал переходит в аморфное и нестабильное состояние. Кислотная обработка этой массы позволяет легко отделить из разрушенного силикатного слоя орто- $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , три- $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  и другие относительно простые силикатные анионы с цепочечным строением и перевести их в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями железа и магния [21, 22, 27–29]. Дальнейшая поликонденсация этих кислот при температуре  $90^\circ\text{C}$  приводит к получению вышеописанного аморфного кремнезема, состоящего

<sup>1</sup> Серпентинит – горная порода, состоящая в основном из минерала серпентин  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ .

из различных силикатных единиц, связанных друг с другом сравнительно слабыми Si–O(Si)-связями [25, 26]. Вполне естественно, что Si–O(Si)-связи, возникающие между силикатными анионами во время поликонденсации, слабее, чем первичные связи, изначально существующие внутри силикатных единиц, возникших в магме [30, 31].

Принимая во внимание вышеизложенные структурные особенности данной формы аморфного SiO<sub>2</sub>, представляется интересным изучить процесс получения различных силикатных соединений на его основе, включая силикаты кальция.

Целью данной работы является исследование взаимодействия Ca(OH)<sub>2</sub> с аморфным SiO<sub>2</sub>, являющимся продуктом поликонденсации выделенных из серпентинового минерала кремниевых кислот, и термического превращения синтезированных интермедиаментов в β-воластонит, используя методы дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), инфракрасного (ИК) спектроскопического анализов и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфный SiO<sub>2</sub>, в котором количество примесей не превышает 0.2–0.3%, был получен из кремниевых кислот, выделенных из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения), по разработанной методике [22].

Оксид кальция CaO 8677-76 Марки “ч.”, предварительно выдержанный 0.5 ч при температуре 1000°C, использовался как сырье для получения Ca(OH)<sub>2</sub>.

Четыре образца суспензий подготавливали из аморфного SiO<sub>2</sub>, CaO и H<sub>2</sub>O. Для этого в реакционный сосуд вносили навески диоксида кремния и оксида кальция, которые брали в мольных соотношениях CaO : SiO<sub>2</sub> (для краткости далее C : S), равных 1 : 1, 1 : 1.2, 1 : 1.4, 1 : 1.6, и суспендировали их в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз (Т : Ж) 1 : 15. Еще четыре образца суспензий, приготовленных из тех же самых соединений в том же самом соотношении, смешивали с 0.1 М раствором NaOH. Затем каждую суспензию нагревали до температуры кипения (95°C) и перемешивали приводной мешалкой в течение 1.25 ч. Пульпу, образующуюся после обработки каждого образца, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой. Полученный осадок выдерживали при температуре 60–80°C в течение 24 ч в сушильном шкафу KBC G – 100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша).

Каждый из восьми высушенных образцов подвергался ДТА от комнатной температуры до 1000°C, затем охлаждался до комнатной температуры и исследовался с помощью РФА. Необходимо отметить, что масса исследуемых образцов составляла 300 мг для ДТА и 220–240 мг для РФА.

На основе экспериментальных данных устанавливали оптимальное соотношение для исходных соединений и условия синтеза. После чего из исходных реагентов заново подготавливали шесть образцов новых суспензий, взятых в установленном оптимальном соотношении C : S и Т : Ж 1 : 15, которые уже обрабатывали в течение 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ч. Синтезированные образцы пульпы заново отделяли от раствора и подвергали исследованиям по методике, указанной выше. На основе полученных результатов определяли оптимальную длительность перемешивания суспензии.

Из исходных реагентов, взятых в установленном оптимальном соотношении C : S (1 : 1.4) и Т : Ж 1 : 15, подготавливали еще один образец суспензии и обрабатывали в течение определенного оптимального времени (1.5 ч). Синтезированный образец пульпы заново отделяли от раствора, высушивали и выдерживали в течение 0.5 ч при оптимальной температуре (815°C), установленной на основе данных вышеприведенных экспериментов. Значение температуры обжига устанавливалось и контролировалось с помощью муфельной печи Wise Therm F digital (China). Синтезированный продукт был изучен с помощью методов ИК-спектроскопии и СЭМ.

ДТА был проведен на дериватографе DERIVATOGRAPH Q – 1500 D фирмы MOM (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10°C мин<sup>-1</sup>.

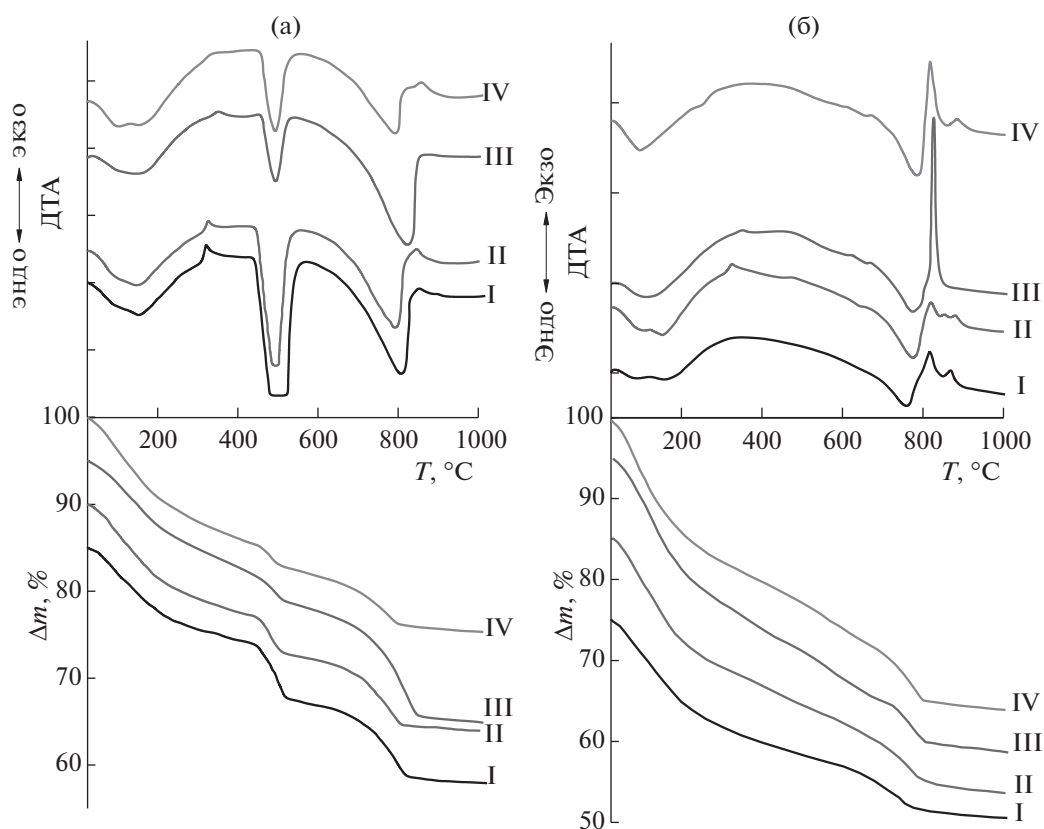
РФА осуществлялся в CuK<sub>α</sub>-излучении на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов 2θ = 8°–80° при температуре 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика 2 град мин<sup>-1</sup>. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

ИК-спектр синтезированного вещества был снят на ИК-спектрометре “Nicolet/NEXUS” (США) с фурье-преобразованием (Фурье-ИКС) в диапазоне 650–1600 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>.

Микроструктура синтезированного соединения была определена с помощью электронного микроскопа Tesla BS-300 (Чехия).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Необходимо отметить, что все образцы, синтезированные из CaO и SiO<sub>2</sub>, взятых в различных



**Рис. 1.** Кривые ДТА: а – образцов, полученных перемешиванием в течение 1.25 ч кипящей водной суспензии из CaO и SiO<sub>2</sub>; б – при добавлении в те же суспензии NaOH. Мольное соотношение С : S: I – 1 : 1; II – 1 : 1.2; III – 1 : 1.4; IV – 1 : 1.6; то же для рис. 2.

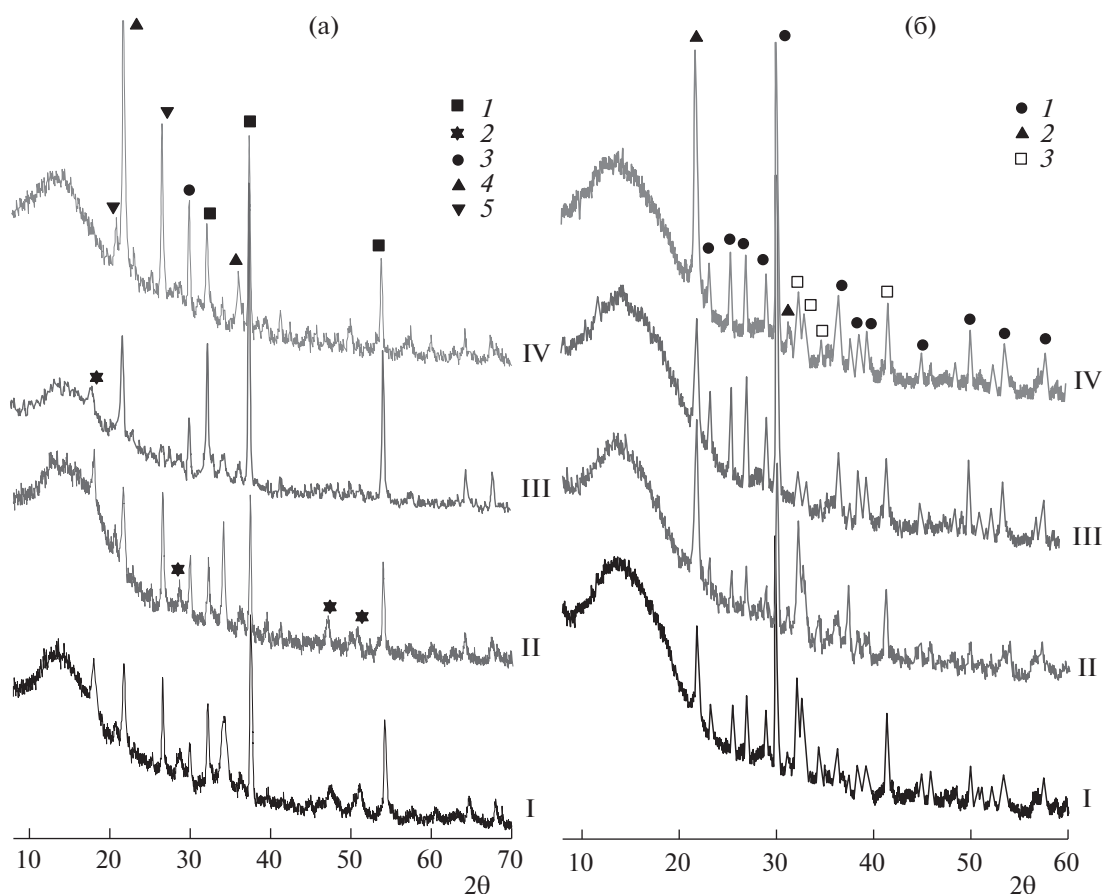
молярных соотношениях путем обработки при 95°C и атмосферном давлении, находятся в аморфном состоянии.

Независимо от молярного соотношения исходных веществ С : S на кривых ДТА (DTA) первых четырех образцов, обработанных 1.25 ч, в температурном интервале 100–800°C наблюдается ряд отличающихся по интенсивности эндотермических эффектов, сопровождаемых потерей массы (рис. 1а, I–IV). Эндотермические эффекты, наблюдаемые в области низких температур (100–210°C), вызваны удалением из синтезированных промежуточных веществ адсорбированной и кристаллической воды, что косвенно указывает на образование гидросиликата кальция; а в области 600–800°C, вероятнее всего, обусловлены процессом дегидроксиляции содержащихся в гидросиликатах кальция гидроксильных ОН-групп, протекающим с последующим образованием и удалением конституционной воды. Различия в интенсивностях и значениях минимумов эндотермических эффектов, прослеживаемые на кривых ДТА всех образцов, можно объяснить разным содержанием воды и ОН-групп в синте-

зируемых аморфных гидро- и гидроксисиликатах кальция.

На всех кривых ДТА эндотермический эффект различной интенсивности, наблюдаемый в области температур 495–505°C, свидетельствует о протекании процесса разложения непрореагировавшего Ca(OH)<sub>2</sub> (рис. 1а) [32, 33]. Рефлексы отражения CaO, одного из продуктов этого разложения, фиксируются на дифрактограммах всех образцов (Card No 82–1690) (рис. 2а, I–IV). Кроме того, часть непрореагировавшего CaO, реагируя с водяными парами воздуха, превращается в Ca(OH)<sub>2</sub>, рефлексы которого также регистрируются на рентгенограммах образцов с молярным соотношением С : S 1 : 1, 1 : 1.2, 1 : 1.4 (Card No 81–2041) (рис. 2а, I–III).

Что касается непрореагировавшего аморфного кремнезема, то он обнаруживается в виде рефлексов отражения, характерных для кристобалита и кварца (Card No 85–0621 и No 86–1630 соответственно) (рис. 2а). Более того, низкие интенсивности рефлексов отражения, вызванных процессом формирования β-CaSiO<sub>3</sub>, еще раз говорят о неполном взаимодействии исходных соединений (рис. 2а). Из-за идентичности рефлексов отраже-



**Рис. 2.** Дифрактограммы: а – образцов, синтезированных в результате ДТА-соединений, предварительно полученных перемешиванием в течение 1.25 ч кипящей водной суспензии из CaO и SiO<sub>2</sub>; 1 – оксид кальция; 2 – гидроксид кальция; 3 – β-воластонит; 4 – кристобалит; 5 – кварц; б – при добавлении в те же суспензии NaOH; 1 – β-воластонит; 2 – кристобалит; 3 – ларнит. Условия см. рис. 1.

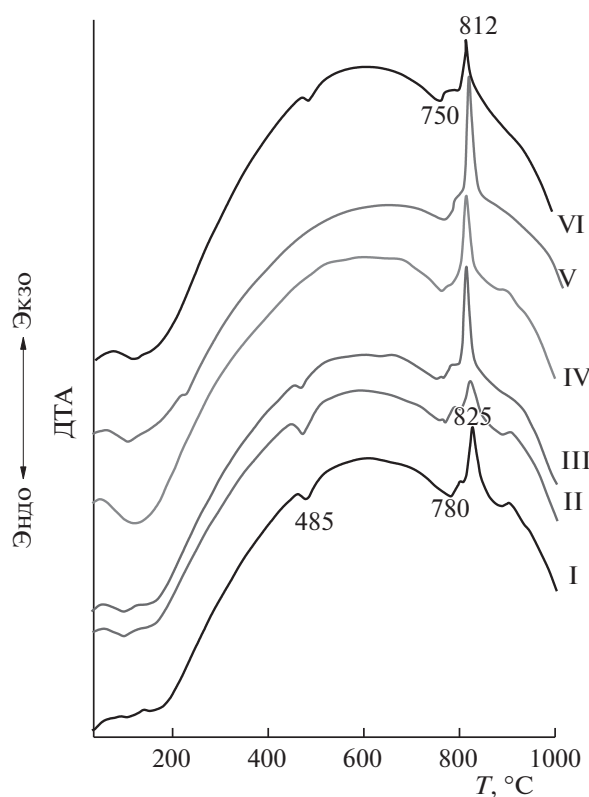
ния, свойственным полиморфным модификациям β-воластонита, моноклинного и триклинного (Card No 84–0654 и No 84–0655 соответственно), синтезируемый β-CaSiO<sub>3</sub> можно считать или одной из форм этих модификаций, или их смесью [33, 34]. Вероятнее всего, на кривых ДТА экзотермический эффект низкой интенсивности, прослеживаемый в области температур 800–860°C, вызван процессами образования незначительного количества β-CaSiO<sub>3</sub> и кристаллизации кремнезема (рис. 1а).

Итак, на основе вышеприведенных результатов, можно заключить, что условия, создаваемые данным способом обработки, оказываются недостаточными для полного взаимодействия между аморфным кремнеземом, полученным из кремниевых кислот, и Ca(OH)<sub>2</sub>, и, следовательно, не могут способствовать образованию большого количества силикатов кальция, в частности β-воластонита, при нагреве до температуры 1000°C.

Однако картина резко меняется, когда перед синтезом в исходную суспензию добавляется раствор NaOH.

Эндотермический эффект в области температур 495–505°C, вызванный процессом разложения непрореагировавшего Ca(OH)<sub>2</sub> (рис. 1а), в этом случае полностью отсутствует на всех кривых ДТА-образцов, взятых в тех же самых мольных соотношениях (рис. 1б); а на дифрактограммах полученных продуктов помимо интенсивных рефлексов отражения, связанных с образованием β-воластонита, появляются также рефлексы моноклинного ларнита (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (Card No 83–0460) (рис. 2б).

В отличие от предыдущих, на кривых ДТА данных образцов, взятых в мольных соотношениях С : S 1 : 1 и 1 : 1.6, в области температур 800–900°C наблюдается два отдельных экзотермических эффекта средней интенсивности (рис. 1б, I, IV), а для образца с С : S 1 : 1.2 прослеживается три экзотермических эффекта (рис. 1б, II). В то время как для образца с мольным соотношением



**Рис. 3.** Кривые ДТА-образцов, полученных перемешиванием кипящей водной суспензии из CaO и SiO<sub>2</sub>, взятых в мольном соотношении С : S 1 : 1.4, и NaOH. Время перемешивания (ч): I – 0.25; II – 0.5; III – 1; IV – 1.5; V – 2; VI – 2.5; то же для рис. 4.

С : S 1 : 1.4 на кривой ДТА фиксируется один интенсивный ярко выраженный экзотермический пик с максимумом 810°C (рис. 1б, III). Принимая во внимание тот факт, что на дифрактограмме этого образца фиксируются наиболее интенсивные рефлексы β-волластонита (рис. 2б, III), можно предположить, что наблюдаемый экзотермический эффект, вызван образованием β-CaSiO<sub>3</sub> (рис. 1б, III). Следовательно, экзотермические пики с максимумами при температурах 809, 815, 812°C, фиксируемые для образцов с мольным соотношением С : S 1 : 1, 1.2 и 1 : 1.6 соответственно, также вызваны процессом формирования β-CaSiO<sub>3</sub> (рис. 1б, I, II и IV). При добавлении гидроксида натрия процесс формирования β-CaSiO<sub>3</sub>, в отличие от предыдущих образцов, наблюдается при температурах на 25–30°C ниже (рис. 1а, б).

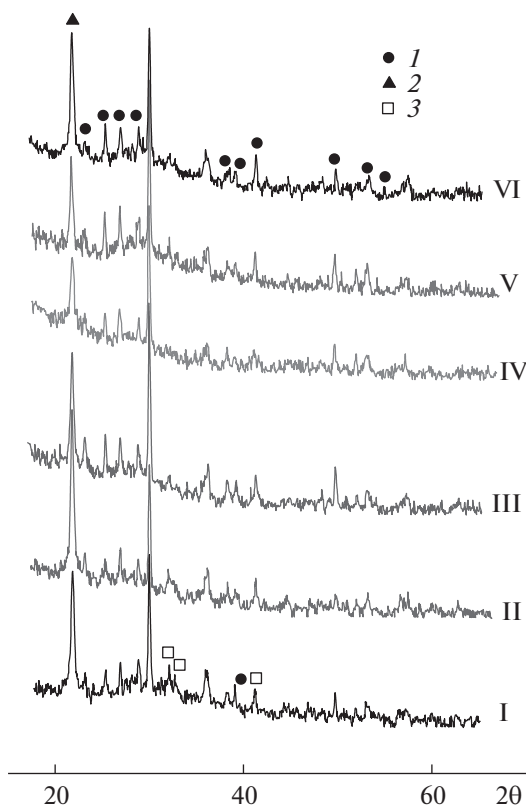
Наиболее интенсивные рефлексы отражения ларнита прослеживаются на дифрактограммах образцов с С : S 1 : 1, 1.2 (рис. 2б, I, II), следовательно, малоинтенсивные экзотермические пики с максимумами 861 и 849°C на кривых ДТА этих образцов соответственно, можно связать с образованием ларнита (рис. 1б, I, II). Что касается ма-

ло интенсивного экзотермического эффекта с максимумом 876°C для образца с С : S 1 : 1.2 и 880°C для образца с С : S 1 : 1.6 (рис. 1б, II, IV), то они скорее всего вызваны фазовым превращением лишнего аморфного кремнезема в кристобалит, что подтверждается наличием интенсивных рефлексов, свойственных кристобалиту, на рентгенограммах этих образцов (рис. 2б, II, IV).

Вышеописанные эндотермические эффекты, связанные с удалением воды и косвенно указывающие на формирование гидро- и гидроксосиликатов кальция путем перемешивания кипящей суспензии, также наблюдаются на кривых ДТА этих образцов в тех же самых температурных интервалах: 100–210 и 775–790°C соответственно (рис. 1б, I–IV).

Анализируя полученные данные, можно заключить, что гидроксид натрия не только способствует полному взаимодействию исходных веществ во время перемешивания, но и понижает температуру образования β-волластонита при нагреве; при этом наиболее оптимальным соотношением С : S, способствующем наибольшему выходу β-волластонита, является I : 1.4.

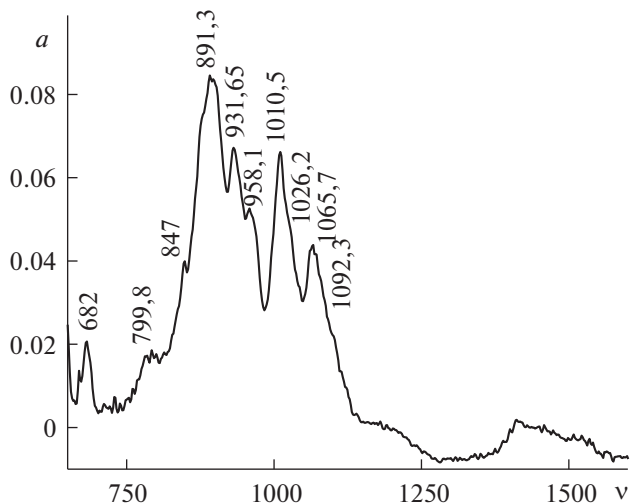
На кривых ДТА образца с С : S 1 : 1.4, обработанного в течение различных промежутков времени, до температуры 800°C также наблюдаются эндотермические эффекты, обусловленные выделением адсорбированной и конституционной воды (рис. 3, I–IV). Эндотермический эффект очень низкой интенсивности в области 450–500°C, вызванный разложением непрореагировавшего Ca(OH)<sub>2</sub>, фиксируется лишь на образцах, обработанных менее 1.5 ч (рис. 3, I–III). Интенсивность экзотермического эффекта выше 800°C, соответствующего образованию β-CaSiO<sub>3</sub>, по мере увеличения длительности обработки увеличивается (рис. 3, I–V), и наиболее интенсивный пик фиксируется для аморфных гидро- и гидроксосиликатов кальция, полученных в течение 1.5–2 ч обработки исходной смеси (рис. 3, IV, V). Наиболее интенсивные пики рефлексов отражения, характерных для β-CaSiO<sub>3</sub>, также регистрируются на дифрактограммах образцов, обработанных 1.5 и 2 ч (рис. 4, IV, V). На кривых ДТА образцов, обработанных менее 1.5 ч, экзотермический пик в области выше 800°C отличается меньшей интенсивностью (рис. 3, I–III), а на дифрактограммах полученных конечных продуктов наряду с рефлексами отражения β-CaSiO<sub>3</sub> наблюдаются интенсивные пики, соответствующие образованию кристобалита, а также малоинтенсивные рефлексы ларнита (рис. 4, I–III). Эти данные показывают, что сравнительно низкая интенсивность экзотермического пика на кривых ДТА-образцов, обработанных менее 1.5 ч, обусловлена низким выходом β-CaSiO<sub>3</sub>. Увеличение длительности обработки до 2.5 ч не оказывает существен-



**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов, синтезированных в результате ДТА соединений, предварительно полученных перемешиванием кипящей водной суспензии из CaO и SiO<sub>2</sub>, взятых в мольном соотношении C : S 1 : 1.4, и NaOH. 1 – β-волластонит; 2 – кристобалит; 3 – ларнит. Условия см. рис. 3.

ного влияния на выход β-CaSiO<sub>3</sub>, наоборот, приводит к незначительному его уменьшению, что следует из экзотермического эффекта сравнительно низкой интенсивности на кривой ДТА (рис. 3, VI) и рефлексов отражения β-CaSiO<sub>3</sub> на дифрактограмме соответствующего образца (рис. 4, VI).

Факт образования β-CaSiO<sub>3</sub> подтверждается также результатами ИК-спектроскопии. ИК-спектр поглощения конечного продукта, синтезированного после выдержки при 815°C в течение 0.5 ч промежуточного образца, предварительно полученного после 1.5-часовой обработки водной суспензии, приготовленной из исходных реагентов с C : S 1 : 1.4 и NaOH, идентичен спектру поглощения β-CaSiO<sub>3</sub>. Он демонстрирует шесть главных полос β-CaSiO<sub>3</sub> с волновыми числами 1065.7, 1026.2, 1010.5, 958.1, 931.65 и 891.3 см<sup>-1</sup>, соответствующими асимметричным SiOSi, O<sup>-</sup>-SiO<sup>-</sup> и симметричным O<sup>-</sup>-SiO<sup>-</sup> валентным колебаниям, и две полосы средней интенсивности 682 и 650 см<sup>-1</sup>, принадлежащие к симметричным валентным колебаниям мостиков SiOSi (рис. 5) [35].



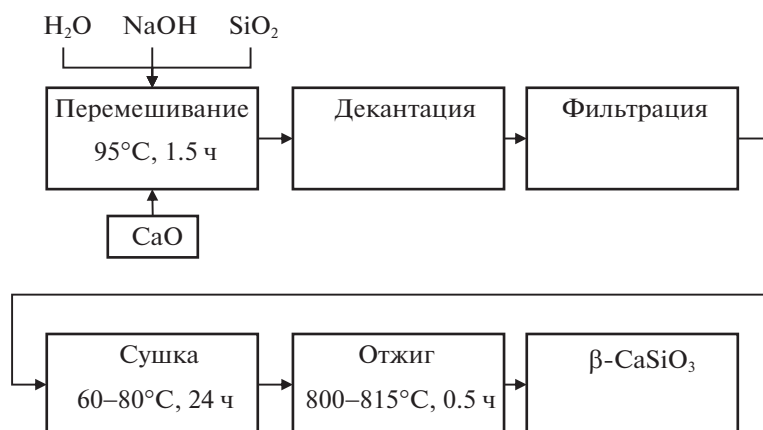
**Рис. 5.** ИК-спектр конечного продукта, полученного после отжига при 815°C образца, предварительно синтезированного путем 1.5-часовой обработки кипящей водной суспензии из CaO и SiO<sub>2</sub>, взятых в мольном соотношении C : S 1 : 1.4, и NaOH.

Вся процедура получения β-волластонита схематически представлена на рис. 6.

Образование Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в образцах, синтезированных в присутствии NaOH, позволяет понять: каким образом гидроксид натрия влияет на процесс взаимодействия аморфного кремнезема, являющегося продуктом поликонденсации кремниевых кислот, с Ca(OH)<sub>2</sub>.

Напомним, что аморфный кремнезем, используемый в исследовании, был сформирован в результате поликонденсации кремниевых кислот, образованных из орто- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, ди- [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> и других силикатных анионов.

В процессе перемешивания NaOH с исходной смесью катионы натрия, проникая в структуру кремнезема, взаимодействуют с силанольными Si-O-H группами и одновременно разрывают относительно слабые силоксановые Si-O(Si)-связи, возникшие во время поликонденсации, тем самым регенерируют орто- и другие силикатные анионы, в результате чего образуются различные натрийсодержащие силикатные единицы. В кипящей суспензии одновременно протекает несколько процессов. Во-первых, катионы натрия замещаются катионами кальция, после чего освобожденные Na<sup>+</sup> заново вступают во взаимодействие с остальной частью аморфного кремнезема. Во-вторых, из воспроизведенных [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> анионов и Ca(OH)<sub>2</sub> синтезируется такое соединение, которое при нагреве инициирует образование Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; а при участии других силикатных анионов образуются такие промежуточные гидро- и гидросиликаты кальция, которые

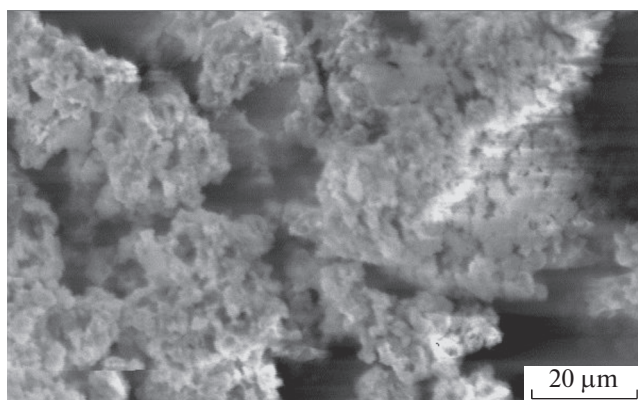


**Рис. 6.** Схема технологического процесса получения  $\beta$ -волластонита на основе аморфного кремнезема, полученного из серпентинитов.

превращаются в  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ . Факт образования  $\beta$ -волластонита в таких мягких условиях, свидетельствует о том, что в формировании кремнезема, кроме ортосиликатных анионов, участвовали другие силикатные анионы с цепочечным строением, например,  $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ .

Результаты СЕМ показывают, что  $\beta$ -волластонит формируется из относительно коротких цепочек силикатных анионов. На микрофотографии конечного продукта видно, что синтезируемые кристаллы  $\beta$ -волластонита отличаются малой длиной (рис. 7).

Итак, наличие в структуре используемого аморфного кремнезема ненасыщенных (слабых) Si–O(Si)-связей и цепочек силикатных анионов – это два главных фактора, которые позволяют при добавлении NaOH в реакционную смесь, состоящую из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , избежать много-



**Рис. 7.** Микроструктура конечного продукта, полученного после отжига при  $815^\circ\text{C}$  образца, предварительно синтезированного путем 1.5-часовой обработки кипящей водной суспензии из CaO и  $\text{SiO}_2$ , взятых в мольном соотношении C : S 1 : 1.4, и NaOH.

совой гидротермальный синтез в условиях автоклава и синтезировать  $\beta$ -волластонит путем упрощенного способа в обычных условиях без особых затрат энергии. Катионы натрия проникая в структуру аморфного кремнезема, разрывают возникшие во время поликонденсации слабые силоксановые связи, и тем самым восстанавливают первичные цепочки силикатных анионов, первоначально вовлеченных в процесс формирования аморфного кремнезема. В таком состоянии эти освобожденные цепочки силикатных анионов легко реагируют с катионами кальция при обычном перемешивании в условиях атмосферного давления и при температуре  $95^\circ\text{C}$ , в результате образуя такие промежуточные аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при термообработке в температурном интервале  $800\text{--}815^\circ\text{C}$  превращаются в  $\beta$ -волластонит с кристаллами малого размера. При этом наибольшие выходы  $\beta$ -волластонита обеспечиваются при отжиге аморфных гидро- и гидроксосиликатов кальция, синтезированных перемешиванием в течение 1.5 ч суспензии, приготовленной из исходных реагентов, взятых в мольном соотношении C : S 1 : 1.4 и при T : Ж 1 : 15. При других соотношениях C : S наблюдается увеличение формирования нежелательных побочных соединений: ларнита, кристобалита. Увеличение длительности обработки не целесообразно, а уменьшение приводит к снижению выхода  $\beta$ -волластонита.

Исследования в данном направлении представляют большой практический интерес. С одной стороны, они создают все предпосылки для дальнейшей разработки нового упрощенного метода получения  $\beta$ -волластонитана; а с другой, расширяют области применения данного кремнезема, являющегося сопутствующим продуктом обработки серпентинизированных ультраосновных пород, тем самым повышая рентабельность их использования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ding Q., Zhang Z., Wang C. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 1. P. 675. doi 10.1007/s10973-013-3171-7
2. *Morsy R., Abuelkhair R., Elmimr T.* // Silicon. 2014. P. 1. doi 10.1007/s12633-014-9243-x
3. *Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 95. № 1. P. 169. <http://dx.doi.org/>. doi 10.1016/j.matchemphys.2005.06.002
4. *Yun Y.-H., Yoon C.-H., Kim Y.-H. et al.* // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 5. P. 503. <http://dx.doi.org/>. doi 10.1016/S0272-8842(02)00002-0
5. *Negmatov N.S., Abdullaev Z.Z.* // Glass Ceram. 2001. V. 58. № 11. P. 396. doi 10.1023/a:1014914526841
6. *Kokubo T.* // Biomaterials. 1991. V. 12. № 2. P. 155. [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90194-F](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F)
7. *Jingjiang L., Xiufen W., Qipeng G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 11-12. P. 2829. doi 10.1002/app.1990.070411125
8. *Gladun V.D., Khol'kin A.I., Akat'eva L.V.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 5. P. 606. doi 10.1134/s0040579507050259
9. *Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G., Grigoryan G.O.* // Ibid. 2008. V. 42. № 5. P. 583. doi 10.1134/s0040579508050163
10. *Khol'kin A.I., Gladun V.D., Akat'eva L.V.* // Ibid. 2012. V. 46. № 5. P. 515. doi 10.1134/s0040579512050041
11. *Akat'eva L.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Khol'kin A.I.* // Ibid. 2015. V. 49. № 5. P. 736. doi 10.1134/s0040579515050036
12. *Akat'eva L.V., Ivanov V.K., Kozyukhin S.A. et al.* // Ibid. 2016. V. 50. № 4. P. 490. doi 10.1134/s0040579516040023
13. *Wu H., Yang J., Ma H. W., Wang M. W.* // Integrated Ferroelectrics. 2013. V. 146. № 1. P. 144. doi 10.1080/10584587.2013.789777
14. *Yazdani A., Rezaie H.R., Ghassai H., Mahmoudian M.* // J. Ceram. Process. Res. 2013. V. 14. № 1. P. 12.
15. *Lin K., Chang J., Liu X., Ning C.* // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2010. V. 7. № 2. P. 178. doi 10.1111/j.1744-7402.2009.02474.x
16. *Wu J., Zhu Y.-J., Cheng G.-F., Huang Y.-H.* // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 4. P. 509. <http://dx.doi.org/>. doi 10.1016/j.materresbull.2009.10.006
17. *Yazdani A., Rezaie H. R., Ghassai H.* // J. Ceram. Process. Res. 2010. V. 11. № 3. P. 348.
18. *Lin K., Chang J., Chen G. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 300. № 2. P. 267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.215>
19. *Lin K., Chang J., Lu J.* // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 24. P. 3007. <http://dx.doi.org/>. doi 10.1016/j.matlet.2006.02.034
20. *Matekonis G., Šiaučiūnas R., Vaičiukynienė D.* // Materials science . Medžiagotyra. 2010. V. 16. № 3. P. 242.
21. *Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 6. P. 1020. doi 10.1134/s1070427207060353
22. Пат. РФ 2407704 С2 (опубл. 2010). Способ комплексной обработки серпентинитов.
23. *Torosyan A., Zulumyan N., Hovhannisyann Z., Ghazaryan S., EPD Congress 2005 as held at the 2005 TMS Annual Meeting, 2005, p. 779*
24. *Zulumyan N., Isahakyan A., Hovhannisyann Z., Torosyan A.* // Magnesium Technology 2006. 2006. P. 351.
25. *Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Pirumyan P.A., Beglaryan A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 4. P. 700. doi 10.1134/S003602441004031X
26. *Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Pirumyan P.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 1. P. 72. doi 10.1134/S0036024410121015
27. *Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A., Beglaryan H.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 2. P. 1003. doi 10.1007/s10973-013-3483-7
28. *Zulumyan N.H., Papakhchyan L.R., Terzyan A.M. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 185. doi 10.1134/S0040579512040215
29. *Zulumyan N.H., Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R. et al.* // Geochem. Int. 2011. V. 49. № 9. P. 937. doi 10.1134/S0016702911090084
30. *Zulumyan N.H., Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 6. P. 1008. doi 10.1134/S0036024412060350
31. *Zulumyan N.H., Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R. et al.* // Ibid. 2012. V. 86. № 12. P. 1887. doi 10.1134/S003602441212028X
32. *Menéndez E., Vega L., Andrade C.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. № 1. P. 203. doi 10.1007/s10973-011-2159-4
33. *Zelić J., Rušić D., Krstulović R.* // Ibid. 2002. V. 67. № 3. P. 613. doi 10.1023/a:1014348603686
34. *Tolliday J.* // Nature. 1958. V. 182. № 4641. P. 1012. doi 10.1038/1821012a0
35. *Lazarev A.N., Vibrational spectra and structure of silicates, Springer US, 1995, 1 ed.*