

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ГИДРОСИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

В.В. Баграмян, А.А. Саргсян, Н.В. Гургенян, А.С. Саргсян, Н.Б. Князян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза гидросиликата циркония из водорастворимых соединений циркония и силиката натрия, полученного микроволновой обработкой горных пород. Исследовано поведение гидросиликата циркония при его высокотемпературной обработке. На основе гравиметрических, рентгенофазовых и термографических исследований установлено, что синтез гидросиликата циркония из водорастворимых солей микроволновым методом способствует образованию циркона термообработкой гидросиликата циркония при более низких температурах. *Микроволновый* метод обеспечивает получение нанодисперсного порошка гидросиликата циркония.

Ключевые слова: гидротермально-микроволновый синтез, гидросиликат, термический анализ, рентгенофазовый анализ, циркон.

Введение. Большой интерес к силикатам циркония и цирконовым пигментам на основе циркона ($ZrSiO_4$) в последние годы обусловлен их ценными физико-химическими свойствами [1]. Силикаты циркония и циркон благодаря своим специфическим свойствам в настоящее время получили широкое применение в качестве поглотителей, обесцвечивающих агентов, катализаторов, наполнителей для красок, пигментов, в производстве стекла, керамики, а также для тонкослойного хроматографического разделения смесей веществ, извлекаемых из биологических объектов. Они характеризуются исключительной стойкостью к действию высокой температуры, расплавленных глазурей и флюсов. Среди разнообразных способов получения цирконовых пигментов следует выделить следующие: прокаливание при разных температурах солей или гидроксидов соответствующих металлов, совместное сплавление солей с последующим прокаливанием смеси, золь-гель методы, совместное прокаливание оксидов с добавлением отдельных минерализаторов [2-4]. Одной из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения является разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих снизить энергозатраты и сократить время образования конечных продуктов. К таким перспективным методам относится микроволновый (МВ) **No**

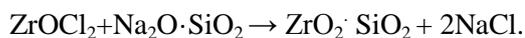
index entries found.нагрев реакционных смесей, в том числе и при синтезе гидросиликата циркония и циркона. При этом существенно снижаются энергетические затраты по сравнению с традиционными способами проведения этих процессов [5-9]. Микроволновая обработка имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и малая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. Гидротермально-микроволновый (ГТМВ) синтез гидросиликатов циркония и цирконовых пигментов из водных растворов силиката натрия и растворимых солей циркония наиболее перспективен, прост в осуществлении и экономичен. Микроволновая обработка - эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Концентрация энергии микроволн может быть использована также при термообработке синтезированных продуктов, где высокая степень упаковки структурных мотивов единиц может быть достигнута в короткие времена, сохраняя размеры зерен в нанопределах.

Цель данной работы – гидротермально-микроволновый синтез силиката циркония и циркона из принципиально нового сырья - кремнеземсодержащих горных пород Армении, в частности, перлитов, диатомитов, кварцитов и др.

Экспериментальная часть. Синтез силиката циркония осуществляли взаимодействием растворов оксихлорида циркония и силиката натрия.

Получение силиката натрия из горных пород и его очистка от красящих примесей. В качестве сырья для получения растворов силиката натрия использовали диатомит Джрагзорского месторождения, перлит Арагацкого месторождения и кварцит Шахназарского месторождения РА. ГТМВ обработку перлита, диатомита и кварцита осуществляли в тефлоновых автоклавах в мультимодовой микроволновой печи марки МС-6 фирмы “ВОЛТА”. ГТМВ обработку пород проводили раствором гидроксида натрия при температурах 100...200 °С, частотой микроволн 2,45 ГГц и мощностью 50...80 Вт [10-14]. Температура и давление автоматически контролировались устройствами монитора температуры и давления. Очистку силикатных растворов от соединений железа проводили пропусканием его через электромагнитную установку, а потом введением в раствор свежеприготовленного известкового молока в качестве осадителя соединений железа [15] в условиях МВ нагрева.

Получение гидросиликата циркония. Для синтеза использовали оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ марки “х. ч.” и очищенный от красящих примесей соединений железа раствор метасиликата натрия $Na_2O \cdot SiO_2$. Количества исходных реагентов рассчитаны согласно реакции



Синтез гидросиликата циркония осуществляли в микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, температура - 95...100 °С, давление - атмосферное, время – 30 мин. Синтез осуществляли взаимодействием растворов оксихлорида циркония и силиката натрия, поддерживая рН среды 7,0. Синтез гидросиликата циркония осуществляли также в тefлоновых автоклавах в мультимодовой микроволновой печи марки МС-6 фирмы “ВОЛГА”. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, температура 220...240 °С, давление – 27...33 атм, время - 30 мин. Приливание первых же порций ZrOCl_2 к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию белого хлопьевидного осадка. После выдержки 30 мин осадок отфильтровывали на лабораторном нутч-фильтре и тщательно отмывали от ионов Na^+ и Cl^- горячей водой путем репульсации, после чего высушивали в микроволновой печи марки CE1073AR фирмы “Samsung” до влажности 8...10%. После сушки проводили термообработку гидросиликата циркония в электрической печи марки ЛНТ 08/17 фирмы “Nabertherm” при температурах, °С : 880, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1650 в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы (РФА) термообработанных образцов.

Методы анализа. Определение SiO_2 и ZrO_2 в растворах и в осадке проводили весовым методом, определение Na_2O - ацидиметрическим методом, количественное определение Fe_2O_3 в силикатах - химическим и спектрофотометрическим методами анализов. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре ААС-1, РФА термообработанных образцов силиката ZrSiO_4 - порошковым методом на приборе “URD-63” в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, а дифференциально-термический и термогравиметрический (ДТА и ТГА) анализы - до температуры 1500 °С на приборе “Дериватограф” венгерской фирмы MOM.

Результаты и их обсуждение. Химический анализ показал, что состав полученного гидросиликата циркония соответствует формуле $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, влажность – 83...85%, а после сушки - до 10%.

Результаты термического анализа высушенных образцов $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 1. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведенной термограммы, в режиме непрерывного повышения температуры исследуемый образец вначале теряет адсорбционную воду. Анализ кривых потерь массы образцов указывает на то, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах.

Потеря массы образца вследствие удаления ОН групп происходит до температуры 1200°С. При высоких температурах наблюдаются экзоэффекты, связанные с твердофазными превращениями, сопровождающимися кристаллизацией образцов.

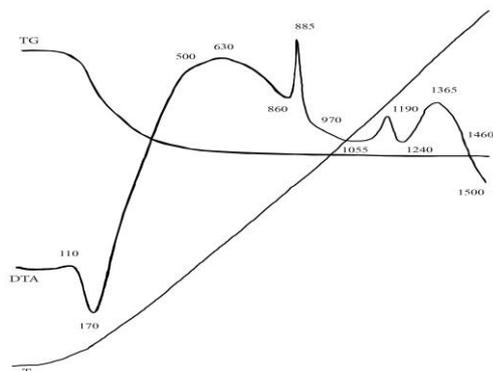


Рис. 1. ДТА гидросиликата циркония

Анализ рентгенограмм образцов, термообработанных при различных температурах, позволяет следить за образованием кристаллических фаз и фазовыми превращениями при нагреве синтезированного силиката циркония. Сопоставление ДТА и РФА показывает, что экзотермический эффект при 885°С соответствует разложению аморфного метасиликата циркония с образованием кристаллической фазы тетрагонального оксида циркония. При температурном интервале 1055...1240°С образуется кристаллическая фаза циркона с максимумом 1190°С, что подтверждается РФА (рис. 2). Этим обусловлены ярко выраженные экзотермические эффекты при температурах 1190 и 1365 °С (учитывая практически постоянный уровень массы образцов выше 1200°С). На диаграмме состояния безводной системы ZrO_2-SiO_2 в исследованной области составов существует только одно бинарное соединение, образовавшееся при температурах выше 1300 °С, состав которого соответствует формуле $ZrSiO_4$ [16,17]. Отсутствие новых рефлексов на рентгенограммах, подтверждающих образование новой кристаллической фазы, дает основание предполагать, что экзотермический эффект в области 1240...1640 °С с максимумом при 1365°С связан с уплотнением и стабилизацией структуры ранее образованного $ZrSiO_4$ и уменьшением внутренней энергии системы. Как показали РФА продуктов, при термической обработке синтезированных гидросиликатов при температурах выше 1100°С основной кристаллической фазой является $ZrSiO_4$, который при

1650°C разлагается с образованием моноклинного ZrO_2 и стеклообразного SiO_2 (рис. 2).

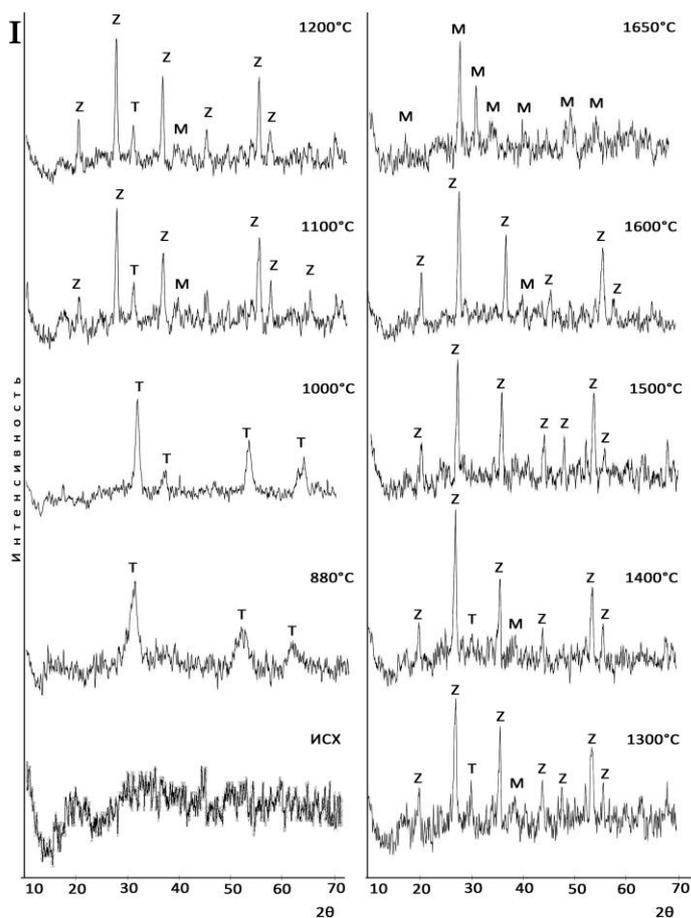


Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных силикатов циркония (Z – циркон, T – тетрагональный ZrO_2 , M – моноклинный ZrO_2)

Таким образом, микроволновый синтез силиката циркония способствует образованию циркона при температуре 1100 °С, что намного ниже, чем при получении циркона известными методами.

Заключение. Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза гидросиликата циркония из водорастворимых соединений циркония и силиката

натрия. Исследовано поведение гидросиликата циркония при высокотемпературной обработке. На основе гравиметрических, рентгенофазовых и термических исследований установлено, что синтез гидросиликата циркония из водорастворимых солей микроволновым методом способствует образованию циркона при более низких температурах, чем при получении циркона известными методами.

Проведенные исследования подтверждают эффективность микроволнового нагрева при получении силиката циркония и циркона.

Работа выполнена в рамках Проекта А-2133 при финансовой поддержке МНТЦ.

Литература

1. **Масленникова Г.Н., Пиш И.В.** Керамические пигменты.-М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2009. - 224 с.
2. **Kyu-Ri Pyon, Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee.** Formation and color properties of vanadium doped ZrSiO₄ ceramic pigments // Journal of Ceramic Processing Research.- 2011.- V. 12(3). - P. 279-288.
3. **Valentín Carla, Munoz Mari Carmen, Alarcon Javier.** Synthesis and Characterization of Vanadium-Containing ZrSiO₄ Solid Solutions from Gels // Journal of Sol-Gel Science and Technolog. - 1999. - V. 15(3). - P. 221-230.
4. **Носова З.А.** Циркониевые глазури. – М.: Стройиздат, 1976. - 191 с.
5. **Берданосов С.С.** Микроволновая химия // Соросовский образовательный журнал. -2001. - Т. 7, No 1. - С. 32-38.
6. **Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю.** Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. - М.: Химия, 2003. -220 с.
7. Microwave-assisted synthesis of Pr-ZrSiO₄, V-ZrSiO₄ and Cr-YAlO₃ ceramic pigments / **M. Blosi, M. Dondi, S. Albonetti, et al** // Journal of the European Ceramic Society. - 2009. - V. 29(14). - P. 2951-2957.
8. Comparative Evaluation of Spark Plasma (SPS), Microwave (MWS), Two stage sintering (TSS) and Conventional Sintering (CRH) on the densification and Micro structural Evolution of fully Stabilized Zirconia Ceramics/ **K. Rajeswari, U. Hareesh, R. Subasri, et al** // Science of Sintering. - 2010. - V.42 (3). - P. 259-267.
9. The influence of microwave treatment on the formation kinetics of alkaline silicate solutions / **V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, A.M. Meliksetyan, et al** // 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications. – California, 2012, Book of Abstracts. - P. 98.
10. Микроволновый синтез растворов силикатов щелочных металлов / **В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, А.М. Меликсетян и др.** // Хим. ж. Армении.- 2013. - 66. - С. 49-56.

11. The microwave synthesis of sodium silicate from perlite / **V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, A.A. Ghazaryan, R.V. Haroutunyan, et al** // 23rd International Congress on Glass.- 2013. - 1. - P. 326.
12. Получение растворов силиката натрия из перлита микроволновым методом/ **В.В. Баграмян., А.А. Саркисян, К. Понзони и др.** // Ж. Химическая технология.- 2014.- 10. - С. 585-590.
13. **Баграмян В.В.** Микроволновый синтез растворов силиката натрия из кремнеземсодержащих горных пород Армении // Вестник Национального политехнического университета Армении. – 2015. - 1. - С. 9-20.
14. **Баграмян В. В.** Получение калиевого жидкого стекла из диатомитов микроволновым методом // Материалы IV Международной конференции по химии и химической технологии.- 2015. -1.- С. 58-61.
15. **Baghramyan V., Sargsyan A.** Cleaning of liquid glass microwave method combined with the electromagnetic treatment // Journal of Chemical Technology.- 2015. - 7. - P. 392-397.
16. **Arno Kaiser, Markus Lobert, Rainer Telle.** Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$) // Journal of the European Ceramic Society. – 2008.- 28. - P. 2199–2211.
17. **Alarcon J.** Crystallization behaviour and microstructural development in $ZrSiO_4$ and V- $ZrSiO_4$ solid solutions from colloidal gels // Journal of the European Ceramic Society. - 2000. - 20. - P. 1749-1758.

*Поступила в редакцию 12.07.2016.
Принята к опубликованию 20.09.2016.*

**ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ՄԻԿՐՈՍԻՆՏԵԶԻՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ
ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ**

**Վ.Վ. Բաղրամյան, Ա.Ա. Սարգսյան, Ն.Վ. Գուրգենյան,
Ա.Ս. Սարգսյան, Ն.Բ. Կեյազյան**

Մշակվել է ցիրկոնիումի սիլիկատի հիդրոթերմալ միկրոսինթեզային սինթեզի եղանակ ցիրկոնիումի լուծելի աղերից և նատրիումի սիլիկատից, որն ստացվել է լեռնային ապարների միկրոսինթեզային մշակմամբ: Ուսումնասիրվել է ցիրկոնիումի սիլիկատի վարքը բարձրջերմաստիճանային մշակման ժամանակ: Կշռաչափական, ռենտգենֆազային և ջերմագրային հետազոտությունների հիման վրա հաստատվել է, որ լուծելի աղերից ցիրկոնիումի սիլիկատի միկրոսինթեզային սինթեզը նպաստում է ցիրկոնի առաջացմանը՝ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում

ցիրկոնիումի հիդրոսիլիկատի ջերմամշակմամբ: Միկրոալիքային մեթոդն ապահովում է նանոչափսերով ցիրկոնիումի հիդրոսիլիկատի ստացումը:

Առանցքային բաներ. հիդրոթերմալ միկրոալիքային սինթեզ, հիդրոսիլիկատ, ջերմային անալիզ, ռենտգենֆազային անալիզ, ցիրկոն:

MICROWAVE SYNTHESIS AND INVESTIGATING THE BEHAVIOR OF ZIRCONIUM HYDROSILICATE AT HEATING

**V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, N.V. Gurgyan,
A.S. Sargsyan, N.B. Knyazyan**

A hydrothermal- microwave method is developed for the synthesis of zirconium hydrosilicate from water-soluble compounds of zirconium and sodium silicate, obtained from the microwave treatment of rocks. The behavior of zirconium silicate is studied at its high temperature treatment. It is found, on the basis of gravimetric, X-ray and thermographic studies that the synthesis of zirconium hydrosilicate from water-soluble salts with microwave method promotes the formation of zircon by the heat treatment of zirconium silicate at lower temperatures. The microwave method provides of nanosize powder of zirconium silicate.

Keywords: hydrothermal - microwave method, hydrosilicate, thermal analysis, X-ray analysis, zircon.