

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Григорян

Адсорбционные свойства вулканических шлаков
Армянской ССР

Среди всех вулканических извержений наших гор самыми неизученными являются вулканические шлаки. Поэтому изучение их физико-химических свойств должно представлять интерес.

В данной статье мы приводим результаты изучения только адсорбционных свойств вулканических шлаков.

Сильная пористость вулканических шлаков позволяет предполагать об их адсорбционной активности. Нами проведено исследование обесцвечивающих свойств этих шлаков.

Пригодность различных веществ как органического, так и неорганического происхождения для применения их в качестве отбеливающих материалов характеризуется двумя величинами: показателем обесцвечивания и емкостью (маслоемкость).

Первая из величин определяет адсорбционную способность вещества, величина которой зависит от множества факторов и практически определяется чаще всего колориметрическим методом.

Вторая величина, показывающая количество удерживаемого адсорбентом вещества в итоге отбелки, выражается в % от веса взятого вещества. При наших испытаниях, как правило, сперва были опробованы вулканические шлаки без предварительной обработки. Одновременно мы ставили параллельные опыты с целью активации шлаков нагреванием их вплоть до 500°C и обработкой кислотами. Оказалось, что при этом их активность значительно повышается.

Для выяснения влияния отдельных окислов на адсорбционные свойства шлаков были поставлены опыты с добавлением окислов алюминия, кальция и магния. Оказалось, что повышение активности шлаков имеет место при добавлении чистого глинозема, тогда как добавки CaO и MgO до 10% заметно не изменяют адсорбционной силы вулканических шлаков. Адсорбционные свойства отбеливающих материалов при обжиге с последующей обработкой кислотами обычно повышаются [1]. В нашем случае имеет место повышение активности после обработки слабой соляной кислотой, что на первый взгляд трудно объяснимо. Казалось бы, крепкая кислота должна действовать сильнее, что не наблюдается.

Следует особо отметить способность отработанных шлаков приобретать свою первоначальную активность при нагревании их до 300—400° как в случае образцов предварительно обожженных, так и необожженных, причем в последнем случае активность после регенерации доходит до 80% первоначального значения, тогда как в случае обожженных образцов до 70—75%.

Температура обжига или прокалки сильно сказывается на отбеливающих свойствах шлаков. Поэтому становится необходимым для каждого отдельного материала экспериментально подбирать оптимальную температуру обжига. Опыты показали, что процент активации при регенерации отработанных шлаков можно довести почти до первоначального значения предварительной обработкой отработанных шлаков кислотами, с последующим нагревом до 400—450°. Повторяемость регенерации ограничена: вторично регенерированные шлаки имеют сильно пониженную активность.

Выяснилось также, что при регенерации адсорбента нагреванием после отбелики сахарной патоки наблюдается некоторое повышение адсорбционной способности адсорбента по сравнению с первоначальным значением. Повидимому, это происходит за счет остающегося в порах сахара, коксующегося при нагреве и создающего добавочные очаги адсорбции.

Шлаки отличаются еще следующими ценными свойствами, присущими хорошим отбеливающим землям, как флоридин, гумбрин и др.: они не придают особого вкуса и запаха и не дают заметных потерь очищенного вещества.

По своим отбеливающим свойствам шлаки не являются таким первосортным материалом, как некоторые советские и импортные отбеливающие вещества (нурнусский диатомит Армении, гумбрин Грузии, фуллерова земля, тонсил, флоридин и др.); тем не менее они с большим экономическим эффектом могут применяться в качестве заменителей вышеназванных материалов на сахарных заводах и в нефтяной промышленности [2]. Некоторую же пониженность отбеливающих свойств шлаков можно компенсировать увеличением процента адсорбента.

Для целей рафинации большое применение на наших гидрогенизационных заводах имели кизельгур и земли, добываемые в Грузинской ССР (Киситибах). Однако, они, ввиду их недостаточных отбеливающих свойств, были заменены гумбрином. Более или менее детальных сведений о вышеназванных материалах, применяемых в нашей промышленности, в специальной литературе не имеется.

П. Я. Земятчинский [3], являющийся хорошим знатоком вопроса, указывая на огромную потребность в отбеливающих материалах в нашей промышленности, отмечает довольно беспечное отношение к вопросам выявления и исследования новых материалов с отбеливающими свойствами.

Мы изучили только пемзовидные вулканические шлаки Ариндж-

ского и Канакерского месторождений, не затрагивая шлаков плотной структуры типа андезито-базальта.

Хотя нами не установлена ясно выраженная зависимость между химико-минералогическим составом адсорбента и отбеливающим свойством его, все же мы приводим для сравнения химические анализы отбеливающих материалов, заимствованные из книги Дубинина [4] с анализами вулканических шлаков Армянской ССР, примененных в качестве адсорбента в наших исследованиях (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав отбеливающих материалов

Химический состав	Ф л о р и д и н ы		Каолины СССР	Кизельгур	Вулканические шлаки (наши данные)	Гумбрин
	Американские	Английские				
Кремневая кислота	39,66—72,00	44,0—60,9	46,06—51,47	81,25—91,64	45,38—53,91	62
Окись алюминия	5,00—33,38	6,92—23,06	32,79—88,85	1,5—3,13	16,70—20,22	12
Окись титана	—	—	—	0,10—0,30	—	—
Окислы железа	1,26—14,67	3,78—11,78	0,09—1,63	0,66—2,22	5,55—11,97	—
Окись кальция	0,00—4,36	1,25—5,00	0,22—2,2	0,18—0,62	7,55—11,24	—
Окись магния	0,00—4,36	1,25—5,00	0,09—0,11	— 0,47	3,91—5,94	—
Щелочи	— 8,32	1,72—5,00	нет данных	орг. веществ. 1,65—8,43	3,5—4,00	—
Вода	4,3—15,0	4,89—24,95	12,14—13,7	0,58—7,11	0,28—2,45	—
п. п. п.	—	—	—	—	0,35—4,69	—

Экспериментальная часть

Определение процента отбелки производилось следующим образом:

В снабженный мешалкой стеклянный стакан С (см. рис. 1), находящийся в термостате Т, где требуемая температура (20—85°) поддерживалась при помощи нагревательного элемента Э и терморегулятора Тр, вносился адсорбент в измельченном виде. Стакан С предварительно наполнялся подлежащим отбелке маслом (100 гр), которое перемешивалось до достижения постоянного цвета. Оптимальный процент и степень измельчения адсорбента, продолжительность отбелки, оптимальное число оборотов мешалки и температура определялись опытным путем.

Параллельно с определением процента обесцвечивания определялись: кислотность масла до и после отбелки, йодное число, число омыления и процент неомыляемых веществ.

Результаты опытов с хлопковым маслом Ереванского завода,

представляющие среднее из многократных повторных наблюдений, приведены в таблице 2.

Цветность масла определена колориметром Дюбоска по абсолютной шкале Паллуфа. Стандартным раствором служил раствор иода в иодистом кали. Процент оставшихся красящих вычислен по формуле:

$$X = \frac{100 \times \text{цветность отбеленного масла}}{\text{цветность исходного масла}}$$

и по разности $(100 - X)$ исчисляется % отбелки.

Как видно из таблицы, черные шлаки по своей силе отбелки занимают равное с гумбрином место, а гумбрин, как известно, принято считать самым эффективным отбеливающим материалом в СССР.

Ниже приводим данные по активации шлаков Аринджского месторождения в зависимости от природы кислоты, прокаливания, промывки водой и сушки до и после прокаливания (см. табл. 3).

Как видно из таблицы 3, в результате обработки кислотами активность адсорбента повышается, причем при действии соляной кислоты в несколько большей степени.

Что касается концентрации кислоты, то наши эксперименты указывают на однонормальную концентрацию, как оптимальную. Крепкие кислоты не только не повышают активности вулканических шлаков, но, наоборот, в некоторых случаях даже понижают их.

Последовательность этих операций имеет существенное значение: упомянутый выше порядок проведения операций приводит к лучшим результатам. Повидимому, здесь имеются необратимые превращения, сущность которых нам пока что неясна и подлежит дальнейшему изучению.

При обесцвечивании отработанного трансформаторного масла вулканические шлаки показали пониженную активность. Условия эксперимента, за исключением % адсорбента и температуры, которая в отличие от принятой в предыдущих опытах изменялась соответственно между 1—5%, 30—60°C, были те же. При повышении температуры масла отбеливающие свойства сильно понижались и время равновесного состояния наступало на 30—40 минут позже.

Данные экспериментов по обесцвечиванию трансформаторного масла приведены в таблице 4.

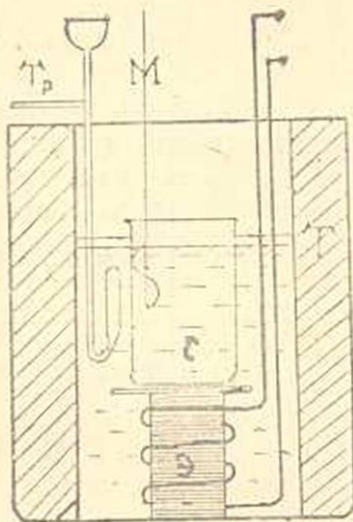


Рис 1

Таблица 2

Название адсорбента	Степень измельчения	Колич. адсорбента в %	Продолжительность отбели в минутах	Температура отбели в °С	% влажности	Масло до отбели			Масло после отбели			Масло-емкость от веса адсорбента
						% мыла	Кислотное число	Цветность в мг/см ² нода	% мыла	Кислотное число	% осветления	
Красный шлак Аринджского месторождения (образец 1)	Проходит через сито 4900 отв/см ² и остается на сите 6400 отв/см ²	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0148	0,53	21,83	90
Черные шлаки Канакерского месторождения (образец 2)		2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0148	0,53	27,41	80
Пемза анийская, белая	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0180	0,50	31,18	80
Туф артихский, розовый	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,0139	0,54	26,22	90
Гумбрии грузинский	"	2,5	45	40	2,5	0,024	0,56	0,1135	0,019	0,45	27,81	70

Таблица 3
Результаты активации шлаков Ариаджского месторождения

№ № п/п	Наименование кислоты	% осветления масла			
		Непрока- ленным ад- сорбентом	Прокален- ным адсор- бентом	Промытые водой и просу- шенные при 115°C	
				До прокали- вания	После прока- ливания
1	Соляная кислота 1/н	23,11	25,20	27,1	30,8
2	Серная кислота 1/н	22,48	24,82	26,3	29,5
3	Азотная кислота 1/н	21,70	24,10	26,0	28,5

Таблица 4

п/п №	Степень из- мельчения ад- сорбента	Количе- ство адсорбен- та в %/г	Продол- жительность отбели в мин.	Темпе- ратура отбели в °C	% влаж- ности ад- сорбента	Высота станд. раство- ра Н в мм	Высота испыт. жидк. Н ¹ в мм	% обес- цвечива- ния О.
1	Отобранная фракция меж- ду ситами 4900 отв./см ² — 6400 отв./см ²							
1	Образец 1	1,0	90	60	2	100	70,59	29,41
2	" 2	1,0	90	60	2	100	69,89	30,11
3	" 1	2,0	90	60	2	100	68,95	31,05
4	" 2	2,0	90	60	2	100	68,00	32,00
5	" 1	5,0	60	40	2	100	67,55	32,45
6	" 2	5,0	60	40	2	100	66,00	34,00
7	" 1	5,0	60	40	2	100	64,90	35,10
8	" 2	5,0	60	30	2	100	64,00	36,20
9	" 1	5,0	45	30	2	100	64,00	30,00
10	" 2	5,0	45	30	2	100	64,00	36,00

Процент обесцвечивания определен колориметром Дюбоска и результаты подсчитаны по формуле:

$$O = \frac{H - H^1}{H} \cdot 100,$$

где H и H¹ — соответственно высота стандартного и испытуемого растворов в мм, O — % отбели.

Оптимальной степенью измельчения адсорбента, как показали эксперименты, является фракция между ситами 4900 отв./см²—6400 отв./см².

В таблице 5 приведены анализы образцов шлаков 1 и 2.

Продолжительность отбели соответствует установившемуся равновесному состоянию. Из таблицы 4 следует, что с повышением температуры процент обесцвечивания понижается. Существует определенная оптимальная температура отбели, которой соответствует

наибольшая скорость достижения определенного % отбелки, видимо, определяющаяся первым долгом природой адсорбента и среды. В нашем случае она колеблется в пределах от 30 до 40°C.

Из таблицы также следует, что процент обесцвечивания и его скорость повышаются соразмерно с повышением процента адсорбента.

Таблица 5

п/п	Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	TiO ₂	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	плп и H ₂ O
1	Канакерское	52,11	10,67	6,46	3,84	9,44	0,56	5,18	0,11	2,57	1,93	следи	6,83
2	Аринджское	46,92	16,72	7,21	2,01	9,13	0,74	5,62	0,19	2,05	1,39	"	7,09

Выводы

1. Определены обесцвечивающие свойства вулканических шлаков Аринджского и Канакерского месторождений в отношении хлопкового и трансформаторного масел.

2. Выяснено влияние температуры, степени помола и продолжительности отбелки на процессе обесцвечивания.

3. Выяснено, что отбеливающие свойства вулканических шлаков Канакерского месторождения выше Аринджского месторождения.

4. Отбеливающие свойства шлаков в отношении хлопкового масла выше, чем в отношении трансформаторного.

5. Исследованные вулканические шлаки слабее адсорбируют красящие пигменты из водных растворов.

6. Выяснено влияние некоторой предварительной обработки на степень активации вулканических шлаков.

7. Вулканические шлаки Армянской ССР могут быть эффективно применены в качестве адсорбента, заменяющего дефицитные привозные отбеливающие земли в сахарном, мыловаренном, нефтяном и др. производствах.

Химический Институт Академии
Наук Армянской ССР

Поступило 28 IV 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. Porter J. T.—Properties Tests of Fullers, U. S. Geol. Surv. Bull. 315, 265, 1907.

2. С б о р н и к—Технология жиров, стр. 238—251. 1940, Москва.

3. П. А. Земайтчинский—Глины СССР. 310, 1935, Москва—Ленинград.

Мат. для изуч. естеств. производ. сил России, № 27. 1919, Поглощительные свойства русских глин.

4. М. М. Дубинин—Физико-химические основы сорбционной техники. 48, 183, 483, 1935. Ленинград.

Հ. Լ. Գրիգորյան

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ-Ի ՀՐԱԲԻԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ԱԳՍՈՐԲՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված է հրաբխային խարամների գունադրվող հատկությունը բարակի և տրանսֆորմատորային յուղերի նկատմամբ, ըստ որում պարզված է, որ նրանց գունադրվող հատկությունն առաջին յուղի նկատմամբ ավելի ուժեղ է, քան երկրորդի և ջրային լուծույթների դեպքում:

Պարզված է ջերմաստիճանի, մանրացման աստիճանի, գունաթափման պրոցեսի տեղություն և խոնավության ազդեցությունը հրաբխային խարամների ազդորրցիոն հատկությունների վրա:

Հաստատված է, որ Բանաքեռի հանքավայրի հրաբխային խարամների գունաթափող հատկությունն ավելի ուժեղ է, քան Առինջի հանքավայրի հրաբխային խարամներինը:

Հայկական ՍՍՌ-ի հրաբխային խարամները կարող են էֆեկտիվ կերպով կիրառվել արդյունաբերության մեջ որպես էժան գունաթափող նյութ ներմուծվող գունաթափող հողերի փոխարեն: