

THE INHIBITING CAPACITY OF PHENOLS AND AROMATIC AMINES DURING THE OXIDATION OF LIQUID CRYSTALS OF THERMOINDICATORS

R. L. VARDANIAN, G. V. PARSIAN and G. G. HAKOPIAN

The inhibiting capacity of several phenols and aromatic amines during the oxidation of liquid crystals of thermoindicators has been studied.

Their inhibition stoichiometric coefficients and the ratios of the reaction rate constants K_2 and K_1 have been determined. It has been shown that the activity of the inhibitor decreases in the presence of hydroperoxide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Айвазян, Р. Л. Варданян, Кин. и кат., 19, 1424 (1978).
2. Р. Л. Варданян, Т. М. Айвазян, Н. С. Ханукаева, А. В. Тигранян, А. Г. Ванесян, Арм. хим. ж., 31, 738 (1978).
3. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978, стр. 341.
4. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Арм. хим. ж., 36, 764 (1983).
5. Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
6. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. Б. Парсян, Кин. и кат., 25, 1048 (1984).
7. И. А. Олейда, А. Г. Матвиенко, ДАН Укр. ССР, № 4, 281 (1979).
8. А. А. Харитонова, Э. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, Т. П. Гладышев, Кин. и кат., 20, 539 (1979).
9. Жидкокристаллические термоиндикаторы, ротопринт ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1975.
10. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, М. Ю. Рубцова, Кристаллография, 22, 334 (1977).
11. Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 35, 93 (1982).
12. Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалев, Окисление и стабилизация реактивных топлив, Изд. «Химия», М., 1983, стр. 109.

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 159—165 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНОГО АДсорбЕНТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИЗВЕСТНЯКА СО ЩЕЛОЧНО- КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ РАСТВОРОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Дж. М. ГУКАСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН,
А. А. КАЗИНЯН и А. М. САФАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1983

Изучен процесс получения гидросиликатного продукта взаимодействием щелочно-кремнеземистого раствора с природным известняком при различных соотношениях $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной реакционной смеси. Получены продукты с общим и расчетным

(с учетом содержания CaCO_3 в осадке) молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 1,51—8,73 и 0,414—0,518, соответственно. Исследованы некоторые физико-химические свойства полученных осадков. Найдены оптимальные технологические условия для получения продукта с высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью.

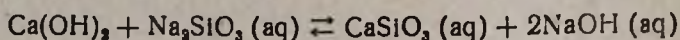
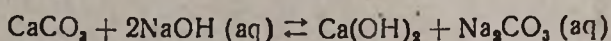
Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Использование гидросиликатов кальция в композиционных строительных материалах, а также в других областях промышленности (производство резин, пластмасс, бумаги, регенерация масел и органических растворителей и т. д.) направило усилия исследователей на усовершенствование технологических процессов их получения, а также на улучшение их свойств.

В работах, относящихся к синтезу гидросиликатов кальция, в качестве кальцийсодержащего компонента обычно применяют известь или известковое молоко.

Изучив взаимодействие гидросиликата кальция с раствором соды, авторы работы [1] показали возможность его частичного разложения на Na_2SiO_3 и CaCO_3 .

Нами ранее [2] была показана возможность получения гидросиликата кальция взаимодействием щелочно-кремнеземистого раствора (ЩКР) с известняком.



Этот метод был положен в основу способа получения гидросиликатов различных металлов непосредственным взаимодействием ЩКР с их карбонатами [3]. Показано, что продукт, полученный при взаимодействии ЩКР с известняком, по удельной поверхности превосходит гидросиликат кальция, синтезированный взаимодействием этого раствора с известью или известковым молоком.

Установлено [4], что в четверной взаимной системе $2\text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SiO}_3, \text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ образуются следующие фазы: $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В работе [5] показана возможность получения гидросиликатного продукта взаимодействием ЩКР со свежесажженным мелом.

Целью данной работы является изучение характера изменения сорбционных свойств продукта, полученного при взаимодействии ЩКР с природным известняком, в зависимости от условий синтеза.

Разрешение поставленной задачи позволило бы разработать оптимальные условия синтеза гидросиликатных продуктов с определенными сорбционными характеристиками.

Опыты проводились при 90° в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Использованы измельченный известняк ($d \leq 100 \text{ мкм}$) Аратского месторождения (CaO —55,4, MgO —1,78, CO_2 —42,6%) и щелочно-кремнеземистый раствор, содержащий 59,05 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$, 3,72 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ и 59,5 г/л SiO_2 .

Было исследовано взаимодействие ЩКР с известняком при различных соотношениях CaO/SiO_2 в исходной смеси (от 0,2 до 4,0).

Во всех опытах суспензии легко фильтровались и практически полностью отмывались от щелочи. Осадки высушивались при 110°. Полученные продукты подвергались химическому, рентгенографическому и термографическому анализу, а также определялись удельные поверхности по низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 1

Изменение составов жидкой и твердой фаз при взаимодействии известняка с ЩКР в зависимости от дозировки исходных компонентов

Молярное соотношение CaO/SiO_2 в исходной смеси	Состав фильтрата, г/л				Состав продукта, %				Молярное соотношение CaO/SiO_2 в осадке	Расчетное молярное соотношение CaO/SiO_2 в гидросиликате кальция*	рН водной вытяжки	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
	Na_2O общ.	Na_2O кауст.	Na_2O карб.	SiO_2	CaO	SiO_2	CO_2	ппп				
0,2	60,12	54,29	5,83	54,46	40,80	28,85	22,10	28,60	1,51	0,470	9,7	185
0,3	60,45	52,08	8,37	49,01	41,80	25,11	23,30	31,77	1,78	0,518	9,6	160
0,5	60,10	50,20	9,90	47,11	43,38	20,50	27,17	32,70	2,26	0,459	9,4	142
0,7	59,88	48,15	11,73	44,50	43,79	18,75	28,00	34,95	2,50	0,465	9,4	130
1,0	59,71	46,70	13,01	40,75	44,01	17,37	28,83	37,85	2,71	0,451	9,25	125
1,1	59,94	45,82	14,12	38,41	44,52	16,05	30,00	38,04	2,97	0,420	9,1	120
1,3	60,63	45,35	15,28	36,81	45,50	15,40	31,07	37,90	3,16	0,414	8,9	100
1,5	60,15	41,07	16,08	34,13	46,00	13,60	32,19	38,33	3,62	0,396	8,7	72
2,0	60,32	42,08	18,21	30,32	47,25	11,60	33,45	38,52	4,36	0,431	8,5	51
3,0	61,21	34,61	22,60	22,13	49,83	8,27	36,04	40,23	6,45	0,521	8,2	37
4,0	60,95	33,75	27,20	16,06	51,24	6,28	38,20	41,69	8,73	0,447	8,2	26
Известняк					55,40		42,60	43,69			8,05	12

* При допущении, что весь CO_2 находится в виде CaCO_3 , а SiO_2 связан с остальными количествами CaO .

Из табл. 1 видно, что увеличение молярного соотношения CaO/SiO_2 в смеси приводит к увеличению содержания карбонат-иона и уменьшению концентрации силикат-иона в фильтрате, что согласуется с данными работы [5]. Степень обескремнивания ЩКР изменяется от 8 до 70% при варьировании молярного соотношения CaO/SiO_2 в смеси от 0,2 до 4,0. При этом в осадке величина CaO/SiO_2 изменяется от 1,51 до 8,73. Таким образом, обескремнивание ЩКР обусловлено внедрением силикатного иона в состав осадка.

Рентгенографический анализ полученных продуктов не позволяет четко фиксировать образование гидросиликатов кальция в осадках, т. к. основные линии на дифрактограммах кальция и гидросиликата кальция совпадают. Однако на дифрактограмме гидросиликатного продукта замечается уменьшение интенсивностей пиков кальцита, что указывает на уменьшение содержания CaCO_3 в продукте за счет его взаимодействия с ЩКР.

Как отмечалось в работе [6], для идентификации гидросиликатов кальция серии $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I), а также определения молярного соотноше-

ния CaO/SiO_2 в этих соединениях наиболее приемлемым является метод термического анализа. По величине и температуре максимума экзотермического эффекта превращения фазы C—S—H (I) в волластонит в интервале $780\text{—}880^\circ$ можно судить о количестве гидросиликата кальция в продукте и соотношении CaO/SiO_2 в фазе C—S—H [6].

На кривых ДТА полученных гидросиликатных продуктов в области разложения карбоната кальция появляется экзотермический эффект с температурой максимума $810\text{—}820^\circ$, интенсивность которого увеличи-

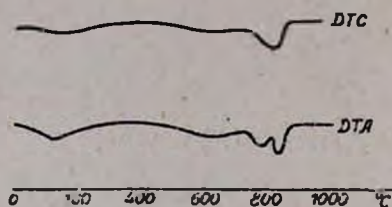


Рис. Кривые ДТА и ДТГ гидросиликатного продукта с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,51$.

вается с уменьшением соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси и в продукте. Необходимо отметить, что причиной ступенчатого характера кривой ДТА в области $700\text{—}900^\circ$ является наложение экзотермического эффекта превращения гидросиликата кальция в волластонит на общий фон разложения кальцита, а не чередование двух частично перекрывающихся эн-

доэффектов, о чем свидетельствует наличие лишь одного эффекта в этой области на кривой ДТГ (рис.).

На кривых ДТА полученных продуктов наблюдаются также характерные для гидросиликатов кальция [6] два размытых эндотермических эффекта в интервале температур $50\text{—}250$ и $540\text{—}680^\circ$, первый из которых связан с удалением адсорбированной воды, а второй—с удалением межслоевой воды гидросиликата кальция [7]. После последнего обезвоживания существование структуры гидросиликата кальция становится невозможным и вещество перекристаллизовывается в волластонитоподобную фазу [7—9].

Согласно температуре экзотермического эффекта с учетом ранее установленной закономерности [6], молярное соотношение CaO/SiO_2 в гидросиликате кальция должно быть $1,0\text{—}1,05$. В этом случае в продукте, где общее соотношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,51$, должно присутствовать более 15% несвязанного SiO_2 . Источником SiO_2 может быть только ЩКР, а причиной появления свободного кремнезема в осадке—карбонизация этого раствора. Однако при тех степенях карбонизации ЩКР, которые имеются в наших опытах, выпадение кремнезема в осадок, согласно [10], невозможно.

Определения свободного кремнезема по методу, описанному в [11], а также полуколичественным методом, основанным на обработке осадка щелочью и последующем определении SiO_2 в фильтрате, показали, что в полученных гидросиликатных продуктах несвязанный кремнезем отсутствует (обнаружено менее $1\text{—}2\%$ несвязанного SiO_2 , что в пределах ошибки примененных методов).

Если допустить, что в вышеуказанных образцах весь SiO_2 входит в состав гидросиликата кальция, а CO_2 находится в виде карбоната кальция, то на основе химического анализа расчетное соотношение CaO/SiO_2 в гидросиликате кальция будет равно $0,47$. В литературе мы не нашли сообщений о существовании гидросиликатов кальция с

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0,5$, поэтому не исключено присутствие в полученных продуктах гидросиликатов кальция, содержащих карбонат-ион, типа скоутита $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фукалита $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})(\text{CO}_3)$ и др. Однако обнаружить в полученных продуктах такие гидросиликаты кальция нам не удалось.

Наиболее вероятно, по нашему мнению, образование гидросиликатов кальция с низким соотношением CaO/SiO_2 (0,4—0,5) типа окенита $3\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, неокита $3\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [9], однако идентифицировать их из-за малых размеров кристаллитов рентгеновским или кристаллооптическим методами невозможно. Полученные гидросиликаты кальция рентгеноаморфны.

Анализируя вышеуказанное, можно предположить образование низкоосновных гидросиликатов кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \sim 0,5$), несмотря на то, что, согласно [2], при взаимодействии извести, известкового молока или растворимых солей кальция с щелочно-кремнеземистым раствором, где соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \approx 1$, гидросиликаты кальция с молярным соотношением CaO/SiO_2 меньше 0,75—0,8 не образуются.

Кроме того, результаты исследования взаимодействия окиси кальция с щелочно-кремнеземистыми растворами, приведенные в табл. 2, показывают, что при изменении соотношений $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в ЩКР от 0,96 до 3,03 и $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной реакционной смеси от 1,0—0,33 минимальное значение соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в гидросиликате кальция ниже 0,71—0,75 не получается даже при продолжительности опыта 3 ч.

Таблица 2

Изменение молярного соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в гидросиликате кальция в зависимости от исходного соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{CaO} : \text{SiO}_2$

Состав исходного раствора, г/л		Молярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в растворе	Исходное молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$	Продолжительность взаимодействия при 80°, мин	Состав осадка, %		Молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в осадке
Na_2O	SiO_2				CaO	SiO_2	
45,00	59,8	0,96	1,00	20	40,51	43,54	1,05
59,67	115,0	1,90	0,50	20	36,03	52,90	0,73
57,35	115,0	1,94	0,50	60	36,03	52,02	0,74
60,83	123,4	1,96	0,50	180	33,61	50,36	0,71
58,10	185,0	3,03	0,33	20	33,26	46,76	0,76

Образование низкоосновных гидросиликатов кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,4—0,5$) при взаимодействии ЩКР и известняка, по-видимому, можно объяснить малой растворимостью CaCO_3 в растворе, вследствие чего ионы кальция селективно присоединяются к высокомолекулярным анионам типа $\text{Si}_5\text{O}_{20}^{8-}$ ($\text{Si}_5\text{O}_{15}^{2-}$) в ЩКР, образуя гидросиликаты кальция с низкими соотношениями CaO/SiO_2 .

В пользу образования низкоосновных гидросиликатов кальция свидетельствуют также более низкие значения pH водной вытяжки полученных продуктов по сравнению с гидросиликатами кальция серии $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I) с соотношением CaO/SiO_2 от 0,8 до 1,4 (pH 10,4—11,0) [6] (табл. 1).

Для оценки сорбционных свойств полученных гидросиликатных продуктов определялись их удельные поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, по методу БЭТ.

Установлено, что наблюдается увеличение удельной поверхности гидросиликатных продуктов до максимального значения $185 \text{ м}^2/\text{г}$ с уменьшением соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси до 0,2 и 1,51 в осадке (табл. 1). Отметим, что удельные поверхности гидросиликатов кальция, полученных каустификацией ЦКР известью или известковым молоком, не превышают $100\text{—}140 \text{ м}^2/\text{г}$ [6]. Если учесть, что в вышеуказанном гидросиликатном осадке $\sim 50\%$ составляет непрореагировавший известняк с малой удельной поверхностью (табл. 1), то эта разница станет еще значительней.

Из табл. 1 видно, что при низких соотношениях CaO/SiO_2 в исходной смеси $= 0,2\text{—}0,7$ получают продукты с развитой поверхностью, следовательно, их можно использовать в качестве адсорбентов.

Гидросиликатный продукт, полученный на основе известняка с общим соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,51$, был применен для регенерации отработанных в процессе химической чистки одежды органических растворителей. Как показали результаты полупромышленного испытания, этот продукт по своим адсорбционным и фильтрационным свойствам превосходит импортируемый из ЧССР адсорбирующий и фильтрующий порошок «Специаль—2» в ~ 2 раза. На основании этого разработан способ очистки органических растворителей [12].

Как видно из данных табл. 1, при более высоких соотношениях CaO/SiO_2 в реакционной смеси ($> 3,5$) обеспечиваются более высокая степень обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора и образование гидросиликатного продукта со сравнительно низкой удельной поверхностью. При высоких соотношениях CaO/SiO_2 реакция фактически протекает лишь на поверхности частиц известняка, т. е. происходит химическое и геометрическое модифицирование поверхности карбоната кальция.

Учитывая основные требования, предъявляемые к наполнителям (высокая дисперсность, низкая маслосмкость, развитая макропористая структура и соответствующая химия поверхности), гидросиликатные продукты, получаемые при соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0\text{—}4,0$, можно рекомендовать в качестве наполнителей. Предварительные испытания в резинотехнических изделиях взамен мела дали положительные результаты.

ՀԻՐՈՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱԴՍՈՐԲԵՆՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՀԻՄԲԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ԵՎ ԿՐԱՔԱՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Զ. Մ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Է. Ք. ԱՆԱԿՅԱՆ,
Ա. Ա. ՂԱԶԻՆՅԱՆ Ե Ա. Մ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիմքասիլիկատային լուծույթի և կրաքարի փոխադրեցումը առաջվող հիդրոսիլիկատային արգասիքների առաջացման պրոցեսը՝ ելակետային ռեակցիոն խառնուրդում CaO/SiO_2 տարբեր մոլային հա-

րաբերությունների դեպքում, Ստացված են արգասիքներ, որոնց մեջ CaO/SiO_2 մոլյար հարաբերությունը փոփոխվում է 1,51—8,73, ուսումնասիրված են նրանց մի քանի ֆիզիկո-քիմիական հատկությունները:

Մշակվել են նախատեսված սորբցիոն հատկություններով ադսորբենտի, ինչպես նաև լցանյութի ստացման տեխնոլոգիական պայմանները:

PREPARATION OF HYDROSILICATE ADSORBENTS BY THE INTERACTION OF LIMESTONE WITH ALKALI-SILICA SOLUTIONS

G. G. MARTIROSSIAN, J. M. GHUKASSIAN, E. B. HOVSEPIAN,
E. Ch. ANAKCHIAN, A. A. KAZINIAN and A. M. SAFARIAN

The process of formation of hydrosilicate products by the interaction of an alkali-silica solution and natural limestone at different ratios of $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ in the initial reaction mixture has been studied. Products with total molar ratio of $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1.51-8.73$ have been obtained and some of their physico-chemical properties have been investigated.

The technological conditions of the adsorbent with desired sorption properties, as well as those of the filler formation have been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, в сб. «Химия и технология глинозема», Ереван, 1964, стр. 441.
2. Г. Г. Мартиросян, Канд. дисс., Ереван, 1968.
3. М. А. Сафарян, Г. Г. Мартиросян, М. С. Манучарян, А. М. Сафарян, Э. Б. Овсепян, Авт. свид. СССР № 903296 (1981), Бюлл. изобр. № 5 (1982).
4. Дж. П. Егиазарян, Арм. хим. ж., 35, 704 (1982).
5. М. А. Сафарян, М. С. Манучарян, А. М. Сафарян, Комплексное использование минерального сырья, № 6, 51 (1982).
6. Г. Г. Мартиросян, Э. Б. Овсепян, Дж. М. Гукасян, Тезисы докладов Всесоюз. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 87 (1980).
7. Т. В. Крмоян, Г. И. Микаелян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 11, 307 (1958).
8. Г. Г. Мартиросян, М. Г. Манвелян, Э. Б. Овсепян, К. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 30, 890 (1977).
9. H. F. W. Taylor, D. M. Roy, VII Inter. Congr. Chem. Cement, v. 1, princ. reports, sub-theme II-2. Paris, 1980.
10. Е. И. Далматская, ЖПХ, 21, 473 (1967).
11. А. Steopoe, Zement, 29, 193 (1943).
12. Г. Г. Мартиросян, А. Е. Григорян, Э. Х. Анакчян, Авт. свид. СССР № 1068464 (1984), Бюлл. изобр. № 3 (1984).