

THE ACTION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXYPIPERIDINE-1-OXYL RADICALS ON THE ELECTRIC, DIELECTRIC, ELASTIC—VISCIOUS, AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF *p*-METHOXY-BENZYLIDENE-*p'*-*n*-BUTYLANILINE LIQUID CRYSTALS

A. E. DINGCHIAN, A. L. MANUKIAN, A. Ts. SARKISSIAN,
and R. O. MATEVOSSIAN

The action of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl radicals on the electrophysical and electrooptical properties of *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline liquid crystals has been investigated. It has been found that the addition of the radical to the liquid crystal leads to changes in dielectric and elastic-viscous features and also to an essential decrease in the threshold voltage and the relaxation time of electrooptical effects.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. В. Г. Чигринов, М. Ф. Гребенкин, Кристаллограф., 20, 1240 (1975).
4. А. Э. Дингчян, А. Ц. Саркисян, Т. С. Куртиян, А. Л. Манукян, Арм. хим. ж., 35, 100 (1982).
5. Г. И. Сканиви, Физика диэлектриков, Гостехтеориздат, М., 1949.
6. Ф. Эме, Диэлектрические измерения, Изд. «Химия», М., 1967.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1968.
9. А. Ц. Саркисян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, С. С. Аракелян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 11, 399 (1976).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 542—549 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

1. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА, А. П. ЗАХАРОВА
и Г. А. ПАРОНЫАН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии щелочей: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH . Установлено, что в зависимости от количества подаваемой щелочи и содержания P_2O_5 в МГФП щелочи могут служить ускорителями или замедлителями процесса гидратации. Найдены

оптимальные концентрации добавляемых гидроксидов кальция и натрия, количество воды и МГФП, интенсивность и время перемешивания в реакторе, позволяющие получить растворы, которые можно перекачивать и использовать в качестве вяжущего в шахтах и строительстве, в тех случаях, когда не требуется быстросхватывающее вяжущее.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 6.

Медленно гидратирующийся фосфополугидрат сульфата кальция α -модификации (МГФП) получается при производстве экстракционной фосфорной кислоты полугидратным способом [1]. На каждую тонну P_2O_5 образуется $\sim 3,6$ т МГФП. Для удаления МГФП в отвал, его хранения и предотвращения попадания жидких фаз, содержащих фосфаты и фториды, в реки и водоемы затрачиваются значительные средства.

Потребность в фосфополугидрате α -модификации активной формы в народном хозяйстве очень велика. Решение проблемы активации МГФП делает производство фосфорной кислоты безотходным.

Целью данной работы является исследование процесса активации МГФП. Одним из путей активации является воздействие оснований, солей и кислот на процесс гидратации.

В настоящей работе использован МГФП Воскресенского п/о «Минудобрения». Сушку проводили в двух режимах: в стационарном (в сушильной печи) и в динамическом (во вращающейся). МГФП имел следующий химический состав (масс. %): CaO—39,7; SO_3 —57,0; P_2O_5 общ.—0,9—2,0; P_2O_5 (водно-растворимая)—0,4—0,8; F—0,26—0,4 н. ост.—2,34.

В зависимости от типа сушильного агрегата подсушенный МГФП имеет разный гранулометрический состав (табл. 1).

Таблица 1.

Гранулометрический состав подсушенного фосфополугидрата

Размер частиц, мм	Г р а н с о с т а в , %									
	1,4	1,0	0,63	0,50	0,315	0,25	0,125	0,1	0,05	<0,05
МГФП из сушильной печи в стационарном режиме	—	—	4,8	1,1	2,0	1,0	10,4	15,6	52,2	11,6
МГФП из вращающейся печи	20,1	6,46	8,7	—	29,6	14,2	—	11,6	7,6	0,5

Более крупный размер частиц МГФП после вращающейся печи объясняется отсутствием в ней насадок, что приводит к частичной грануляции МГФП.

Удельная поверхность подсушенного в сушильной печи фосфополугидрата равна $1061 \text{ см}^2/\text{г}$. Исходный фосфополугидрат подвергался кристаллооптическому, рентгенометрическому, термографическому и электронно-микроскопическому исследованиям.

Кристаллооптический анализ проводился иммерсионным методом на поляризационном микроскопе МИН-8 со стандартными иммерсион-

ными жидкостями при увеличении $\times 96$. Препарат представлен мелкими зернами неправильной формы и очень редко—сравнительно крупными зернами—таблетчатой формы. Размеры зерен 2—60 мк, цвет белый. Они имеют сильное двупреломление. Показатель преломления определен средний из-за отсутствия ограниченности и малых размеров $N_{\text{ср}} = 1,528$. В небольшом количестве присутствует рудный минерал. При сравнении кристаллооптических анализов исходного непромытого МГФП с промытым водой при 90° и $Ж : Т = 4 : 1$ обнаружено, что двупреломление зерен таблетчатой формы в промытом меньше.

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 при медном отфильтрованном излучении. Анализу подвергались образцы промытого и непромытого МГФП. Для обоих образцов обнаружены общие интенсивные линии с межплоскостными расстояниями (d/n): 2,81; 5,96; 3,45; 2,27; 2,14; 2,00; 1,85; 1,69; 1,44, характерными для полугидрата [2]. На рентгенограмме промытого образца интенсивность линии с $d/n = 3,00$ увеличилась от 46 до 60, имеются также линии с межплоскостными расстояниями (d/n): 7,59; 4,41; 4,27; 3,05; 2,865; 2,68, характерными для двухводного гипса, что объясняется частичной гидратацией промытого полугидрата. В исследуемых образцах кристаллизационная влага составляла 6,8%.

Термографический анализ проводился на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей». Установлен эндозэффект в интервале $140—200^\circ$, что характерно для удаления оставшейся воды из полугидрата. Отсутствие эндозэффекта, характерного для двуводрата, объясняется малым количеством последнего в исследуемом полугидрате.

Электронно-микроскопическое исследование образцов промытого и непромытого фосфополугидрата проводилось на электронном микроскопе УЭМВ-100. Как видно из рис. 1а и б, промытый фосфополугидрат имеет пластинчатую слоистую структуру. На рис. 1а видны включения в нижнем правом углу, в непромытом фосфополугидрате их значительно больше (рис. 2а и б). На рис. 2б видна мелкодисперсная масса, представляющая собой включения фосфополугидрата, которая на предыдущих снимках просматривалась как плотные куски. Включения представляют собой кислые соли фосфорной кислоты, которые при промывке, в основном, уходят.

Методика определения степени гидратации. Процесс гидратации фосфополугидрата изучался как непосредственно после фильтрации, так и для подсушенного при 120° фосфополугидрата. Степень гидратации определялась одним из методов, приведенных ниже.

После определения водогипсового отношения В/Г берется навеска и помещается в эксикатор с водой ($\varphi = 100\%$). В заданное для исследования время часть из взятой навески промывается спиртом при соотношении $\sim 1 : 1$ и помещается в сушильный шкаф при $45—50^\circ$, где выдерживается до постоянного веса. После взвешивания проба переносится в муфель, где при 350° происходит удаление кристаллизационной воды:

$$H_2O_{\text{кр.}} = \frac{G_1 \cdot 100}{G}, \quad \%$$

где G_1 —разность в весе навески до и после сушки, g ; G —навеска до сушки, g .

Степень превращения полугидрата в дигидрат определялась также согласно методике [3] с учетом общего количества воды в исследуемом фосфополугидрате.



Рис. 1. Микрофотографии реплики промытого фосфополугидрата: а — увелич. $\times 10000$, б — $\times 17500$.

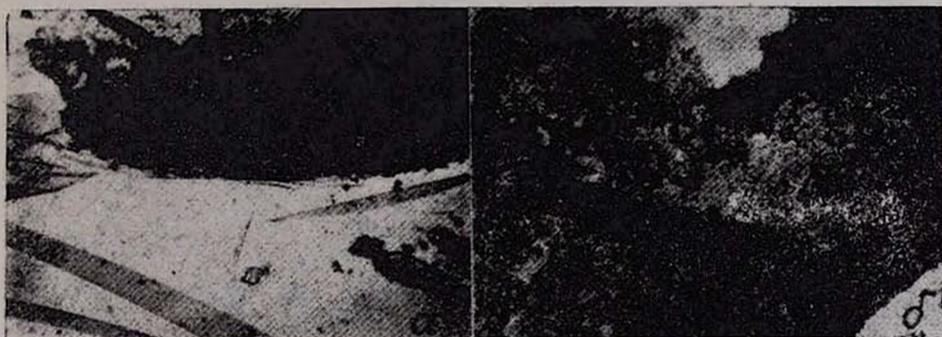


Рис. 2. Микрофотографии реплики непромытого фосфополугидрата и включений; а — увелич. $\times 2000$, б — $\times 10000$.

Будников, изучая процесс гидратации нерастворимого природного ангидрита в щелочной среде, пришел к выводу, что он является каталитическим.

В работе [4] показано, что при гидратации β -гипса решающее значение имеют анионы. Установлено, что ввод щелочей, разных карбонатов, а также H_3PO_4 и буры удлиняет сроки схватывания фосфополугидрата [5].

В данной работе сделана попытка изучить процесс гидратации МГФП в зависимости от количества добавляемой щелочи, условий приготовления пульпы и установить оптимальные параметры, позволяющие получить растворы, которые можно использовать в тех случаях, когда не требуется быстротвердеющее вяжущее.

Гидратация в присутствии гидроксида кальция и натрия

В опытах применялась окись кальция марки «х. ч.», предварительно прокаленная, $\text{CaO}_{\text{акт}} - 97,3\%$. Изучалась зависимость степени превращения полугидрата в дугидрат от времени гидратации и количества подаваемого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое менялось от 0,1 до 2,0% (в пересчете на CaO). Использовали как непромытый (P_2O_5 в. р.—0,52%), так и промытый (P_2O_5 в. р.—0,23%) МГФП. Результаты опытов представлены на рис. 3. Как видно из кривых зависимости для непромытого МГФП, увеличение количества гидроксида кальция до одного процента приводит к резкому увеличению степени гидратации при хранении образцов больше суток (кр. 5,6, рис. 3а). Практически 100% гидратация

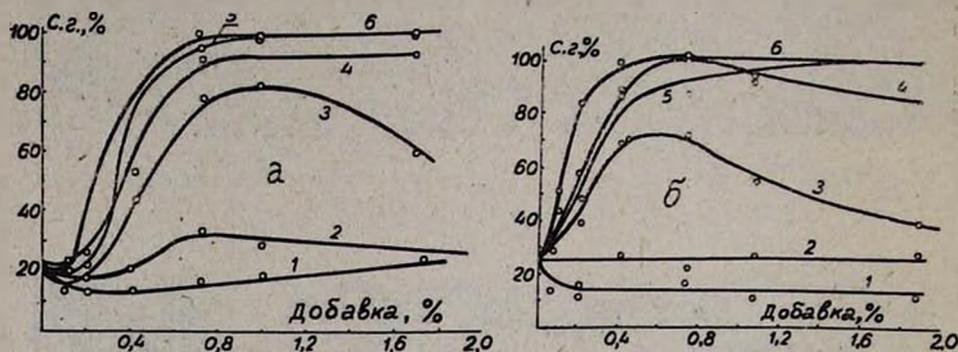


Рис. 3. Влияние добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на скорость фазового превращения непромытого (а) и промытого (б) фосфополугидрата в дугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—15 ч, 4—сутки, 5—3 суток, 6—7 суток. На рис. 3 и 4 с. г. — степень гидратации.

наступает при добавке 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выдержке в течение 3 суток. При выдержке образцов до 6 ч гидроксид кальция действует как замедлитель (кр. 1,2, рис. 3а), т. е. для действия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве ускорителя необходим индукционный период. В опытах с промытым МГФП высокая степень гидратации достигается быстрее. При добавке 0,7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через сутки степень гидратации составляет 100%, а 0,4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —через 7 суток. Как видно из рис. 3а и 3б, на кривых зависимостей имеются максимумы при весовых соотношениях $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \sim 1,4$ для непромытого и ~ 2 —для промытого фосфополугидратов. На некоторых кривых (рис. 3а, кр. 3 и рис. 3б, кр. 3, 4, 6) идет снижение степени гидратации. Как известно, увеличение концентрации одноименного с катионом гипса катиона Ca^{++} в растворе снижает растворимость фосфополугидрата и, следовательно, приводит к замедлению процесса гидратации. Из приведенных кривых видно, что процесс гидратации в присутствии гидроксида кальция имеет сложный характер и в зависимости от количества щелочи, содержания P_2O_5 в МГФП и времени гидратации—щелочи могут служить ускорителями или замедлителями. Таким образом, проведенные исследования показали, что степень гидратации, а следовательно, и физико-механические свойства вяжущего, полученного из МГФП, можно регулировать, изменяя количество подаваемой щелочи. Поэтому была сделана попытка получить растворы, которые

можно перекачивать и использовать в качестве вяжущего в шахтах и строительстве в тех случаях когда не требуется быстротвердеющее вяжущее.

Вяжущее получают смешением предварительно измельченного МГФП (уд. поверхность $4500 \text{ см}^2/\text{г}$) и гидроксида кальция. Затем смесь подают в репульпатор, заполненный водой. Количество воды регулируется по удельному весу полученной пульпы. Экспериментально было установлено, что при удельном весе $1,8 \text{ г}/\text{см}^3$ и содержании общей влаги 28—30% получается пульпа с достаточной пластичностью и прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью, легко перекачиваемая насосами.

Изучено влияние времени перемешивания на свойства полученных образцов. Так, при продолжительности перемешивания 5, 10, 20 и 60 мин и $\text{Re} = 1,3 \times 10^4$ прочность полученных образцов на сжатие составляет соответственно ($\text{кг}/\text{см}^2$): 67, 153, 195 и 100. Из пульпы были залиты образцы-балочки размером $16 \times 4 \times 4 \text{ см}$ для определения предела прочности в разные сроки и условия хранения (табл. 2). Как видно из табл. 2, увеличение добавки извести растягивает сроки схватывания. Прочность образцов при воздушном хранении через сутки с добавкой 5% извести увеличивается незначительно по сравнению с добавкой 2,5% извести, увеличение извести до 8% приводит к резкому снижению прочности. Максимальные значения предела прочности ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \sim 2,4$) на сжатие через 7 суток твердения образцов, содержащих 2% P_2O_5 , подтверждают ранее полученные закономерности 100% гидратации.

Таблица 2

Физико-механические свойства вяжущего

Компоненты, %		Сроки схв., ч		Предел прочности на сжатие, $\text{кг}/\text{см}^2$ сутки							
				возд. хранение			ф. 100%				
МГФП	из-весть	нач.	кон.	1	7	28	1	7	K_p	28	K_p
97,5	2,5	0,66	5,00	70	86						
96,0	5,0	1,66	5,00	80	165	170	80	50	0,85	45	0,8
92,0	8,0	5,00	10,00	25	77						

Вяжущее, полученное при добавке 5% извести, интенсивном перемешивании в течение 10 мин и содержании общей влаги 30%, было успешно применено в шахтах. Испытания показали, что вяжущее на основе фосфополугидрата обладает достаточной пластичностью, прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью, хорошо закрывает щели между затыжками, обеспечивает механический режим работы и высокую производительность при практическом отсутствии запыленности выработки и незначительном отскоке материала [6].

Характер кривых зависимости степени гидратации от количества гидроксида натрия аналогичен с гидроксидом кальция (рис. 3, 4а). 90% гидратация промытого фосфополугидрата наступает через 7 суток при

добавке 0,15% NaOH (рис. 46, кр. 4). Тот же эффект был получен при добавке 0,26% Ca(OH)₂ (рис. 36, кр. 6). Гидроксид натрия взаимодействует с фосфополугидратом и образует Na₂SO₄ и Ca(OH)₂. В этом случае на процесс гидратации должны действовать: NaOH, Na₂SO₄ и Ca(OH)₂. Однако, как показали исследования, добавка сульфата натрия незначительно ускоряет процесс гидратации ((табл. 3).

Таблица 3

Гидратация непромытого фосфополугидрата в присутствии Na₂SO₄

Na ₂ SO ₄ , %	0,12	0,25	0,50	1,25	1,75	2,50
Степень гидратации, %	31,39	28,35	29,25	27,0	28,20	26,80

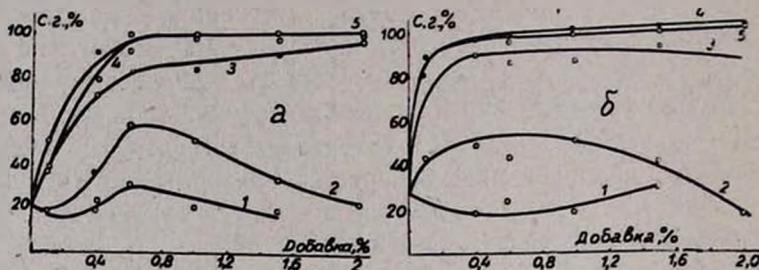


Рис. 4. Влияние добавки NaOH на скорость фазового превращения непромытого (а) и промытого (б) фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—сутки, 4—3 суток, 5—7 суток.

Следовательно, и в данном случае основную роль ускорителя нужно приписать вновь образующемуся гидроксиду кальция.

ԴԱՆԴԱՂ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՅՈՍՅՈՎԻՍԱՀԻԴՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ա. Գ. ԶԱՆԱՐՈՎԱ և Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դանդաղ հիդրատացվող կալցիումի սուլֆատի ֆոսֆոկիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսը Ca(OH)₂ և NaOH ներկայությամբ:

Հաստատված է, որ կախված օգտագործվող հիմքի քանակից և կալցիումի սուլֆատում P₂O₅-ի պարունակությունից, նշված հիմքերը կարող են հանդիսանալ հիդրատացման պրոցեսի արագացուցիչներ կամ դանդաղացուցիչներ:

Որոշված են օգտագործվող կալցիումի և նատրիումի հիդրօքսիդների օպտիմալ կոնցենտրացիաները, տրվող ջրի և CaSO₄·0,5H₂O քանակները, ինչպես նաև առկալորում խառնման ինտենսիվությունը և ժամանակը: Նման պայմաններում ստացված լուծույթը հնարավոր է պոմպով մղել և օգտագործել որպես կապակցող նյութ հանքախորշերում և շինարարության մեջ այն դեպքում, երբ չի պահանջվում շատ արագ ամրացող կապակցող նյութի օգտագործում:

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOHEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW HYDRATION

I. INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS IN ALKALINE MEDIA

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA, A. P. ZAKHAROVA and G. A. PARONIAN

The hydration process of calcium sulphate (phosphohemihydrate) undergoing slow hydration has been studied in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH .

It has been established that the mentioned bases may become accelerators or decelerators of the hydration process depending on the amount of the alkali used and the quantity of P_2O_5 present in the calcium sulphate.

The optimal concentrations of calcium and sodium hydroxides, the quantities of water added and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, as well as the time and intensity of stirring have been found, rendering possible the formation of solutions which can be pumped and used as binding agents in mines and building processes where no use of binding material with very quick hardening properties is needed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1974.
2. Cumulative alphabetical and Grouped numerical index of X-ray diffraction data ASTM. Including the 11th set of cards, 1953.
3. П. П. Будников, Гипс и его исследования, Изд. «Химия», Л., 1933.
4. Р. Э. Симановская, Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс, в кн. «Гипс и фосфогипс», Тр. НИУИФ, М., 1958, вып. 160.
5. Fuciya Kisaku, Ishic Satoru, Kinno Shinichiro, Gypsum and Lime, 119, 152 (1972).
6. В. И. Божко, Г. О. Григорян, М. В. Мардашвили, Н. И. Мельников, Науч.-тех. реф. сб. ISSN 0136—0574, «Добыча угля подземным способом», № 6, 22 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 549—554 (1985 г.)

УДК 661.482.546.33

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ФТОРИДА НАТРИЯ И БЕЛОЙ САЖИ ИЗ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНИЯН, С. А. САГАРУНЯН и З. А. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1984

Разработан двухстадийный способ получения фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия, по которому на первой стадии разложение кремнефторида натрия проводят раствором каустической соды концентрации 200—250 г/л с целью получения фторида натрия в твердой фазе с дальнейшим отделением жидкой фазы от твердой фильтрованием и промывкой. На второй стадии фильтрат и промывные воды нейтрализуют новой порцией кремнефторида натрия, полученный раствор фторида натрия и кремниевой кислоты перерабатывают на белую сажу.

Установлено, что способ обеспечивает высокую степень разделения компонентов и позволяет получить фторид натрия марки «ос. » и белую сажу по безотходной технологии.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.