

THE ROLE OF LOCAL TEMPERATURE DEVIATIONS, AS AN ANHYDRITE FORMATION FACTOR IN THE SEMIHYDRATE PROCESS

A. K. KOSTANIAN, R. Yu. ZINIUK and B. D. GULLER

The anhydrite formation in semihydrate process of extractive-phosphoric acid production has been interpreted by appearance of local temperature and concentration gradients, which are supposed to be present in the points of sulfuric acid introduction to the reaction zone.

The possible local temperature deviations has been estimated for different mass ration of reversing phosphoric and introducing sulfuric acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Копылев Б. А. — Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., Химия, 1981, 221 с.
2. Гриневич А. В., Вильнянский Я. Е., Гафаров М. Н. — Хим. пром., 1972, № 3, с. 194.
3. Позин М. Е., Копылев Б. А. — Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., Химия, 1970, 280 с.
4. Костанян А. К., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д., Позин М. Е. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 320.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 292—296 (1987 г.)

УДК 666.266.6

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВАРКИ НА ГЛУШЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ ВЫСОКОКАЛЬЦИЙ-МАГНЕЗИАЛЬНОГО СОСТАВА

Р. С. ОГАНЯН и Р. А. АВЕТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 XII 1986

Исследованы процессы синтеза высококальций-магнезиальных стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$. Изучена динамика катализированной кристаллизации, приводящая к образованию материала с мелкозернистой и сферолитовой структурой при введении небольших количеств фторсодержащих комбинированных добавок. Рнс. 1, библ. ссылок 2.

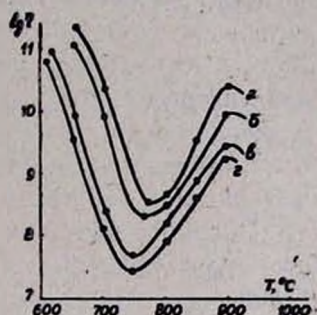
При синтезе стеклокристаллических материалов в качестве критериев, предопределяющих образование мелкозернистой или сферолитовой кристаллической структуры, выдвигается химический состав, условия варки, температура и продолжительность термической обработки, вид и количество каталитической добавки [1]. Непременным условием для получения стеклокристаллического материала является наличие расплава такого состава, который в процессе охлаждения застывает в стекло и кристаллизуется при повторной термической обработке.

Исследования кинетики кристаллизации стекол, относящихся к системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ с добавкой сверх 100% 0—2,5 масс. % фтора, проведенные авторами методами рентгенофазового, термического, электронно-микроскопического, петрографического анализов и изотермических измерений вязкости, показало, что влияние состава, температуры и режима варки стекол на характер кинетических процессов является преобладающим.

Стекла синтезировались на основе вулканической стекловидной породы—перлита и доломита, имеющих состав (масс. %): перлит—72,84 SiO_2 , 13,75 Al_2O_3 , 0,92 CaO , 0,34 MgO , 1,15 Fe_2O_3 , 3,75 Na_2O , 4,0 K_2O , доломит—32,0 CaO , 19,05 MgO , 0,5, Al_2O_3 , 0,05 Fe_2O_3 .

Варка производилась в лабораторной силитовой и газовой печи, в корундовых и шамотных тиглях, при температуре ($^{\circ}\text{C}$) 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450. Стекла вырабатывались свободным литьем на металлическую поверхность.

Рис. Кривые изменения вязкости при термической обработке: а—состав 5 с 1% F^- , б—состав 4 с 1% F^- , в—состав 5 с 2% F^- , г—состав 4 с 2% F^- .



В качестве исходного было выбрано стекло перлитового состава, к которому с интервалом в 10 масс. % добавлялся доломит. Оценкой варочных, выработочных, кристаллизационных свойств оптимальными были признаны стекла (4 и 5), имеющие состав в масс. % $41,9 \div 49,135 \text{ SiO}_2$, $8,32 \div 9,61 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $29,18 \div 22,2 \text{ CaO}$, $16,59 \div 13,04 \text{ MgO}$, $0,64 \div 0,69 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $2,52 \div 2,1 \text{ Na}_2\text{O}$, $2,69 \div 2,3 \text{ K}_2\text{O}$.

Эти составы в отличие от других при 1400° образуют хорошо освещенное стабильное стекло. Для всех стекол характерна кристаллизация, начинающаяся с поверхности и развивающаяся вглубь.

Изучали процессы варки, глушения и кристаллизации этих стекол при введении катализаторов CaF_2 , Na_2SiF_6 , NaF и твердых отходов алюминиевого производства, в которых общее содержание F^- в количестве 19,07 масс. % представлено в виде Na_3AlF_6 и NaF .

Изучение варочных свойств показало, что с увеличением количества вводимого фтор-иона, независимо от вида соединения, температура стеклования и образования стабильного стекла монотонно снижается до 1300° . Получение гомогенного расплава стекла без видимых следов кристаллических включений и расслоения происходит при 0,5 масс. % F^- . При большем содержании F^- дальнейшее снижение этой температуры не наблюдается, однако значительно снижается температура стеклования шихты, доходят от 1250° при 0 масс. % F^- , до 850° при 2 масс. % F^- . Таким образом, ввод фтористого соединения, на $100\text{—}150^{\circ}$ снижая температуру варки стекла, одновременно расширяет тем-

температурный интервал стеклообразования от 200—250 до 450—500°, перемещая его в область более низких температур.

Рентгенофазовое, электронно-микроскопическое и термическое исследование стекол дают основание судить о процессах, протекающих при термообработке шихты в расплаве.

При 715° из доломита необратимо образуются MgO и твердый раствор $MgCO_3$ и $CaCO_3$ ($n > 1$), около 850° MgO и CaO . Раннее разложение доломита в основном обусловлено образованием на поверхности его тонкомолотых зерен высоковязкой фторсодержащей жидкой фазы, которая во времени и с температурой количественно растет и обогащается оксидами Ca и Mg , одновременно растворяя в себе новые порции зерен перлита. В температурном интервале 900—1000° появляется пироксеновая фаза и до 1150° ее количество нарастает. По мере подъема температуры жидкая фаза, увеличивающаяся за счет перлитовой составляющей шихты, растворяет в себе пироксеновую фазу, постепенно переводя ее в стекольный расплав, который обогащается CaO и MgO . В интервале 1150—1250° расплав, содержащий значительные количества SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , способствует выкристаллизации геленита и кальций-магниевого силиката ($MgO \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$). Плавление и растворение в стекломассе кристаллических фаз происходят при относительно небольшом повышении температуры и уже при 1300° образуется гомогенный расплав без видимых следов кристаллической фазы и расслоения.

Однако в образцах резко охлажденных стекол полное разрушение структуры геленита спектроскопически (ИКС) устанавливается выше 1450°.

Расплавы стекол, термостатированные в течение 0,5—6 ч при 1250°, имея удовлетворительные выработочные свойства, охлаждаются в стекло с высокой степенью глушения. Глушенными оказываются и те стекла, которые получены резким охлаждением расплава. Таким образом, полученный при 1250—1270° расплав, охлаждаясь с той или иной конечной скоростью, образует стекло, представляющее собой двухфазную систему, состоящую из стекла матричного состава и сферических частиц высококальций-магнезиального стекла, концентрация которого достаточно высока. Текстура стекла относится к взаимосвязанному типу, являющемуся результатом спинодального распада. В такой стеклообразной системе рентгенографически идентифицируется небольшое количество кристаллической фазы—геленита.

Расплавы, полученные в интервале 1270—1300°, охлаждаясь, образуют слабоопалесцирующие стекла. В них вторая стекловидная фаза равномерно распределена в матричном стекле в виде капель.

В исследуемой системе температурная область существования несмешивающихся жидкостей ограничена 1300°. Расплавы, выдержанные при температуре выше 1300°, однофазны. Охлаждаясь, они не распадаются на две жидкости и образуют однофазное гомогенное стекло. Большое влияние на устранение несмешиваемости оказывают содержащиеся в составе матричного стекла катионы щелочных металлов Na^+ и K^+ , имеющие малый ионный потенциал и Al^{3+} , который в структуре стекла способен замещать Si^{4+} .

Исследование кинетики кристаллизации стекол, относящихся к системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ с добавкой фтора, произведенное методами рентгеновского и дифференциально-термического анализов и непрерывного измерения вязкости [2], позволило разработать режимы тепловой обработки.

Для выбранных составов стекол температура первой ступени термообработки лежит в области $750^\circ (\pm 10^\circ)$. Эта температура соответствует той, при которой вязкость стекла начинает увеличиваться. Повышение вязкости продолжается до $870\text{—}880^\circ$. По полученным данным, выбрана температура второй ступени кристаллизации, а также скорость подъема температуры, соответствующей режиму изовязкостной кристаллизации, позволяющая получать изделия без деформации. Скорость подъема температуры тем больше, чем выше степень глушения стекла. Выбранные режимы термообработки позволяют получить стеклокристаллические материалы, в том числе со сферолитовой кристаллизацией, физико-механические, химические и другие строительные свойства которых соответствуют требованиям материалов этого класса.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны составы и параметры энергосберегающей технологии получения глушенных стекол и стеклокристаллических материалов строительного назначения, которые опробировались в крупнолабораторных условиях.

ԵՐԱՆ ԶԵՐԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՌԵԺԻՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹՈՒՅԼ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽԱՅՄԱՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՕՉԱՆՅԱՆ և Ռ. Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ

Հետազոտված են $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ համակարգի CaO -ի և MgO -ի բարձր պարունակություն ունեցող ապակիների սինթեզման պրոցեսները: Ուսումնասիրված է կատալիտիկ բյուրեղացման դինամիկան, որը հանգեցնում է մանրահատիկ և սֆերոլիտային կառուցվածք ունեցող նյութի ստացմանը, երբ ներմուծվում է ոչ մեծ քանակությամբ ֆտոր պարունակող համալցված հալեւանյութ: Բացահայտված է խլացած ապակիների ստացման մեխանիզմը:

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE REGIME OF GLASS MAKING ON DEAFENING AND CRYSTALLIZATION OF THE LOW ALKALINE GLASSES WITH HIGH CALCAREOUS-MAGNESIA CONTENTS

R. S. OHANIAN and R. A. AVETIAN

The synthesis of high calcareous-magnesian glasses in $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ system have been investigated. The dynamics of the catalized crystallization, resulting fine granular and spherulite structures on introduction of the small amounts of fluorine-contained combined additions have been studied. The mechanism of the formation of the deafened glasses has been elucidated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н. М. — Основы технологии ситаллов. М., Стройиздат, 1979, с. 144.
2. Петровский Г. Т., Нежилов С. В. — Стеклообразное состояние. Изд. АН СССР, 1963, вып. 1, с. 112.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 296—312 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.745+547.747+547.75

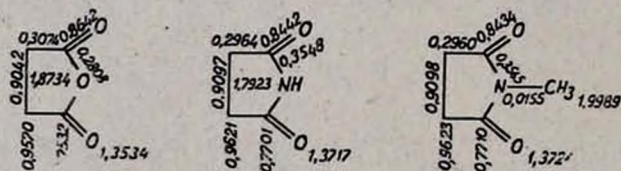
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ИМИДАМ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1986

Реакции имидов насыщенных дикарбоновых кислот с водой, спиртами, аминами и другими нуклеофильными реагентами идут по углеродному атому карбонильной группы, приводя к раскрытию имидного цикла. В отличие от имидов насыщенных дикарбоновых кислот имиды непредельных дикарбоновых кислот содержат активированную двумя карбонильными группами двойную связь, способную присоединять в определенных условиях нуклеофильные реагенты с образованием производных сукцинимидов [1]. Ввиду p - π -сопряжения карбонильных групп с атомами кислорода и азота электрофильная активность карбонильных групп малеинового ангидрида и малеинимида несколько снижена по сравнению с p -хиноном, на углеродных атомах этиленовой связи сосредоточен значительный по величине положительный заряд. Квантово-химические расчеты, осуществленные Гамбарян и Чуркиной, показали, что величины π -связей в малеиновом ангидриде и малеинимиде мало отличаются [2].



$h_{C=O} = 1,2$	$h_{C=O} = 1,2$	$h_{CH_3} = 2$	$h_{C=O} = 1,2$
$k_{C=O} = 2$	$k_{C=O} = 2$	$k_{CH_3} = 0,3$	$k_{C=O} = 2$
$h_{C-\ddot{O}} = 2$	$h_{C-\ddot{N}} = 1$		$h_{C-\ddot{O}} = 2$
$k_{C-\ddot{O}} = 0,9$	$k_{C-\ddot{N}} = 0,9$		$k_{C-\ddot{O}} = 0,9$

В приведенном обзоре сделана попытка обобщения имеющегося в литературе материала по нуклеофильному присоединению кислород-, серу- и фосфорсодержащих нуклеофильных реагентов по двойной связи малеинимида и его производных.