

1. Roy R. — J. Am. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 6, p. 344.
2. Отчет Белорусского технологического института, в сб.: НИР и ОКР химии и хим. технологии, 1981, № 8, с. 13.
3. Мелконян Г. С. — Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горячих пород и продуктов их переработки, Ереван, Аястан, 1977.
4. Авт. свид. 983082 (1982), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М., Панкова Н. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 47.
5. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С. — Бюлл. изобр. 1984, № 45.
6. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М. — Бюлл. изобр. 1986, № 33.
7. Григорьев П. Н. — Растворимое стекло. М., Наука, 1956.
8. Манвелян М. Г. — В сб.: Труды Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, НТИ СХ Арм. ССР, 1964, с. 31.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 82—87 (1989 г.)*

УДК 661.183.1+549.01 (479.25)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

### 1. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. Б. МУРАДЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1987

Изучен процесс синтеза гидросиликатов кальция на основе взаимодействия клиноптилолита Ноемберянского месторождения Арм. ССР и известкового молока в гидротермальных условиях при  $\text{CaO/SiO}_2 = (0,1 \div 3) : 1$ .

Исследовано влияние температуры, продолжительности опыта, дисперсности исходного цеолита, мольного соотношения  $\text{TaO/SiO}_2$  на ход синтеза.

Установлено, что в этих условиях синтезируются тонкодисперсные гидросиликаты кальция с средним размером частиц 3—10 мкм, насыпным весом 0,1—0,22 г/см<sup>3</sup>, удельной поверхностью по БЭТ (Кг)  $S = 80—44,5 \text{ м}^2/\text{г}$  и водопоглощением 77—84,5%.

Рис. 4, табл. 4, библиографических ссылок 11.

Тонкодисперсные гидросиликаты кальция используют в народном хозяйстве в качестве адсорбентов [1], наполнителей [2, 3], изоляционного материала [4], а безводный силикат кальция—волластонит и кальциймагнийевый силикат—диопсид—в бумажной, керамической промышленности, в пластмассах и др. [5].

В работе [6] нами была показана возможность получения гидросиликатов на основе кремнеземсодержащего минерального сырья Армении.

В данной работе приводятся результаты исследования условий синтеза гидросиликатов кальция взаимодействием клиноптилолита Ноем-

берянского месторождения АрмССР и извести Араратского месторождения, полученной, обжигом.

Природные цеолиты Закавказья, имеющие туфогенноосадочное происхождение, представляют собой преимущественно клиноптилолит с довольно высоким содержанием минерала в породе. Хим. состав исходного клиноптилолита, масс. %:  $\text{SiO}_2$ —67,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —13,02;  $\text{CaO}$ —4,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,02;  $\text{R}_2\text{O}$ —1,45; ппп—11,25. Результаты исследований взаимодействия клиноптилолита с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях приведены в работе [7], взаимодействие же с гидроксидом кальция практически не изучено [8].

### Экспериментальная часть

Методика приготовления исходных компонентов следующая: цеолит предварительно измельчали в шаровой мельнице и пропускали через сито 01. Раствор известкового молока имел концентрацию 200 г/л. Опыты проводили в автоклаве, снабженном мешалкой (240 об/мин), емкостью 0,5 и 25 л. Полученная пульпа фильтровалась под вакуумом, осадок высушивался при  $t=105^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Определение свободного оксида кальция в осадке проводилось этилглицератным методом [9].

Для определения оптимальных условий опыта изучено влияние температуры, продолжительности, дисперсности и соотношения исходных компонентов на процесс взаимодействия.

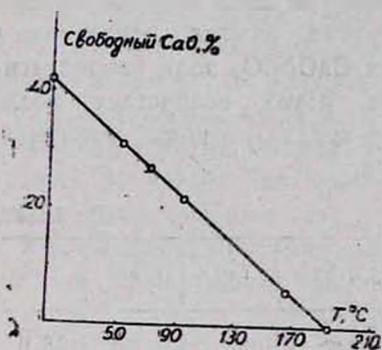


Рис. 1. Зависимость содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в осадке от температуры.

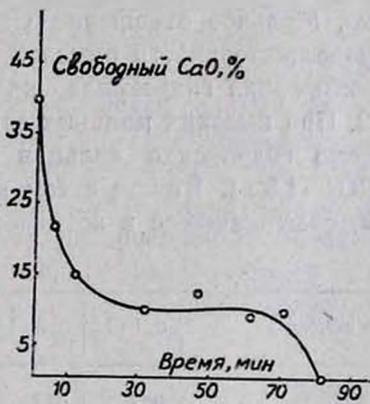


Рис. 2. Зависимость содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в осадке от продолжительности опыта.

**Влияние температуры на ход процесса.** Как следует из экспериментальных данных (рис. 1), при отношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ , продолжительности опыта 2 ч и  $\text{Ж}:\text{T}=10:1$  с увеличением температуры количество свободного (непрореагировавшего) гидроксида кальция уменьшается прямолинейно, и уже при  $190^\circ$  практически весь гидроксид кальция оказывается связанным кремнеземом цеолита.

**Влияние продолжительности опыта на ход реакции.** С увеличением продолжительности опыта (от 5 до 120 мин) уменьшается содер-

жание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в осадке. Зависимость эта не прямолинейна и при  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  и  $t = 220^\circ$  имеет вид, представленный на рис. 2.

*Влияние дисперсности исходного цеолита на процесс синтеза.* Исходный цеолит промывался через сита №№ 063, 032, 01 и 0063. Полученные фракции были использованы для опытов при мольном отношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ , температуре  $220^\circ$ , продолжительности опыта 2 ч и  $\text{Ж} : \text{Т} = 12 : 1$ .

Результаты этих опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что с уменьшением размеров частиц клиноптилолита уменьшается насыпной вес полученного продукта. Однако на скорость связывания гидроксида кальция в течение такого промежутка времени дисперсность цеолита не влияет. Во всех случаях за 2 ч при  $220^\circ$  успевает прореагировать весь гидроксид кальция, что подтверждается отсутствием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в полученных осадках.

Таблица 1

№ сита	Отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2$	Температура, $^\circ\text{C}$	Время, ч	$\text{CaO}_{\text{св}}$ , %	Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$
063	1:1	220	2	нет	0,22
032	1:1	220	2	нет	0,195
01	1:1	220	2	нет	0,107
0063	1:1	220	2	нет	0,1

*Влияние мольного отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной смеси на ход реакции.* Мольное отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  изменялось от 0,1:1 до 3:1 при продолжительности опыта 2 ч, температуре  $220^\circ$ . Данные по степени связывания гидроксида кальция в этих опытах приведены в табл. 2. При высоких мольных отношениях  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  доля непрореагировавшего гидроксида кальция в осадке резко возрастает после  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5 : 1$ . Вместе с тем в раствор переходят ионы алюминия, железа, содержащиеся в исходном цеолите.

Таблица 2

$\text{CaO}/\text{SiO}_2$	0,1:1	0,3:1	0,6:1	0,8:1	1:1	1,5:1	3:1
$\text{CaO}_{\text{св}}$	нет	нет	нет	нет	нет	1,3	18,8
Температура, $^\circ\text{C}$	220	220	220	220	220	220	220
Время, ч	2	2	2	2	2	2	2
Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$	0,28	0,15	0,17	0,13	0,1	0,18	0,36
Влага, %	77,0	78,0	76,0	82,0	83,1	84,5	86,5

На рис. 3 приведены полные изотермы адсорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$ , снятые при  $t = 25^\circ$ ,  $P/P_0 = 0,1$  и рассчитанные из них кривые распределения объема пор по диаметрам для образцов гидросиликатов кальция, полученных при соотношениях  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (1 \div 1,5) : 1$ . Как видно из рисунка, полученные гидросиликаты относятся к макропористым адсорбентам II типа по классификации Киселева [10] (носители поло-

жительных зарядов в виде кислотных центров и обменных катионов). В случае  $C:S=1$  (образец 1) образуется менее однородная структура пор  $d=100-2000 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{эф.}} \approx 250 \text{ \AA}$ ) и  $V_{\text{пор}} \approx 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$ . Образец гидросиликата кальция, полученный при  $C/S=1,5$  (образец 2), характеризуется однородномикропористой структурой —  $d=100-800 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{эф.}} = 500 \text{ \AA}$ ),  $V_{\text{пор}} = 0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ .

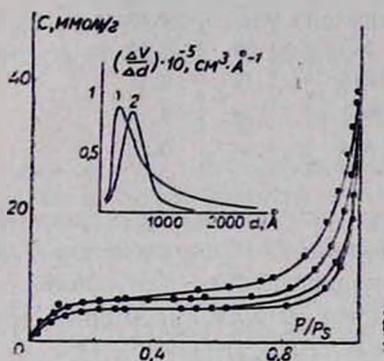


Рис. 3. Полные изотермы адсорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$  и кривые распределения объема пор по диаметрам для гидросиликатов: 1 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$ ; 2 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5:1$ .

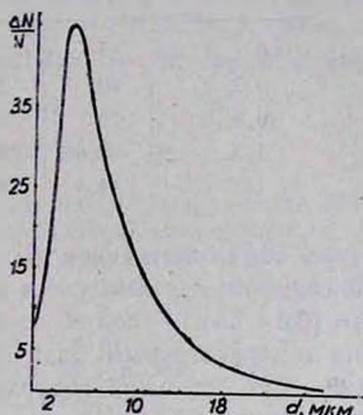


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для гидросиликата с  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$ .

В табл. 4 средний объем пор найден «эксикаторным» способом по поглощению паров бензола до насыщения (образец предварительно высушивался до постоянного веса при  $200^\circ$ ). Для разделения полидисперсной системы на составляющие ее фракции проведен седиментационный анализ по методике, разработанной в ИРЕА [11]. Фракции изучались при времени осаждения 2, 4, 6, 10, 20, 120 мин и 24 ч. Распределение частиц по размерам для гидросиликата  $C/S=1$  дано на рис. 4.

Кривые распределения количества частиц различных фракций осаждения располагаются под общей кривой, представленной на рис. 4. Как следует из рисунка, основная масса частиц имеет размер от 3 до 10 мкм. Эффективный размер частиц — 6 мкм.

Таблица 3.

Химический состав полученных гидротетрагидросиликатов кальция

Отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2$	Химический анализ, %							прочее
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	ппп	
0,1:1	57,86	10,5	11,7	2,1	1,75	0,85	14,08	0,86
0,3:1	47,70	21,35	9,05	2,06	1,65	0,9	13,64	1,65
0,6:1	43,02	31,5	5,73	2,06	1,80	0,8	13,3	1,3
0,8:1	38,91	34,65	6,12	1,02	1,5	0,9	16,1	0,8
1:1	34,77	39,25	5,73	2,04	1,58	0,93	13,98	1,72
1,5:1	29,74	46,65	5,35	1,28	1,18	0,3	13,95	1,55
3:1	20,25	58,1	3,82	0,61	1,86	0,3	14,42	0,8

Текстуриные характеристики гидросиликатов кальция, полученных на основе клиноптилолита

CaO : SiO <sub>2</sub>	Величина уд. поверхности по адсорбции, м <sup>2</sup> /г			Объем пор, с.м <sup>3</sup> /г	Объемный вес г/см <sup>3</sup>
	криптон	метанол	вода		
0,1 : 1	58	—	—	0,53	0,28
0,3 : 1	80	230	555	1,39	0,15
0,6 : 1	79	351	645	1,19	0,17
1 : 1	49,6	303	997	1,04	0,10
1,5 : 1	44,4	152	354	0,64	0,18

Таким образом, установлено, что при взаимодействии клиноптилолита с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях при CaO : SiO<sub>2</sub> = (0,3 ÷ 1,5) : 1 получают тонкодисперсные гидросиликаты кальция с эффективным размером частиц 6 мкм, насыпным весом 0,1—0,22 г/см<sup>3</sup>, удельной поверхностью по БЭТ (Кг) = 80—44,5 м<sup>2</sup>/г и водопоглощением 77—84,5%.

ԿԼԻՆՈՊՏԻԼՈԼԻՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԻ ՓՈՆԱԿԻՅՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈՔՆԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ:

I. ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԿԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՕՊՏԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՄ:

Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Գ. Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների սինթեզի պրոցեսը կլինոպտիլոլիտի (Նոյեմբերյանի հանքավայր) և կրակաթի փոխազդեցությունից հիդրոթեքմալ պայմաններում:

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութի մանրության աստիճանի և CaO/SiO<sub>2</sub> մոլյար հարաբերության ազդեցությունը սինթեզի ընթացքի վրա:

Հաստատված է, որ սինթեզի նշված պայմաններում առաջանում են կալցիումի հիդրոսիլիկատներ CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,1 ÷ 1 հարաբերությամբ, որոնց մասնիկների միջին մեծությունը կազմում է 3—10 միկրոն, տեսակարար մակերեսը ըստ ԲէՏ-ի (Kг) 80—44, 1 մ<sup>2</sup>/գ, ջրապարունակությունը 77—84% թավալային կշիռը 0,1—0,22 գ/սմ<sup>3</sup>:

## A STUDY OF INTERACTION OF CLINOPTILOLLITE WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

### I. DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR CALCIUM HYDROSILICATES SYNTHESIS

A. B. MOURADIAN, O. V. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN  
and G. O. GRIGORIAN

A process of calcium hydrosilicates synthesis by interaction of clinoptilolite of Noyemberian deposit in Armenian SSR with milk lime

under hydrothermal conditions at  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (0,1 + 3) : 1$  ratio has been studied.

The influence of temperature duration of the experiment, dispersity of the starting zeolite, as well as molar ratio of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  on the process has been studied.

It has been established that under those conditions the fine dispersed calcium hydrosilicate with the size of particles 3—10  $m$ , volume weight 0,1—0,22  $g/cm^3$ , characteristic surface  $S = 80—44 m^2/g$  and water sorption 77—84,5% is formed.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Кириянов Н. А.* — Сорбция ионных и молекулярных продуктов метаболизма из биологических жидкостей силикатными сорбентами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, М., МХТИ им. Менделеева, 1983, с. 65.
2. [Обзор фирмы „Клайн“ по наполнителям] — Amer. Paint of Coat. J., 1977, v. 62 № 7, p. 12.
3. *Forger Gary* — Plast World, 1980, v. 38, № 8, p. 61.
4. *Kahol V.* — Chem. Age of India, 1975, v. 26, № 4, p. 285.
5. *Волластонит* — Под ред. В. П. Петрова, М., Наука, 1982.
6. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
7. *Гогошвили В. Г., Хундадзе А. Г., Амирханова Н. Г.* — Клинноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клинноптилолита, Тбилиси, 2—4 ноября, 1975, с. 75.
8. За явка Японии № 53—106400, 15J1 (COI в 33/24) 1978/Вада Такзакп, Адзума-Томисабуро—РЖХ, 1979, 17М222П.
9. *Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* — Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
10. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 40.
11. *Оглоблина И. П., Макеев В. Я., Сакадынский К. И., Бараник И. Д.* — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М., Наука, 1978, с. 159.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 87—92 (1989 г.)*

УДК 542.61

### ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —АЦЕТОН—ГЕКСАН

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко  
Пятигорский фармацевтический институт

Поступило 12 IV 1988

Установлено влияние величины pH водного раствора электролита на химический состав равновесных фаз трехфазной экстракционной системы (ТЭС) 2,4 М водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —ацетон—гексан. Изучено распределение органических веществ—1-нафтола, 2-нафтола, фенола, резорцина, пирогаллола, 8-оксихинолина и 2,5-динитрофенола—между тремя жидкими фазами.