

FORMATION OF ANHYDROUS FERRIC CHLORIDE UNDER THE ACTION OF THE MIXTURE OF NATURAL GAS AND CHLORINE ON IRON SLAGS

A. H. MANTASHIAN, V. H. MARTIROSSIAN and A. V. ZAPROSSIAN

The influence of chain gas phase reaction of natural gas with chlorine on iron slags (from metallurgy) has been studied.

It has been found that in 673—1273 K temperature range from 1:4 to 1:10 natural gas-chlorine ratio the process proceeds resulting in the formation of ferric chloride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная переработка полиметаллического сырья/Под ред. Б. И. Лебедева, М., Металлургия, 1965, с. 258.
2. Авт. свид. 221937 (1965), СССР/Мечев В. В., Ванюков А. В., Никифоров М. С., Винниковский С. М. — Бюлл. изобр. 1968, № 22.
3. Авт. свид. 260889 (1968), СССР/Окунов А. И., Галимов М. Д., Кошкароев В. Я., Чуркин В. И., Вахтин В. Г. — Бюлл. изобр. 1970, № 4.
4. Бровкин В. Г. — Переработка жидких конверторных шлаков. М., Металлургия, 1978, с. 25.
5. Авт. свид. 1002378 (1983), СССР/Вертман А. А., Добролюбов В. В., Новиков А. А., Цуриков В. Ф., Васильев Б. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 9.
6. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзаян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
7. Манташян А. А., Нишазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 523.
8. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардересян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
9. Авт. свид. 1275000 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардересян Г. Ц., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. 1986, № 45.
10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. — Термодинамические свойства 65 элементов и их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., Металлургия, 1965, 100 с.
11. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Московского химико-технологического института, вып. 14, М., 1961, 164 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 356—363 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 622.362.5;553.625(479.25)

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИАТОМИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЕНИИ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН, А. Г. МАНУКЯН,
А. Г. МИКАЕЛЯН, Т. А. АВАКЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1988

Проведены химический и минералогический анализы природных диатомитов месторождений Цовинар, Джрагзор, Арзни, Амулсар, Воротан. Исследованы их сорбционно-структурные и другие физико-химические характеристики. Выявлены поры,

характерные для панцирей диатомей. Обоснована необходимость модифицирования исходных диатомитов для использования в качестве адсорбентов.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 7.

В Армении известно более 20 диатомитовых месторождений, запасы многих из них практически неисчерпаемы [1]. Однако работы по всестороннему изучению и применению этих диатомитов в народном хозяйстве пока недостаточны. До настоящего времени внимание исследователей в основном было обращено к диатомитам с низким содержанием примесных минералов, вследствие чего в народном хозяйстве пока используется только высококачественное сырье [2]. Однако запасы таких диатомитов ограничены. В отличие от этого, месторождения со сравнительно высоким содержанием примесных минералов значительно крупнее [1, 3]. Поэтому актуальной задачей является более подробное изучение диатомитов представительных месторождений (как это сделано авторами работы [4] относительно диатомитов Джрадзорского месторождения) и на основе этого выяснение возможности и необходимости их модифицирования с изысканием новых областей применения полученных продуктов.

Очевидно, что методы и условия модифицирования диатомитовых пород различных месторождений, которые отличаются набором и содержанием примесных минералов, будут различными, т. е. на условия активации будут влиять как химические и фазовые составы, так и текстурные характеристики исходных диатомитов. Поэтому для научно обоснованного подбора оптимальных параметров процесса модифицирования необходимо комплексное изучение физико-химических свойств исходных диатомитов.

Объектами исследования являлись диатомиты месторождений Цовинар, Джрадзор, Арзни, Амулсар, Воротан.

Химический состав диатомитов различных месторождений варьирует в широких пределах. Особенно сильно меняется содержание кремнезема и полуторных оксидов (табл. 1), являющееся одним из основных показателей качества диатомитов.

Сложный химический состав диатомитов связан с тем, что наряду с аморфным кремнеземом, в основном представленным в виде панцирей диатомей, присутствуют другие минералы. Панцири, размер которых колеблется в интервале от 0,003 до 0,1 мм, имеют разнообразную форму: панцири диатомей Воротанского, Амулсарского и Арзнийского месторождений дискообразны, а для Цовинарского и Джрадзорского характерны удлиненные, ланцетообразные формы панцирей.

Основным порообразующим компонентом диатомитов, из которого сложены панцири диатомей, является рентгеноаморфная разновидность опала с показателем преломления от 1,445 до 1,440, проявляющаяся в виде гало на рентгенограммах при $3,5 \div 4,5 \text{ \AA}$ и своими основными характерными частотами наблюдающаяся во всех ИК спектрах поглощения ($1098, 802, 468 \text{ см}^{-1}$). Наряду с органоминеральным кремнеземом в образцах всех месторождений наблюдается наличие кварца, что проявляется в виде отдельных кристаллов небольшого

количества (2—5%) и фиксируется на рентгенограммах рефлексами при 3,34; 4,26; 1,82 Å.

Диатомит Цовинарского месторождения—наиболее чистая разновидность из изученных диатомитов (табл. 1), под оптическим микроскопом идентифицируется как аморфное вещество. Дифрактограммы также характерны для аморфного вещества. Незначительное количество оксидов железа и алюминия (табл. 1), по всей вероятности, входит в состав глинистой составляющей диатомитовой породы. Не исключается также, что некоторое количество этих ионов, а также щелочных и щелочно-земельных металлов сорбированы на поверхности аморфного кремнезема.

На дифрактограммах диатомитов месторождений Джрадзор, Арзни, Амулсар, Воротан появляются рефлексы при 14,2—15,0 Å, интенсивность которых возрастает с ростом количества полуторных оксидов в диатомитах. При обработке образцов глицерином это межплоскостное расстояние увеличивается на $2,0 \div 2,3$ Å, что свидетельствует о наличии в диатомитах минералов группы монтморилонита. Монтморилонит на дифрактограммах проявляется также рефлексами при 4,48; 2,58; 1,505 Å.

В указанных диатомитах наличие монтморилонита подтверждается также проявлением характерных полос поглощения в ИК спектрах при 3620—3600, 1050—1040, 525 см^{-1} . В образцах всех месторождений, кроме Цовинарского, наблюдается наличие незначительного количества каолинита, что на дифрактограммах фиксируется слабо выраженными рефлексами 7,2 и 3,76 Å. Присутствие гидрослюда отражается рефлексами 10 и 5 Å. В диатомитах присутствуют также полевые шпаты (4,04; 3,89; 3,21 Å). В диатомите Арзнийского месторождения наблюдается присутствие бёмита (6,12; 3,2 и 3,25 Å). Интересно отметить, что в диатомитах всех месторождений, кроме Цовинарского, фиксируется незначительное количество α -кристобалита (4,1; 3,5; 3,17 и 2,48 Å), свидетельствующее о частичной раскристаллизации опала.

Таблица 1

Химический состав исходных диатомитов различных месторождений

Месторождение	SiO ₂		R ₂ O ₃		CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	ппп
	общ.	аморф.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃						
Цовинар	88,26	81,0	0,49	1,26	0,58	0,42	0,11	0,11	1,82	8,6
Джрадзор	86,4	75,66	1,16	4,32	1,86	0,99	0,19	0,17	1,07	5,24
Арзни	72,0	34,49	5,4	8,0	1,39	1,49	0,35	0,45	1,0	9,2
Амулсар	64,29	35,72	3,18	17,12	1,52	1,26	0,3	0,5	0,48	11,8
Воротан	62,21	37,71	9,48	10,56	3,7	1,51	0,34	0,65	0,51	11,7

Из-за полиминеральности и непропорциональности содержания различных минералов невозможно проследить за зависимостью между химическим составом диатомитов и рН водной вытяжки, который для всех диатомитов близок к нейтральному (табл. 2). Однако наблю-

дается корреляция с другими физическими параметрами. Так, например, удельный вес диатомитов увеличивается с ростом содержания полуторных оксидов.

В соответствии с этим пористость уменьшается от 91,3 до 84,1%. Согласно работе [5], существует обратная связь между объемным весом диатомита и количеством цельных панцирей диатомей. Согласно подсчету, в ряду диатомитов месторождений Цовинар-Джрадзор-Арзни-Амулсар-Воротан количество цельных панцирей в единице массы уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые свойства диатомитов различных месторождений

Наименование месторождения	рН водной вытяжки	Объемный вес, г/см ³	Удельный вес, г/см ³	Пористость, %	Содержание цельных панцирей, млн шт./г
Цовинар	6,5	0,14	1,62	91,4	60—70
Джрадзор	7,2	0,167	1,70	89,8	50
Арзни	6,8	0,28	1,98	85,9	10
Амулсар	7,0	0,31	2,06	85,0	8—10
Воротан	7,6	0,35	2,18	84,1	7—9

Можно было ожидать, что диатомиты будут обладать хорошими фильтрационными характеристиками, учитывая их высокую пористость. Однако по фильтрационной способности они уступают фильтровальному порошку «Специаль-2» (ЧССР), используемому в процессе химической очистки одежды. Скорость фильтрации уайт-спирита, перхлорэтилена через слой «Специаль-2» в 2—5 раз выше, чем через слой исходных диатомитов.

Для оценки сорбционных свойств диатомитов были определены удельные поверхности по БЭТ [6] методом низкотемпературной адсорбции азота. Были сняты также изотермы по парам воды и бензола. На основе этих изотерм рассчитаны параметры пористой структуры исходных диатомитов.

Таблица 3

Адсорбционно-структурные характеристики диатомитов различных месторождений

Месторождение	$S_{уд.}$ по азоту, м ² /г	$S_{уд.}$ по бензолу, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г при $P/P_s = 0,95$		Средний радиус пор, Å
			по воде	по бензолу	
Цовинар	19	17,5	0,121	0,078	89
Джрадзор	27	26,1	0,122	0,085	65
Арзни	110	107,6	0,235	0,156	29
Амулсар	66	61,9	0,169	0,112	36
Воротан	60	58,1	0,152	0,082	28

Как видно из данных табл. 3, удельные поверхности исходных диатомитов невысокие. Исключение составляет лишь диатомит Арзнийского месторождения. Проследить какую-либо закономерность между химическим, минералогическим составом и удельной поверхностью невозможно, поскольку на величину удельной поверхности влияет множество факторов, связанных с генезисом диатомитов, условиями отложения диатомитовых панцирей, возрастом диатомитовых пород и т. д.

Однако можно заметить, что диатомиты Цовинарского и Джраджорского месторождений, которые отличаются низким содержанием полуторных оксидов и сравнительно высокой концентрацией цельных панцирей (табл. 2) имеют более низкую удельную поверхность.

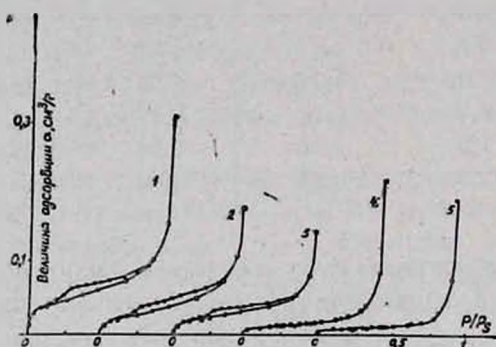


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола на исходных диатомитах месторождений: 1 — Арзни, 2 — Амулсар, 3 — Ворстан, 4 — Джраджор, 5 — Цовинар.

Изотермы адсорбции бензола на диатомитах Цовинарского и Джраджорского месторождений по форме одинаковы и не имеют гистерезиса (рис. 1). Изотермы имеют широкий прямолинейный участок в интервале относительных давлений от 0,2 до 0,7 с небольшим уклоном по отношению к оси давлений. При высоких относительных давлениях наблюдается резкое увеличение адсорбции, свидетельствующее о наличии развитой макропористой структуры, что характерно также для диатомитов остальных месторождений. Изотермы адсорбции бензола на диатомитах Арзнийского и Ворганского месторождений имеют гистерезис в интервале относительных давлений от 0,20 до 1,0, свидетельствующий о том, что в этих образцах имеются бутылообразные поры или поры, открытые с двух концов. Резкий изгиб на десорбционных ветвях при $P/P_s = 0,2 \div 0,3$ свидетельствует о наличии в этих образцах пор в значительном количестве с определенным радиусом, расчет которого по уравнению Кельвина дает значение $r \approx 14 \text{ \AA}$. Однако, учитывая ограничения применимости уравнения для пор с радиусом менее $20 \text{ \AA}$ [6, 7], действительное значение размера пор в исходных диатомитах будет несколько отличаться от расчетного.

Изотермы адсорбции воды на диатомитах всех месторождений, кроме Цовинарского, имеют гистерезис, характерный для набухающих сорбентов (рис. 2). Адсорбционные и десорбционные ветви не

совпадают во всем интервале относительных давлений (P/P_s от 0 до 1). Гистерезис на изотерме адсорбции диатомита Цовинарского месторождения начинается с $P/P_s = 0,20$ и обусловлен лишь капиллярно-конденсационными явлениями. Ширина гистерезиса диатомитов остальных месторождений в начальной части изотерм до $P/P_s = 0,2$ симбатно изменяется с изменением содержания полуторных оксидов. Исключение в этом ряду составляет диатомит Джрадорского месторождения, гистерезис которого по ширине в начальной области изотермы превосходит диатомиты остальных месторождений.

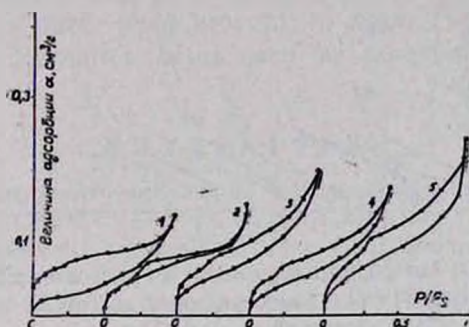


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на исходных диатомитах месторождений: 1 — Джрадор, 2 — Цовинар, 3 — Амулсар, 4 — Воротан, 5 — Арзни.

По-видимому, глинистая составляющая в диатомите Джрадорского месторождения представлена в основном монтмориллонитом или вермикулитом, т. е. слоистыми глинистыми минералами и с расширяющейся структурной ячейкой, в то время как в диатомитах остальных месторождений в основном глинистые минералы имеют жесткую структуру. На десорбционных ветвях изотерм сорбции паров воды диатомитов всех исследованных месторождений имеется излом в области относительных давлений 0,2—0,3, что соответствует порам с радиусом 7—8 Å, рассчитанным по методу Кельвина.

Диатомиты Арзнийского, Амулсарского и Воротанского месторождений имеют развитую мезопористую структуру, которая почти отсутствует в диатомитах Цовинарского и Джрадорского месторождений, о чем свидетельствует пологий вид десорбционной ветви последних в интервале относительных давлений от 0,3 до 0,8. На десорбционных ветвях изотерм адсорбции паров воды на образцах после щелочной обработки отсутствует резкий спад при $P/P_s = 0,2—0,3$, т. е. в образцах отсутствуют поры с радиусом 7—8 Å, в то время как при кислотной обработке они сохраняются. При кислотной обработке частично разрушается глинистая составляющая диатомита и не затрагиваются целые, раздробленные панцыри и хемогенный кремнезем.

При щелочной обработке, напротив, полностью растворяется аморфный кремнезем, а сопутствующие минералы почти не претерпевают каких-либо изменений [3]. Присутствие таких пор в диатомите Цовинарского месторождения, сложенном почти полностью из цельных панцырей диатомей с отсутствием вторичного осажденного

кремнезема, позволяет с большей уверенностью утверждать о принадлежности пор с радиусом 7—8 Å органогенному кремнезему.

Интересно отметить, что при щелочной обработке диатомитов Цовинарского и Джрадзорского месторождений в продуктах появляются мезопоры, которые отсутствуют как в исходных, так и в кислотообработанных образцах. О наличии мезопор свидетельствует подъем десорбционной ветви изотерм адсорбции воды на указанных образцах в интервале относительных давлений от 0,2 до 0,8 (рис. 3).

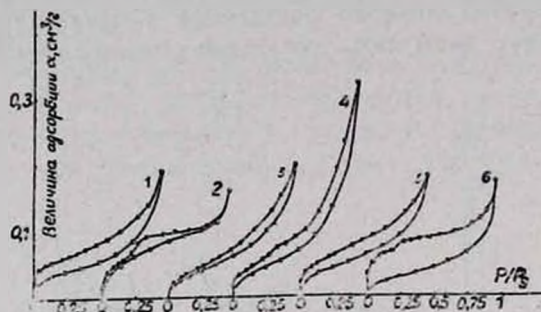


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на диатомитах месторождений Цовинар (1, 2), Воротан (3, 4) и Джрадзор (5, 6) после щелочной (1, 3, 5) и кислотной (2, 4, 6) обработки.

Сказать что-либо определенное о причине появления мезопор после щелочной обработки пока не представляется возможным. Не исключено, что глинистые минералы в щелочной среде диспергируются и между вновь образованными контактирующими частицами образуются поры, по размерам соответствующие мезопорам. Не исключено также, что мезопоры образуются после выщелачивания панцеры диатомей.

Таким образом, из проведенного исследования следует, что адсорбционная способность исходных диатомитов низкая и без предварительной обработки можно использовать в сорбционных процессах лишь диатомит Арзнийского месторождения. Однако его фильтрационная способность, как и исходных диатомитов остальных месторождений, низкая, поэтому для успешного использования диатомитов необходимо их модифицирование с целью улучшения их сорбционных и фильтрационных свойств.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏՆԵՐԻ ԱԿՍՈՐԲՑԻՈՆ- ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԲՆՈՒՔԱԳՐԵՐԻ ՌԵՍՈՐՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵԲՅԱՆ, Է. Ք. ԱՆԱԿՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ,
Ա. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Թ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Կատարված է Հայաստանի տարբեր հանքավայրերի բնական դիատոմիտների քիմիական, հանքաբանական անալիզը: Ուսումնասիրված է նրանց ադսորբցիոն-կառուցվածքային և այլ ֆիզիկո-քիմիական բնութագրերը: Հայտնաբերված են դիատոմիտների զրահներին բնորոշ ծակոտիները:

Հիմնավորված է դիատոմիտների մոդիֆիկացման անհրաժեշտությունը՝ նրանց որպես ադսորբենտներ կիրառելու համար:

STUDY OF ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DIATOMITE DEPOSITES OF ARMENIA

G. G. MARTIROSSIAN, E. B. HOVSEPIAN, E. Ch. ANAKCHIAN, A. G. MANUKIAN,
A. G. MIKAELIAN, T. A. AVAKIAN and N. O. ZULUMIAN

Chemical and mineralogical analysis of natural diatomites of Armenian deposits have been carried out. Their sorption-structural and other physico-chemical characteristics have been studied. Pores typical for diatom's armours have been brought to light. The modification necessity of starting diatomites being used as adsorbents has been substantiated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян Т. А. — Диатомиты Сисианского месторождения АрмССР, Ереван, АН АрмССР, 1974.
2. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве/Под ред. Петрова В. П., М., Недра, 1976.
3. Кремнистые породы СССР/Под ред. Дистанова У. Г., Казань, Татарское книжное изд., 1976.
4. Попов М. Т., Арутюнян Л. И., Гамбарян С. Г., Абовян С. Б., Бабалян С. Г. — Материалы VII Республиканского совещания по неорганической химии. Ереван, 1982, с. 57.
5. Рыжков Е. И., Горецкий Ю. К. — Происхождение и классификация кремневых опаловых пород. Диатомиты и трепелы. Росхимиздат, 1945.
6. Грег С., Синг К. — Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970.
7. Чмутов К. В. — Колл. ж., 1948, т. 10, № 1, с. 47.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 363—367 (1989 г.)

УДК 620.193.41

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И ХРОМИСТОЙ СТАЛИ В РАЗБАВЛЕННОМ СИЛИКАТНОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

На основании изучения ряда коррозионно-электрохимических характеристик хромистой стали и её компонентов—железа и хрома в разбавленном силикатном щелочном растворе сделан вывод, что при потенциалах, положительнее потенциала перепассивации хрома, на стали образуются пассивирующие слои шпильной структуры, обладающие высокими защитными свойствами.

Рис. 3, библи. ссылок 12.

В настоящей работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение хромистой стали 08X17T и её основных составляю-