In this paper the simplified variant of model liquid solution obeying Raul's law has been discussed. As an example of such system NaCl—KCl system at high temperatures (above 1200 K) could serve. The experimental data for saturated vapour pressure have been described by $\lg P = -A/T + B(Pa)$ equation. Dimerization constants have been taken from literature. Calculation of complex constants at various temperatures allow to estimate thermodynamical values of ΔH_T^0, ΔS_T^0, ΔG_T^0.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McPhail D. S., Hocking M. G., Jeffes J. H. E.* — Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Processes., 1984. v. 59, p. 261.
2. *Binnewies M., Schäfer H.* — Z. anorg. allg. Chem., 1973, B. 395, S. 77.
3. *Бурылев Б. П.* — Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. Краснодар, 1976, 100 с.
4. *Itoh M., Sasamoto T., Satoa T.* — Bull. chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, № 11, p. 3391.
5. *Thulin L. U., Waerner O., Ostvold T.* — Acta Chem. Scand., 1976, v. A30, p. 731.
6. *Бурылев Б. П., Миронов В. Л.* — Рукопись депонирована в ВИНИТИ 5 марта 1974, № 506-74 Деп.
7. *Austin R., Matsushima T., Scheider A.* — Z. anorg. allgem. Chem., 1970, Bd. 373, № 2, s. 133.
8. *Ярым-Агаев Н. Л.* — Ионные расплавы. Киев, Вып. 1, 1974, с. 42.
9. *Бурылев Б. П.* — Изв. СКНЦ ВШ, естеств. науки, 1985, № 1, с. 52.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 160—165 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.36:546.41—31

О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЕВОШПАТОВОГО МАТЕРИАЛА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. К. КОСТАНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. Н. АЗНАУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1989

Изучены продукты гидротермального взаимодействия полевошпатового материала (ГОСТ 7030-75) с $Ca(OH)_2$ при 220° в течение двух часов. Обнаружено, что при молярном соотношении CaO/SiO_2 0,5 в продуктах взаимодействия присутствует калиевый натролит, а при соотношении CaO/SiO_2, близком к 1, образуется гидросиликат кальция—тоберморит 11 Å. Установлены количество щелочных компонентов, переходящих в раствор при выщелачивании продуктов, и характер выщелачивания в зависимости от соотношения CaO/SiO_2.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 5.

Изучение гидротермального взаимодействия кремнеземсодержащего минерального сырья АрмССР с гидроксидом кальция показало [1, 2], что при этом образуется смесь различных гидросиликатов кальция с малой объемной массой. Указывалось [2], что при исполь-

зовании релитодацитового туфа, богатого K_2O, гидросиликаты представлены тоберморитом 11 Å, гиллебрандитом и ксонотлитом, а полученная смесь была рекомендована в качестве медленно растворимого калий-кальциевого удобрения, т. к. оксиды щелочных металлов относительно легко выщелачиваются водой из смеси.

Настоящая работа посвящена изучению продуктов взаимодействия полевошпатового материала (ГОСТ 7030-75) с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях, а также исследованию процесса выщелачивания щелочного компонента из продуктов синтеза.

Полевошпатовый материал представлен в основном следующими минералами: полевой шпат 85—90%, кварц 10—15%. Встречаются также редкие зерна амфибола, граната, пироксена, пиррита и др.

Гидротермальное взаимодействие вели в автоклаве емкостью 25 *л* с электрическим подогревом и мешалкой (4 об/сек). Полевошпатовая порода предварительно измельчалась в шаровой мельнице. Измельченный материал имел следующий гранулометрический состав:

Номер сита	0,1	008	0063	005
Содержание материала во фракции, %	1	92	4	3

В автоклав загружались измельченная порода и известковое молоко концентрации 220—240 *г/л* CaO и добавлялась вода до соотношения Ж : Т = 10 : 1. Взаимодействие проводили при различном молярном соотношении вводимого CaO к SiO_2 в полевошпатовом материале при 220° в течение 2 *ч*. Предварительными опытами было установлено, что в этих условиях происходит полное связывание оксида кальция, что контролировалось определением в продуктах взаимодействия свободного оксида кальция этиленглицератным методом [3]. Пульпу после автоклавной обработки фильтровали на нутч-фильтре под вакуумом, твердую фазу высушивали при 105° и анализировали.

Таблица

Химический состав полевошпатового материала и продуктов его взаимодействия с $Ca(OH)_2$ при 220° и времени взаимодействия 2 *ч*

№№ п/п	Анализ твердой фазы, масс. %							Молян. CaO/SiO_2	Анализ фильтратов, *г/л*			Насыпная масса, *г/см³*
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	п. п. п.		CaO	Na_2O	K_2O	
1*	71,4	15,2	0,4	2,6	3,1	6,8	0,15	0,045	—	—	—	1,03
2	59,4	12,8	2,3	13,3	1,3	3,9	8,4	0,26	0,01	0,35	0,35	0,22
3	49,9	11,4	2,1	21,0	1,1	3,45	10,0	0,46	0,01	0,37	0,47	0,17
4	43,0	9,7	0,3	29,4	0,95	2,6	12,7	0,76	0,02	1,1	0,93	0,11
5	35,6	8,4	2,9	35,1	0,6	2,2	14,0	1,05	0,06	1,21	1,4	0,13

* Химический состав полевошпатового материала.

Результаты опытов приведены в таблице, из которой видно, что увеличение молярного соотношения CaO/SiO_2 от 0,26 до 1,05 приводит

к увеличению выхода оксида щелочного металла в фильтрат примерно в 4 раза, а насыпная масса продуктов взаимодействия уменьшается от 0,22 до 0,11—0,13 *г/см*³.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза показывает, что при малых соотношениях CaO/SiO_2 (0,26 : 1 и 0,46 : 1), несмотря на отсутствие свободного CaO, в продутах синтеза не обнаруживаются характерные линии гидросиликатов кальция. Рентгенограммы сняты на установке „ДРОН-3" (излучение CuK_α, фильтр Ni, режим трубки 30 *kv*, 20 *μV*). На рентгенограммах (рис. 1, кр. 1, 2) сохранены характерные линии исходного кварца (*d/n* = 3,34; 2,46; 2,28; 2,13; 1,68; 1,54; 1,18 Å), в то время как характерные линии полевого шпата исчезают. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о большей реакционной способности полевого шпата по отношению к $Ca(OH)_2$, чем кварца в условиях эксперимента. Гидросиликаты идентифицировать не удалось, хотя ряд линий (*d/n* = 11,63; 5,44; 3,08; 2,98; 2,79; 2,09; 1,85 Å) близок к линиям тоберморита 11 Å.

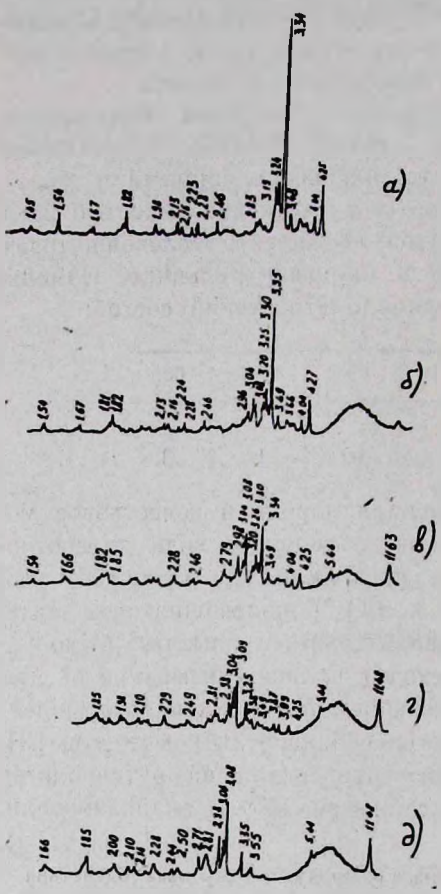

Рис. 1. Рентгенограммы: а — полевошпатового материала; б. в, г, д — продуктов при CaO/SiO_2, равном 0,26; 0,46; 0,73; 1,05, соответственно.

При соотношении CaO/SiO_2 = = 0,73 (кр. 3) характерные линии кварца почти полностью исчезают, и наряду с линиями, присущими тоберморите 11 Å, обнаруживаются некоторые характерные линии ксонотлита (*d/n* = 3,99; 3,25; 3,09; 1,98 Å). На рентгенограмме продукта, синтезированного при мольном соотношении CaO/SiO_2 = 1,05, почти все характерные линии можно отнести к тоберморите 11 Å.

В литературе [4] имеются указания на то, что в условиях гидротермального синтеза на основе ортоклаза и $Ca(OH)_2$ возможно образование калиевого анальцима по уравнению:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2Ca(OH)_2 + 3H_2O \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 2(CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O)$$

или же калиевого натролита—$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. В наших образцах рентгенографически не обнаруживаются характерные линии калиевого анальцима, однако присутствуют линии, характерные для калиевого натролита (*d/n* = 4,27; 3,29; 2,97; 2,16; 1,85 Å), которые исчезают с увеличением в образцах соотношения CaO/SiO_2. Это

можно объяснить, вероятно, тем, что при соотношениях CaO/SiO_2, близких к 1, почти весь SiO_2 связывается в низкоосновные гидросиликаты. Таким образом, в указанных условиях при соотношениях CaO/SiO_2, близких к 1, синтезируется гидросиликат кальция—тоберморит 11 Å, а при соотношениях $CaO/SiO_2 < 0,5$ в продуктах взаимодействия присутствует калиевый натролит.

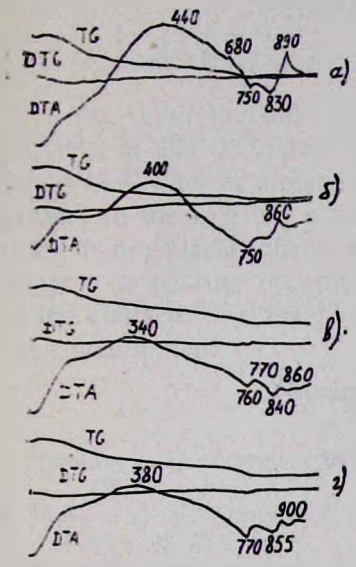

Рис. 2. Дериватограммы продуктов при CaO/SiO_2, равном: а — 0,26; б — 0 46; в — 0,73; г — 1,05.

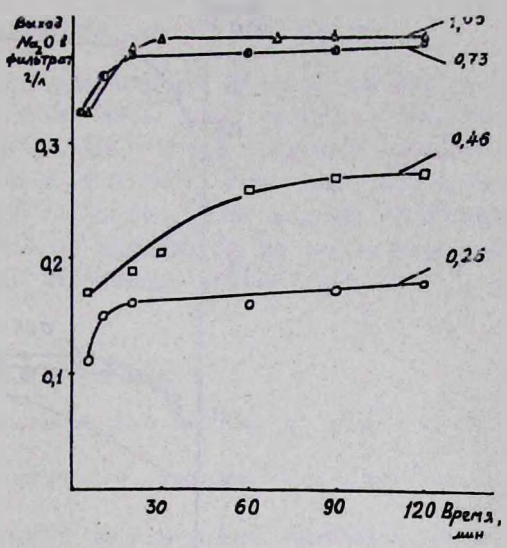

Рис. 3. Выход Na_2O в фильтрат при выщелачивании продуктов.

На дериватограммах образцов (рис. 2) отмечается растянутый экзоэффект в температурном интервале 340—440°, характерный для процессов кристаллизации щелочных алюмосиликатных новообразований. Дериватограммы снимались в режиме: чувствительность ДТА—100 μV, скорость нагрева 10 град./мин. Эндоэффект при 750—770° относится к дегидратации гидросиликатов кальция, дальнейшая кристаллизация которых в волластонит происходит при 860—900°. Несколько более высокая температура кристаллизации объясняется наличием в образцах ощутимого количества алюминия (от 8,4—12,8%), который, как известно [5], входя в структуру гидросиликатов, повышает температуру их кристаллизации. Кроме того, при соотношении CaO/SiO_2, равном 1,05, повышенная температура кристаллизации возможна также вследствие частичного присутствия в образцах более высокоосновных гидросиликатов. Наличие эндоэффектов при 830—855°, по нашему мнению, можно отнести к кристаллизации волластонита из ксонотлита.

Как отмечалось в работе [2], из гидросиликатов, полученных на основе дацитового туфа, оксиды щелочных металлов относительно легко выщелачиваются водой. Нами изучалось выщелачивание щелочного компонента водой из синтезированных продуктов на основе по-

левошпатового материала. Высушенный при 105° продукт смешивали с водой в соотношении 1 : 10 и перемешивали в термостатированной при 25° колбе. Периодически отбирали пробы пульпы, фильтровали и в фильтрате определяли содержание K_2O и Na_2O. Данные опытов по выщелачиванию представлены на рис. 3 и 4. Выход щелочного компонента увеличивается с возрастанием соотношения CaO/SiO_2.

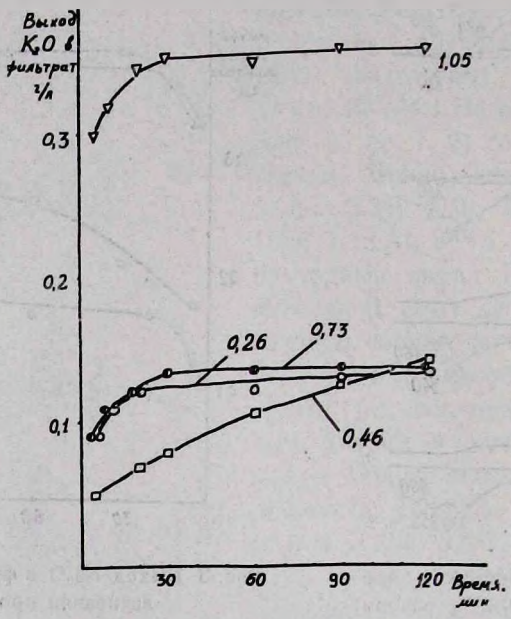

Рис. 4. Выход K_2O в фильтрат при выщелачивании продуктов.

Основное количество щелочи переходит в раствор в начальный период выщелачивания, однако при малых соотношениях CaO/SiO_2 выход в раствор происходит более плавно, чем при соотношении, близком к 1. Поэтому в тех случаях, когда такие породы перерабатываются с целью получения медленнорастворимых калийных удобрений, гидротермальную обработку породы целесообразно проводить при молярном соотношении CaO/SiO_2 не более 0,5 с целью, во-первых, сохранить высокое содержание K_2O в продукте в процессе гидротермальной обработки, и, во-вторых, обеспечить растянутый переход K_2O в раствор.

ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԴԱՇՏԱՅԻՆ ՇՊԱՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ն. ԱԶՆԱՈՒՐՅԱՆ

Կատարված է դաշտային շպատի (ГОСТ 7030-75) *և* $Ca(OH)_2$*-ի հիդրոթերմալ փոխազդեցության (220°, 2 ժամ) վերջանյութերի ուսումնասիրությունը։*

Գտնված է, որ CaO/SiO_2*-ի 0,5 մոլյար հարաբերության դեպքում վերջանյութում առաջանում է կալիումական նատրոլիտ, իսկ երբ* $CaO/SiO_2=1$*-ի, առաջանում է կալցիումի հիդրոսիլիկատ՝ տոբերմորիտ 11* Å.

Որոշված է հիմնային այն կոմպոնենտների քանակությունը, որոնք անցել են լուծույթ վերջանյութերի արտալուծման ժամանակ, ինչպես նաև արտալուծման բնութագիրը կախված CaO/SiO_2 *հարաբերությունից։*

ABOUT INTERACTION PRODUCTS OF FELDSPAR MATERIAL WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

A. K. KOSTANIAN, G. H. GRIGORIAN and A. N. AZNAURIAN

The hydrothermal interaction products of feldspar material with $Ca(OH)_2$ at 220°C in two hours time have been studied. It has been found that when a molar ratio of CaO/SiO_2 is 0,5 potassium natrolite is present in the reaction products, as to CaO/SiO_2 molar ratio near I, calcium hydrosilicate-tobermorite 11 Å is formed. The amount of alkaline compounds passing into the solution on leaching of the products as well as the character of leaching itself depending on CaO/SiO_2 ratio have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
2. *Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 220.
3. *Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* — Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973 с. 80.
4. *Боженов П. И.* — Технология автоклавных материалов. Л., Стройиздат, 1978, с. 76.
5. *Куатбаев К. К., Близнюк В. И.* — Синтез и свойства модифицированного тоберморита. Тезисы докладов Всесоюзн. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980, с. 72.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 165—170 (1990 г.)

УДК 542.934:661.842.532

ИЗУЧЕНИЕ ЗАМЕДЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИИ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ β-МОДИФИКАЦИИ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Б. Е. КРИСТОСТУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 II 1989

Изучен процесс гидратации β-полугидрата при добавке карбоновых кислот (уксусной, щавелевой, малеиновой, яблочной, лимонной).

Установлено, что с увеличением числа карбоксильных групп в карбоновых кислотах уменьшается скорость гидратации полугидрата. Положительный эффект получен также при применении гидроксида кальция. Установлено увеличение прочности гранул при использовании вышеуказанных добавок в процессе грануляции фосфогипса.

Табл. 2, библ. ссылок 4.