

Որոշված է հիմնային այն կոմպոնենտների քանակությունը, որոնք անցել են լուծույթ լեռչանյութերի 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 potasslum natrolite is present in the reaction products, as to CaO/SiO_2 molar ratio near 1, 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.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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., Тиллашев 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., Близинок В. И. — Синтез и свойства модифицированного тоберморита. Тезисы докладов Всесоюз. 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, библиограф. 4.

Полугидрат β -модификации, полученный обжигом фосфогипса—быстрохватывающееся вяжущее с короткими сроками схватывания. Однако в ряде случаев при использовании в промышленности строительной индустрии требуется нормально твердеющее вяжущее с началом схватывания не ранее 6 мин и концом схватывания не позднее 30 мин.

В ИОНХ разработана технология, согласно которой, полугидрат β -модификации используется в качестве вяжущего в смеси с влажным фосфогипсом при его грануляции. Работа внедрена на Гомельском химическом заводе. Удлинение сроков схватывания и гидратации β -полугидрата в начальные сроки твердения (до 30 мин) будет способствовать упрочнению гранул, а также совершенствованию существующей технологии грануляции фосфогипса.

Из литературы известно о применении добавок лимонной кислоты и ее солей к штукатурному и формовочному гипсу в качестве замедлителя схватывания [1, 2]. Однако нет систематизированных исследований, касающихся добавок—замедлителей.

В данной работе приведены результаты изучения процесса гидратации β -полугидрата с добавками ряда органических кислот с различным числом карбоксильных групп. Работа проводилась с целью выявления добавок, удлиняющих сроки схватывания и замедляющих гидратацию в начальные сроки твердения полугидрата (до 30—40 мин).

В опытах использовали полугидрат сульфата кальция β -модификации, полученный из фосфогипса Гомельского химического завода. Готовилась нейтрализованная до pH 7,0—7,5 пульпа фосфогипса при соотношении Ж:Т 3:1. После 25-минутного перемешивания пульпа фильтровалась и обжигалась при 200—250° (в слое 120—130°) в течение 60—90 мин.

Фосфогипс имел следующий химический состав (масс. %): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 97%; P_2O_5 обш. — 0,65; P_2O_5 в.р. — 0,2; F — 0,39; нераст. ост. — 0,8.

Изучение процесса гидратации проводилось согласно методике, описанной в работе [3].

Для равномерного распределения добавки в гипсе она вводилась в воду в количестве 0,05 ÷ 0,2% от массы полугидрата, затем этой водой затворялся β -полугидрат при водогипсовом соотношении 0,9—0,75. Результаты исследований сведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что наиболее оптимальными замедлителями из исследованного ряда кислот являются яблочная и лимонная. Добавка их к полугидрату (0,2%) удлиняет сроки начала и конца схватывания с 3—6 до 15—32 и 19—50 мин. Одновременно снижается степень гидратации в начальные сроки твердения до 32% (за 10 мин), 38—35% (15 мин) и 49—38% (20 мин).

Добавка щавелевой кислоты оказывает несколько меньшее влияние на гидратацию полугидрата, задерживая ее в первые 20 мин до 59%.

Таким образом, в результате исследований установлено, что карбоновые кислоты воздействуют на процесс гидратации полугидрата.

а определяющим фактором скорости гидратации является число карбоксильных групп, присутствующих в добавках. Как видно из табл. 1, степень гидратации снижается с увеличением числа карбоксильных групп в молекуле кислоты.

Таблица 1

Зависимость степени гидратации β -полугидрата от добавок

Наименование добавок, %		Сроки схват., мин		Кристаллизационная влага, % (мин)						
		нач.	конец	исх.	5	10	15	20	60	сутки
Без добавок		3	6	32,5	56,5	79,1	91,2	98,4	98,4	100
Уксусная кислота	0,05	4	6	31,7	64,4	81,5	88,8	94,4	97,4	98,5
	0,1	3	5	28,3	58,6	85,3	90,1	94,8	95,3	98,2
	0,2	4	8	30,4	51,9	82,2	87,4	93,2	95,3	98,6
Малеиновая кислота	0,05	4	8	39,1	54,2	79,6	87,5	94,0	98,6	98,7
	0,1	5	10	28,8	38,2	67,5	70,7	81,7	96,9	96,9
	0,2	5	10	30,4	36,1	64,9	74,9	85,9	97,9	91,3
Щавелевая кислота	0,05	8	16	30,9	40,0	73,4	86,2	88,3	96,1	98,7
	0,1	10	20	28,3	28,8	47,6	65,4	86,9	96,9	98,9
	0,2	10	20	30,4	32,9	37,2	51,3	59,2	98,9	98,4
Яблочная кислота	0,1	7	20	29,5	31,7	53,9	67,5	81,2	93,4	91,6
	0,2	15	32	30,4	31,5	32,9	38,9	49,8	89,2	91,0
Лимонная кислота	0,05	6	14	28,6	48,9	67,9	88,2	90,5	94,8	96,3
	0,1	14	32	31,4	31,9	35,6	40,8	59,7	97,9	97,5
	0,2	19	50	29,8	32,5	32,5	35,6	38,2	93,7	98,4
Цитрат кальция	0,1	19	47	32,4	32,9	36,0	40,0	59,1	96,0	98,0

при нагреве до 60°

Лимонная кислота,	0,2	—	—	29,6	28,8	35,7	43,1	58,2	92,8	95,7
Малеиновая кислота	0,2	—	—	31,2	34,9	52,1	76,0	85,6	94,4	99,1
Гидроксид кальция	1,0	4	8	38,4	44,2	64,6	65,6	73,8	87,9	96,4
(без нагрева)	3,0	5	12	31,8	36,1	62,1	71,6	70,8	83,8	95,6
	5,0	5	13	30,9	32,0	59,3	67,6	66,2	82,4	93,4
Мочевина	0,1	5	12	37,1	66,6	93,2	95,1	96,1	97,1	98,5
	0,2	5	11	56,0	61,0	85,7	95,5	96,8	97,9	99,2

Добавка одноосновной уксусной кислоты почти не изменяет сроки схватывания. Так, к 15—20 минуте степень гидратации мало отличается от полугидрата без добавки (87,4%).

Хотя и малеиновая, и щавелевая кислоты обе двухосновны, однако вторая задерживает гидратацию более интенсивно, чем первая. Так, степень гидратации за 15 мин составляет соответственно 51,3 и 74,9%. Разница в степени гидратации объясняется тем, что малеиновая кислота является *цис*-изомером, где близость карбоксильных групп увеличивает их взаимное влияние.

Добавка мочевины (0,1—0,2%) ускоряет гидратацию полугидрата. Степень гидратации за 10 мин составляет 93,2 и 85,7% против 79% (без добавки).

Яблочная и лимонная кислоты трехосновны, однако в молекулу лимонной кислоты входит, кроме карбоксильных групп, гидроксильная группа OH^- , что также в определенной степени отражается на гидратационной способности и сроках схватывания β -полугидрата. Так, если добавка яблочной кислоты (0,2%) удлиняет начало и конец схватывания до 15—32 мин, то лимонная кислота (0,2%) растягивает сроки схватывания до 20—50 мин, и эту разницу во времени следует отнести к влиянию гидроксильной группы.

Изучение гидратации β -полугидрата в присутствии 0,1% цитрата кальция показало, что по влиянию эта добавка аналогична лимонной кислоте. Добавка цитрата кальция в количестве 0,1% задерживает гидратацию до 40% (за 15 мин) против 93% (без добавки).

При добавке гидроокиси кальция в количестве 1 и 3% степень гидратации β -полугидрата за 15 мин твердения составляла 65 и 71% против 93% (без добавки).

При грануляции фосфогипса в грануляторе температура смеси поднимается до 60°. Поэтому изучена гидратация β -полугидрата в присутствии добавок при этой температуре. Так, добавка лимонной кислоты (0,2%) в этих условиях до 20 мин твердения ускоряет гидратацию по сравнению с опытами, проводимыми при нормальной температуре.

Таблица 2

Изменение прочности гранул в зависимости от добавок

Добавка	Масс. %	Прочность гранул, кг/ок		
		время испытания		
		час	условия хранения, сутки	
			$\varphi=100\%$	на воздухе
Без добавки	—	3	4	6
Лимонная кислота	0,2	7	8	18
Гидроксид кальция	2,0	3	6	12
"	5,0	5	10	17

Способ грануляции, предложенный ИОНХ АН АрмССР, заключается в следующем: влажный фосфогипс ($W_{\text{общ}}$ — 41—43%) смешивается в смесителе с β -полугидратом до оптимальной влажности ($W_{\text{общ}}$ — 32—34%), затем смесь окатывается в грануляторе. При окатывании влага, содержащаяся в гранулах, выдавливается на поверхность; гранулы затем опудриваются β -полугидратом. β -Полугидрат в процессе выполняет роль связующего в гранулах, а при опудривании, гидратируясь, подсушивает гранулу.

Для снижения расхода полугидрата и получения прочных гранул необходимо, чтобы время гидратации β -полугидрата в гранулах было

значительно больше, чем время смешения полугидрата с влажным фосфогипсом и образования гранул в грануляторе.

Прочность гранул, полученных при грануляции с добавками—замедлителями и без добавки, приведена в табл. 2. Как следует из приведенных данных, добавка 0,2% лимонной кислоты и 3—5% гидроксида кальция улучшает качество гранул с повышением их прочности и водостойкости соответственно в 3 и 2 раза.

Ранее [4] нами было показано, что активность гипсов α - и β -модификаций зависит от положения молекул воды в решетке. В решетке β -полугидрата молекула воды имеет более свободную ориентацию, чем у α -гипса, и он является термодинамически неустойчивым соединением. Поэтому гидратация β -полугидрата происходит активнее. Если исходить из предположения, что вода в молекуле полуводного гипса входит в координационную сферу атомов кальция, приводя к увеличению координационного числа до 9, то в этом случае молекула β -полугидрата становится активной к гидратации и за 20 мин практически полностью образуется двугидрат сульфата кальция. При добавке растворенной в воде кислоты на активных центрах β -полугидрата образуются комплексы—соли кислот, препятствующие гидратации полугидрата. По мере увеличения числа карбоксильных групп в кислотах и уменьшения их взаимного влияния кислоты легче присоединяются к цепочке— $\text{Ca—SO}_4\text{—Ca—SO}_4\text{—}$, уменьшают активность атомов кальция, снижая их гидратационную способность в начальные сроки твердения (до 30—60 мин).

**ԿԱՐՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԱՆԴԱՂԵՑՆՈՂ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ β -ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՅԻ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ
ԿԻՍԼՈՒԴԻՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ**

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ և Բ. Ե. ԿՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է β -կիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսը կարբոնաթթուների (քացախաթթու, թրթնդկաթթու, մալեինաթթու, խնձորաթթու, կիտրոնաթթու) ներկայությամբ:

Որոշված է, որ կարբոնաթթուներում կարբոքսիլային խմբերի թվի մեծացումով փոքրանում է կիսահիդրատի հիդրատացման արագությունը:

Դրական էֆեկտ է ստացվել նաև կալցիումի հիդրօքսիդի օգտագործումից: Նկատված է հատիկների ամրության մեծացում ֆոսֆոգիպսի հատիկավորման ժամանակ, նշված նյութերի ավելացնելուց:

**A STUDY OF RETARDING EFFECT OF CARBOXYL ACIDS
ON THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULFATE
SEMIHYDRATE OF β -MODIFICATION**

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA and B. E. KRISTOSURIAN

The hydration process of the title compound has been studied in the presence of carboxylic acids (acetic, oxalic, maleic, malic and citric) additives.

It has been established, that the rate of the hydration decreases on the increase of carboxyl groups number in acids. The positive effect has been also achieved when calcium hydroxide was used.

It has been shown the increase of the granules strength on employing of the mentioned additives during the granulation of phosphogypsum.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt P. — TIZ-Fachber, Rohst-Eng, 1981. v. 105, № 1, p. 27.
2. Пат. 100451 (1973), ГДР/Fietsch Gunter — РЖХ, 1975, 24М193П.
3. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
4. Абрамян Р. М., Григорян Г. О., Гиргорян О. В., Копцев А. В. — ЖНХ. 1977. т. 22, № 3, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 170—173 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.427+547.413

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИОЛОВ И ДИХЛОРИДОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1989

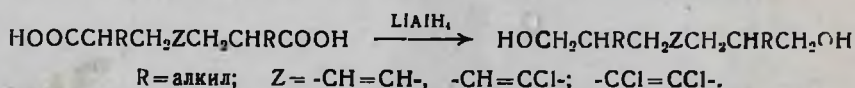
Восстановлением 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот, а также их 4-хлор- и 4,5-дихлорзамещенных алюмогидридом лития получены соответствующие диолы. Взаимодействием с хлористым тионилом диолы превращены в соответствующие дихлоралкены. Изучена биологическая активность синтезированных диолов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Диолы с различной длиной углеродной цепи находят широкое применение как в тяжелом, так и в тонком органическом синтезе. Так, они нашли применение в производстве полимерных материалов, низкотемпературных смазок [1], циклических систем [2—4], синтезе некоторых феромонов [5] и др.

С этой точки зрения представлял определенный интерес синтез непредельных диолов, содержащих этиленовый фрагмент в молекуле, а также наличие разного числа атомов хлора при нем.

Восстановлением ранее синтезированных 2,7-диалкил-4-октен-, 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [6] алюмогидридом лития получены целевые диолы:



Нагревание 2,7-диалкил-4-хлор-1,8-диокси- и 2,7-диалкил-1,8-диокси-4-октенов с хлористым тионилом в мольном соотношении 1:3 привело к