

MODIFICATION OF DIATOMITES FROM TSOVINAR DEPOSIT

H. G. MANUKIAN, G. G. MARTIROSIAN, **E. B. HOVSEPIAN**

E. Ch. ANAKCHIAN, A. H. MIKAEILIAN, E. S. STEPANIAN and K. A. KOSTANIAN

The modification peculiarities of the pure Tsovinar deposit diatomite in comparison with the low quality of one of the Vorotan and other deposits have been studied by X-ray, IR spectroscopic, thermoanalytic and other physico-chemical methods.

The lime modification process of the diatomites from Tsovinar deposit has been investigated, which makes possible to obtain an adsorbent with definite sorption properties. It has been shown that this modification leads to increasing of the specific surface of diatomite from 19 to 257 m^2/g and the specific volume of pores from 0,121 to 0,717 cm^3/g .

The expediency of practical use of the modified diatomite on the example of chemical cleaning of clothes has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян Т. А.—Диадомиты Сисианского месторождения АрмССР. Ереван, АНАрмССР, 1974.
2. Кремнистые породы СССР/под ред. У. Г. Дистанова. Казань, Татарское книжное изд-во, 1976.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Микаелян А. Г.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
4. Авт. свид. 1060567 (1983), СССР/Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Казинян А. А., Надоян Э. М.—Бюлл. изобр., 1983, № 46.
5. Дмитриев П. П.—Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975.
6. Авт. свид. 947044 (1980), СССР/Мдивнишвили О. М., Уридия П. Я., Тивадзе А. А.—Бюлл. изобр., 1982, № 28.
7. Балян К. А., Арутюнян А. М., Бабаян С. Г.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1001.
8. Лазарев А. Н.—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Недра, 1968.
9. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Зулумян Н. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 93.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 133—138 (1993 г.)

УДК 553:66.046

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОЛОМИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ ИЛИ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

К. Г. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 21 VII 1993

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения CaO/MgO и Ж:Т на процесс синтеза продукта и установлены его оптимальные па-

раметры. Полученный продукт тонкодисперсный, содержит CaCO_3 и аморфный $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Намечены пути применения его в качестве активированного наполнителя в составах силикатных красок взамен оксида цинка.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Цель настоящей работы—установить оптимальные условия синтеза смеси гидроксида магния и карбоната кальция при взаимодействии доломита с гидроксидом кальция или обожженным доломитом, минуя дорогостоящий процесс—карбонизацию доломитового молока [1].

Результаты исследования представляют интерес для объяснения механизма процесса твердения при получении волластонита по методу [2], а также строительных материалов на основе карбонатного сырья [1, 2].

Экспериментальная часть

Для синтеза продукта применяли известь (концентрация известкового молока 180—200 г/л) и доломит химсостава: масс. %— $\text{CaO}_{\text{огщ}}$ —31,0; $\text{MgO}_{\text{огщ}}$ —15,8; SiO_2 —1,9; Fe_2O_3 —1,22; Al_2O_3 —0,51; п.п.п.—47,95. Доломит измельчали в шаровой мельнице и просеивали. Осадок на сите № 005 составил 3—5%, плотность доломита—2,9160 г/см³, насыпная масса—1,08 г/см³.

Продукты синтезировались в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин), с электрическим нагревом.

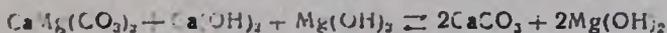
Опыты проводились по следующей методике: смесь из 40 г необожженного доломита, 135,3 мл известкового молока и 100 мл H_2O интенсивно перемешивалась, после чего ее переносили в 0,5 л автоклав. При работе же с обожженным доломитом смесь состояла из 40 г необожженного доломита, 10,06 г обожженного доломита и 100 мл H_2O . Реакционную смесь выдерживали при 130° в течение 30 мин.

При работе с 25 л автоклавом при включенной мешалке в автоклав переносили пульпу, состоящую из необожженного доломита—4 кг, воды—14 л и 3,3 л известкового молока, а в опытах с обожженным доломитом реакционная пульпа состояла из 4 кг необожженного доломита, 17 л воды и 1,34 кг обожженного доломита. Смесь выдерживали в автоклаве при 130° и τ —30 мин. Пульпы, полученные автоклавной обработкой, фильтровали под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°. Ход реакции контролировался по содержанию свободного оксида кальция в продукте этилглицератным методом [3].

При соотношении $\text{CaO}/\text{MgO}=1:1$ и $t=160^\circ$ осадок содержал 3,6 масс. % CaO , т. е. реакция протекала на 83,4%, а при $\text{CaO}/\text{MgO}=0,8$ и $t=130^\circ$ происходил 100% переход гидроксида кальция в карбонат. Поэтому в дальнейшем все опыты проводили при этом соотношении.

Обсуждение результатов

При синтезе продукта представляют интерес обменные реакции между доломитом и гидроксидом кальция или обожженным доломитом согласно уравнениям:



Используя значения свободных энергий образования конечных продуктов и исходных веществ [4] для взаимодействия доломита с гидроксидом кальция, рассчитано значение ΔG° реакции, равное $-979,6$ кДж/моль, что подтверждает возможность осуществления данного процесса.

Для установления оптимальных параметров процесса было изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения CaO/MgO и Ж:Т на процесс синтеза. Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением температуры в интервале от 50 до 160° резко возрастает интенсивность процесса и уже через 30 мин при 130° происходит полное превращение гидроксида кальция в карбонат.

Влияние Ж:Т изучалось в пределах 4:1, 2:1 и 1:1. Уменьшение жидкой фазы до 1:1 практически не влияет на ход процесса. Снижение количества жидкой фазы приводит к резкому увеличению производительности установки и снижению энергетических затрат. Поэтому количество жидкой фазы подбиралось исходя из технологических соображений: подвижность пульпы, возможность подачи насосами и т. д.

Обобщая табличные данные для синтеза продукта оптимальными параметрами следует считать: $t=130^\circ$, $\tau=30$ мин, CaO/MgO=0,8, Ж:Т=2:1.

Полученные продукты подвергнуты термическому, рентгенофазовому и микроскопическому анализам.

Результаты ДТА приведены на рисунке. Эндотермические эффекты на кривых 1, 2, 3 соответствуют потерям гидроксидной воды, гидроксида магния (430, 430 и 415°) и кальция—450° (кр. 1), эндоэффекты при 799 и 920° (кр. 1), 780 и 900° (кр. 2), 750 и 870°—удалению CO₂.

При уменьшении соотношения CaO/MgO от единицы до 0,8 исчезает эндоэффект, характерный для гидроксида кальция (кр. 1 и 2), что согласуется с данными, приведенными в табл. 1. Использование обожженного доломита взамен известкового молока приводит к увеличению содержания Mg(OH)₂ в продукте (табл. 2), что сопровождается перемещением потери гидроксидной воды гидроксида магния от 430 на 415°, удаление же CO₂ происходит при температуре 750 и 870°, т. е. ДТА (кр. 3) приближается к чистому гидроксиду магния [1].

Микроскопический анализ образцов исходного доломита и продуктов показал, что последние содержат тонкодисперсные кристаллы и аморфную фазу—гидроксид магния, состоящий из мелких частиц

и агрегатов, величина которых колеблется от 5 до 6 мк. Количество аморфной фазы увеличивается при использовании взамен обожженного известняка обожженного доломита.

Таблица 1

Влияние параметров опыта на про есс синтеза

CaO/MgO	CaO _{св.} масс. %	Темпера- тура синтеза, °C	Продолжи- тельность опыта, мин	Ж : Т	Насыпная масса, г/см ³
Влияние соотношения CaO/MgO					
1:1	3,60	160		4:1	0,63
0,8:1	нет	160		4:1	0,75
0,8:1	нет	160		4:1	0,75
Влияние температуры					
0,8:1	4,92	90	180	4:1	0,76
	5,05	100	30		0,76
	нет	100	120		
	4,5	110	30		
	нет	110	60		0,79
	нет	130	30		0,74
	нет	160	180		0,75
	6,01	50	120		0,8
	6,30	60	120	2:1	0,8
	нет	130	30		0,7
нет	130	30	1:1	0,7	
Влияние Ж : Т					
0,8:1	нет	130		4:1	0,74
	нет			2:1	0,70
	нет			1:1	0,72
Влияние продолжительности опыта					
0,8:1	8,3	130	5	4:1	0,80
	нет		15		0,81
	нет		30		0,75

Примечание: В первом случае для кустификации использовали обожженный доломит, во втором — известковое молоко.

Таблица 2

Химический состав синтезированных продуктов

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	нер. ост.	п. п. п.
32,90	23,10	1,03	0,51	1,10	40,30
35,75	16,55	1,13	1,02	4,00	40,15

Рентгенофазовые анализы продуктов, содержащих 16,55 и 23,00 масс. % MgO, идентичны, что объясняется аморфной структурой образующегося гидроксида магния. На рентгенограммах имеются ха-

рактерные линии карбоната кальция d/n —1,87548 (1,87330), доломита d/n —2,89; 2,19; 1,79, а также слабые линии гидроксида магния d/n —2,3679; 1,80385; 1,57278; 1,31152. Данные рентгенофазового анализа подтверждают данные ДТА и химического анализа.

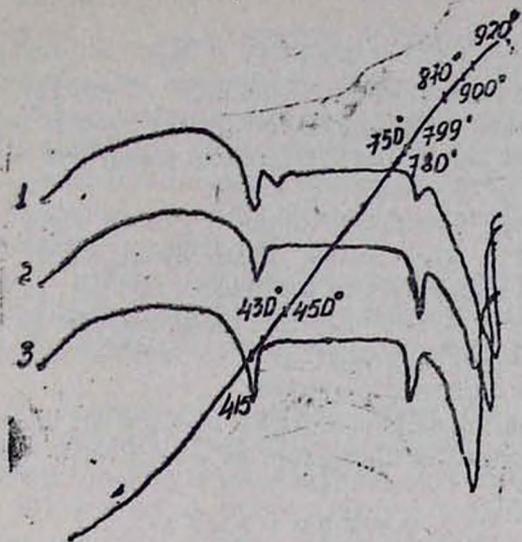


Рис. Дериватогаммы продуктов, полученных в опытах 1—3 (табл. 1).

Тонкодисперсность продукта (5—6 мк), минералогический состав с содержанием в основном гидроксида магния и карбоната кальция аналогичны основному карбонату магния, что позволяет рекомендовать полученные продукты в качестве наполнителя-усилителя для резины, а также для малярных работ.

Испытания полученного продукта в составах силикатных красок на Ереванском заводе «Лаки и краски» показали, что его можно применять в качестве активного наполнителя взамен оксида цинка.

**ՀԻՎՐՈՔՆԵՐԱԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ԴՈՂՈՄԻՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ
ՀԻՎՐՈՔՍԻԴԻ ԿԱՄ ԹՐՄՎԱԾ ԴՈՂՈՄԻՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջերմաստիճանի, փորձի տեղողության, մոլայր հարաբերության և պ/հ ազդեցությունը սինթեզման պրոցեսի վրա: Որոշակիացվել են սինթեզման պրոցեսի պայմանները, այն է՝ ջերմաստիճանը՝ 130°, փորձի տեղողությունը՝ 30 րոպե, $CaO/SiO_2=0,8$: Ուսումնասիրված մարզում հ/պ կազմել է 4:1-ից մինչև 1:1, որը շի անդրադառնում պրոցեսի կինետիկայի վրա:

Ստացված վերջանյութը մանրահատիկ է, պարունակում է $CaCO_3$ և ամորֆ $Mg(OH)_2$, ինչպես նաև ոնակցիայի մեջ շմայած դոլոմիտի քիչ քանակություններ:

Հաստատված է, որ այն կարելի է օգտագործել ցինկի օքսիդի փոխարեն արհեստիկ ներկերի մեջ, որպես ակտիվացրած լցանյութ:

INTERACTION OF DOLOMITE WITH CALCIUM HYDROXIDE OR BURNT DOLOMITE UNDER THE HYDROTHERMAL CONDITIONS

K. G. GRIGORIAN, O. V. GRIGORIAN and G. H. GRIGORIAN

The influence of temperature, duration of process, molar ratio of CaO/MgO as well as W:S correlation on the process for the synthesis of product has been studied and its optimal parameters have been established.

The temperature is 130° , duration of the process is 30 min, the molar of Ca/MgO is equal to 0.8. It has been shown that the W:S correlation doesn't influence on the kinetic of the process within the investigation limits of W:Ss. The fine dispersed product which contains both CaCO_3 and amorphous $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as well as a small quantity of unreacted dolomite has been produced.

It has been established that it can be used in the compositions of the silica paints instead of zinc oxide as an activated filler.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вайлау А. Я.—Магнезальные вяжущие вещества. Рига, Знание, 1971, с. 331.
2. Авт. свид. 1662929 (1991), СССР/К. Г. Григорян, О. В. Григорян—Бюлл. изобр., 1991, № 26.
3. Бутт Ю. М., Тимашев В. В.—Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
4. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.—Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, с. 112.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 138—143 (1993 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.59+547.869

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА (III) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОСНОВНОГО КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1993

Исследовано взаимодействие хлораурата с тионином. Образующееся соединение экстрагируется дихлорэтаном при кислотности водной фазы от pH 1,0 до 0,5 моль/л по соляной кислоте. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon_{588}^{\text{м}} =$