

И, наконец, важным является возможность управления процессом не на уровне тепловой постановки задачи и минимизации перепадов и градиентов температуры и конверсии, а также совмещение постановки тепловой и механической задачи с целью минимизации уровня остаточных напряжений. Постановка подобной задачи, как и учет свободной конвекции, осуществлены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с. 3.
2. Хачатрян А. Р., Давтян Д. С., Сурков Н. Ф., Тоноян А. О., Гельман Е. А., Давтян С. П.—Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1—3, с.15.

*Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 31—38 (1996 г.)*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 63189

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДАЦИТОВЫХ ТУФОВ С ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 IV 1994

Осуществлено взаимодействие риолит-дацитовых туфов и обожженного доломита в гидротермальных условиях. Исследовано влияние исходных продуктов, а также отношения Ж:Т на ход синтеза. Установлено, что в реакцию вступает в основном оксид кальция. Рентгенографическими исследованиями показано, что при соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1.157 \div 0.798$  полученное новообразование в продукте можно характеризовать как моносилкатную структуру, сохраняющую структуру исходного туфа, интенсивная линия которой  $3,342 \text{ \AA}$ . При соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1.064$  самой интенсивной линией является  $d/n = 3,03 \text{ \AA}$ , принадлежащая моносилкату кальция, вторая же по интенсивности соответствует туфу. ДТА подтверждает наличие в продукте  $\text{Mg(OH)}_2$  при исследованных соотношениях  $\text{MgO:SiO}_2$ .

Рис. 1, табл. 5, библиографические ссылки 6.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии риолит-дацитовых ультракалийевых туфов с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях повышается подвижность калия в туфе. Это позволило рекомендовать обработанный гидроксидом кальция туф в качестве нового труднорастворимого калийного удобрения, что подтвердилось в лабораторных и опытно-полевых условиях [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфа с обожженным доломитом с целью получения труднорастворимого удобрения, содержащего калий, кальций и магний.

Для исследования использованы риолит-дацитовый туф Республики Армения [1, 3] и доломиты Владикавказского и Иджеванского месторождений, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доломитов

Наименование	Содержание, масс. %							п.п.
	CaO <sub>об</sub>	MgO <sub>об</sub>	SiO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO <sub>ак</sub>	MgO <sub>ак</sub>	уд. вес., г/см <sup>3</sup>	Насып. вес., г/см <sup>3</sup>	
не обожженный								
Иджеванское месторождение	31,0	15,80	3,63	—	—	—	—	49,95
Владикавказское месторождение	29,37	19,71	3,68	—	—	—	—	66,84
обожженный при 900°								
Иджеванское месторождение	55,65	36,20	—	51,10	29,1	3,308	0,58	2,85
Владикавказское месторождение	53,63	36,20	6,7	51,10	31,25	2,77	—	3,13

### Экспериментальная часть

Опыты проводились в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин) с электрическим обогревом.

При работе с 0,5 л автоклавом 80 г туфа, предварительно измельченного в шаровой мельнице и пропущенного через сито № 01, и 14,5 г обожженного доломита переносили в стакан, добавляли 300 мл воды и интенсивно перемешивали (соотношение CaO/SiO<sub>2</sub>=0,157, Ж:Т=3:1), затем переносили в автоклав емкостью 0,5 л.

При работе с 25 л автоклавом (при включенной мешалке) пульпу, состоящую из 3,15 кг туфа, 0,55 кг обожженного доломита и 20 л воды (CaO/SiO<sub>2</sub>=0,157, Ж:Т=5:1), выдерживали в автоклаве при заданных температурах и продолжительности опыта, фильтровали ее под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°.

Ход реакции контролировали по содержанию свободного оксида кальция в продукте этилглицератным методом.

Для установления наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние температуры, продолжительности обработки, соотношения исходных компонентов и Ж:Т на процесс. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из полученных результатов, при всех исследованных температурах отсутствует CaO<sub>св.</sub>, т. е. гидроксид связывается на 100%. Полное связывание гидроксида кальция происходит через 30 мин.

При соотношениях CaO/SiO<sub>2</sub>=1,064 и выше в продукте имеется свободная CaO (табл. 2).

Установлено 100% превращение при исследованных соотношениях Ж:Т (табл. 2).

Подвижность калия в продуктах, полученных при температурах 95, 110, 130, 160 и 180°, представлена в табл. 3. Продукт репульпирован водой при Ж:Т=10:1. В фильтрате определялось количество  $K_2O$  и  $Na_2O$ . Как следует из полученных результатов, увеличение температуры в автоклаве приводит к увеличению подвижности  $K_2O$  и  $Na_2O$  в полученном продукте.

Таблица 2

Влияние параметров опыта на процесс синтеза

$CaO/SiO_2$	Температура, °C	Продолжительность опыта, мин	Ж:Т	$CaO_{св}$ , масс. %	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>
-------------	-----------------	------------------------------	-----	----------------------	---------------------------------

Влияние температуры на содержание  $CaO_{св}$  в продукте

0,157	95	120	12:1	отс	0,66
	110			отс	0,50
	130			отс	0,42
	160			отс	0,32
	180			отс	0,26

Влияние соот. ошения  $CaO/SiO_2$  на содержание  $CaO_{св}$  в продукте

0,157	130	120	12:1	отс	0,50
0,317				отс	0,40
0,532				отс	0,38
1,064				1,32	0,40
1,331				2,14	0,40
0,157	160	120	12:1	отс	
0,532				1,9	
0,798				2,3	

Влияние соотношения Ж:Т на содержание  $CaO_{св}$  в продукте

0,157	130	120	25:1	отс	0,66
			12:1	отс	0,52
			6:1	отс	0,60
			3:1	отс	0,55

Влияние продолжительности опыта на содержание  $CaO_{св}$  в продукте

0,157	130	10	12:1	2,9	0,56
		30		отс	0,38
		60		отс	0,34
		90		отс	0,32
		120		отс	0,30

Соотношение  $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$  в крупной фракции снижается в 10 раз

от 0,3 до 0,03, а в мелкой—увеличивается в 5 раз от 0,3 до 1,05. Молярное соотношение  $CaO/MgO$  в крупной и мелкой фракциях остается практически постоянным и равным 1,05, что соответствует химическому составу Владикавказского доломита (табл. 1) Эти данные дают осно-

вание предположить, что гидроксид магния, даже если не превратился в гидросиликат, в продукте его нет в свободном виде. При работе с фракцией, пропущенной через сито—0,063, расслоения продукта на фракции не обнаружено.

Таблица 3  
Содержание  $K_2O$  и  $Na_2O$   
в фильтрате, г/л

Температура, °C	$K_2O$	$Na_2O$
95	0,12	0,21
110	0,24	0,22
130	0,19	0,23
160	0,57	0,24
180	1,20	0,27

Содержание оксида кальция в различных фракциях продукта. Опыты проводились при соотношении  $CaO/SiO_2=0,157$ , температуре 130°. Использована фракция туфа, пропущенная через сито № 1, и оставшиеся на ситах фракции 0,63, 0,10, 0,063, а также прошедшая через сито 0,063.

После опыта пульпа отстаивалась, что позволило разделить легкую и тяжелую фракции.

Результаты химического анализа этих фракций представлены в табл. 4.

Как следует из таблицы, соотношение  $CaO/SiO_2$  в крупной и мелкой фракциях неодинаково. В крупной фракции соотношение  $CaO/SiO_2$  составляло 0,017 против 0,157 для усредненной фракции, т. е. в 9 раз ниже среднего, а в мелкой фракции, наоборот, оно составляет 0,75—0,80, т. е. больше среднего в 5—6 раз.

Учитывая это обстоятельство, рекомендуется как оптимальное—тонина помола на сите № 01 не более 5%.

### Рентгенографические исследования

Рентгенографическому исследованию подвергался продукт, полученный при соотношениях  $CaO/SiO_2=0,157$ , 0,798 и 1,064, температуре 160°, продолжительности опыта 2 ч. Установлено, что при соотношении  $CaO/SiO_2=0,157$ , а также 0,798, полученное в продукте новообразование можно охарактеризовать как моносилкатную структуру, в которой структура исходного туфа все еще сохраняется. Самая интенсивная линия  $d/p=3,42 \text{ \AA}$  соответствует туфу. При соотношении  $CaO/SiO_2=1,064$  самая интенсивная линия  $d/p=3,03 \text{ \AA}$  принадлежит моносилкату кальция, а по интенсивности вторая линия принадлежит туфу.

*Дифференциальный термический анализ.* Термограммы продуктов, полученных при 160° и соотношениях  $CaO/SiO_2=0,3$ ; 1,5 и 2, представлены на рисунке (кр 1—3). Установлены эндоэффекты при 360—440°.

Таблица 4

## Химический состав крупной и мелкой фракций

Размер ячеек, микрон	Крупная фракция, масс. %					Мелкая фракция, масс. %							
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	$\frac{CaO+MgO^*}{SiO_2}$	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	$\frac{CaO+MgO^*}{SiO_2}$	нас. вес г/см <sup>3</sup>	CaO <sub>сш</sub>	CaO/MgO
630	0,7	1,05	68,0	0,016	0,033	12,3	18,2	24,36	0,80	1,55	0,58	2,64	1,055
100	0,7	1,05	65,0	0,017	0,033	15,5	23,1	33,0	0,75	1,40	0,60	нет	1,06
63	0,7	1,05	65,5	0,017	0,033	18,01	27,7	37,9	0,78	1,49	0,70	нет	1,09

\* При выделении соотношения  $\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$  сделан соответствующий пересчет MgO в CaO.

750—825°; 374—436° и 785—850° (кр. 1); 362—440° и 796—867° (кр. 2, 3), а также экзоэффекты при температурах 796—867° (кр. 1), 785—850° (кр. 2) и 667—796° (кр. 3).

Эндоэффекты при низких температурах до 250° характеризуют потерю адсорбированной воды, а эндоэффекты при 360—374° характерны потерей воды между слоями гидросиликатов 440° соответствует потере гидросиликатной воды гидроксида магния [4].

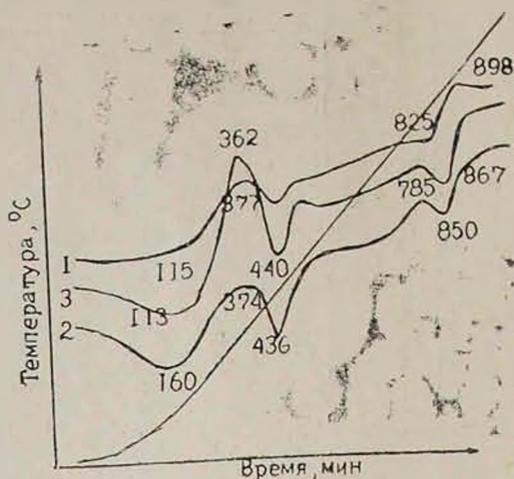


Рис. Термограммы продуктов, полученные при 160° и соотношениях  $\text{CaO/SiO}_2=0,3$ ; 1,5 и 2 (кр. 1, 2, 3).

Эндоэффект при 700—800° характерен для потери химически связанной воды в гидросиликате. Температура 796° соответствует модификационному переходу гидросиликата.

*Оптимальные параметры процесса и химический состав.* На основании проведенных опытов и их анализа рекомендуется принять за оптимальные параметры следующие условия: тонина помола на сите № 01 не > 5%, температура 95—160°; Ж:Т=3:1; соотношение  $\text{CaO/SiO}_2=0,3$  (с пересчетом MgO в CaO) или без учета MgO=0,157, количество туфа на сите № 01 не > 8%.

Химический состав продукта, полученного в этих условиях, приведен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав продукта							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	ппп
54,96	12,76	2,24	9,70	5,00	5,56	0,29	7,40

Полученный продукт (табл. 5) содержит CaO, MgO и  $\text{K}_2\text{O}$  соответственно 9,7; 5,00; 6,56 масс.%, которые являются ценным компонентом для растений, особенно для тех почв, где отсутствует оксид магния.

## Обсуждение результатов

Как следует из ДТА продуктов обработки туфа обожженным до ломитом, при температуре 440° имеется эндоэффект, характерный для гидроокиси магния, а эндоэффект, характерный для гидроокиси кальция, отсутствует. Химический анализ также подтверждает отсутствие активной гидроокиси кальция. Эти данные дают основание подтвердить, что ион  $\text{Ca}^{2+}$  в процессе автоклавного синтеза вошел в каркасную структуру туфа, а  $\text{Mg}^{2+}$ —ион остается за пределами каркаса.

ИК спектр туфа до и после автоклавной переработки практически одинаков.

Известно, что в каркасные алюмосиликаты могут входить крупные катионы  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  и др. с большим координационным числом.

Отрицательный заряд, приходящийся на один  $\text{O}^{2-}$  в кремнеалюмо-кислородных тетраэдрах, очень мал, поэтому вхождение в каркас небольших катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др. со сравнительно низким координационным числом невозможно из-за их более высокого заряда [5]. Подтверждением этому является эндоэффект на ДТА, характерный для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Установлено, что в гидротермальных условиях гидроокись магния интенсивно взаимодействует с кремнеземом, образуя гидросиликаты [6]. Однако при взаимодействии обожженного доломита с туфом образования гидросиликата магния не установлено. На рентгенограмме и кривой ДТА отсутствуют характерные линии и эффекты гидросиликата магния, что объясняется низкой химической активностью кремнезема в туфах.

При автоклавной гидротермальной переработке туфов гидроксидом кальция [1] и обожженным доломитом установлено, что с повышением соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходном продукте и температуры процесса повышается подвижность одновалентных катионов натрия и калия, а при соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  более 0,3 возможен их переход в раствор.

Для каркасных алюмосиликатов установлена возможность замены одного двухвалентного иона двумя одновалентными. Например, в цеолитах происходит обмен:



Согласно этому правилу, ионные радиусы одно- и двухвалентных катионов должны быть близки [5]. Однако в наших экспериментах в раствор переходит также катион калия с ионным радиусом 1,34Å, что объясняется повышением концентрации гидроксида кальция в исходной реакционной зоне и приводит также и к частичному разрушению структуры туфа и образованию гидросиликатов кальция.

ՀԻՊՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԴԱՑԻՏԱՅԻՆ ՏՈՒՅԵՐԻ ԵՎ ԹՐՄԱՆ  
ԴՈԼՈՄԻՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Հ. ԿՐԻՂՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԿՐԻՂՈՐՅԱՆ, Ա. Բ. ՄՐԱԴԻԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻՊՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են հիդրոթերմալ պայմաններում ռեոլիտ-դացիտային տուֆերի և թրծած դոլոմիտի փոխազդեցությունը: Հետազոտվել են ջերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութերի մոլյար հարաբերության, ինչպես նաև հեղուկ-պինդ հարաբերության ազդեցությունը պրոցեսի վրա:

Ինչպես ցույց են տալիս թերմոգրաֆիկ անալիզի տվյալները, ռեակցիայի մեջ մտնում է հիմնականում կալցիումի օքսիդը, իսկ մագնեզիումի օքսիդը վերջանյութում գտնվում է  $Mg(OH)_2$ -ի ձևով:

Նմուշների ռենտգենոգրամները ցույց են տալիս, որ  $CaO/SiO_2 = 0,157 \rightarrow +1,06$  հարաբերությունների դեպքում վերջանյութում առաջացած նորագոյացությունները կարելի է բնութագրել որպես կալցիումի մոնոսիլիկատային կառուցվածքներ, որոնց մեջ ելանյութային տուֆի կառուցվածքը դեռևս պահպանված է:

DACITE TUFFS BURDT DOLOMITE INTERACTIONS UNDER  
HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN, O. W. GRIGORIAN, A. B. MURADIAN and K. G. GRIGORIAN

The Interaction process between realite-dacite tuffs and burnt dolomite under hydrothermal conditions was investigated. The influence of temperature, duration of process, molar ratio of initial substances as well as W : S correlation on the process has been studied.

DTA analysis helps us to establish that calcium oxide was found to be the basic agent and show that magnesium oxide in the final samples is in the form of  $Mg(OH)_2$ . X-ray data show that in the case when molar ratio of  $CaO/SiO_2$  equals to 0,057—1,06 final new sample is produced which can be characterized as calcium monosilicate structure, in which initial tuff structure still remains.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մրզյան Ա. Բ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Դ. Օ.—Արմ. քիմ. ժ., 1989, տ. 42, № 4, с. 220.
2. Авт. свид. 1511252 (1988), СССР/Ерицян С. К., Гулян Э. Х., Бартикян П. М., Григорян Г. О., Костянян А. К., Харатян Э. Т., Карапетян А. Н., Гелчалян М. Б.—Бюлл. изобр., 1989, № 36.
3. Гулян Э. Х., Бартикян П. М.—ДАН СССР, 1987, т. 85, с. 35.
4. Григорян К. Г., Григорян О. В., Григорян Г. О.—Արմ. քիմ. ժ., 1993, տ. 46, № 3—4, с. 133.
5. Пенка Л. Т.—Очерки кристаллохимии. «Химия», Лен. отд., 1974, с. 296.
6. Божко П. И.—Технология автоклавных материалов. Лен. отд. стройиздат, 1978, с. 98.