

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.45.66.067

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗВЕСТКОВО-АКТИВИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВ

А. Г. МАНУКЯՅ, Դ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՕՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՕՏԱՆՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 II 1998

Исследовано влияние некоторых параметров известковой активации природных диатомитов с различными содержаниями примесных минералов на форму, интенсивность и температурный интервал экзотермического эффекта превращения гидроматасиликатов кальция серии С-S-H (I) в волластонит. Показано, что по этим признакам можно оценить механизм активации диатомитов различных месторождений.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 8.

Ранее нами было показано [1,2], что при известковой активации природных диатомитов различных месторождений образуются гидроматасиликаты кальция типа С-S-H (I), отличающиеся друг от друга физико-химическими и адсорбционно-структурными характеристиками.

В настоящей работе сделана попытка с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) известково-активированных диатомитов различных месторождений оценить механизм процесса активации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для идентификации гидроматасиликатов кальция типа С-S-H (I) нами был применен дифференциально-термический анализ [3-7].

Термоаналитические исследования проведены на дериватографе "Паулик-Паулик Эрдей ОД-122", подъем температуры вели со скоростью 5°С/мин до 1000°С [4,5].

Наличие гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) при известковой активации диатомитов определяли по их термическим эффектам на кривых ДТА. Количественное определение продуктов проводили по потерям веса в результате их дегидратации и декарбонизации [3,6].

Благодаря высокому содержанию аморфного реакционноактивного кремнезема (табл. и рис.1) диатомит Цовинарского месторождения, в отличие от диатомитов других месторождений Армении, полностью взаимодействует с известковым молоком с образованием сравнительно чистых гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) [1]. Особенно интенсивен экзотермический эффект превращения гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) в волластонит при 800-850°C (рис.1), идентичный такому же эффекту на дериватограммах гидросиликатов кальция, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком [7]. Однако продукты, полученные при известковой активации диатомитов Цовинарского месторождения способом [8], по удельной поверхности ($S_{уд} = 257 \text{ м}^2/\text{г}$) значительно превосходят аналогичные продукты, полученные путем каустификации щелочно-кремнеземистого раствора ($S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$).

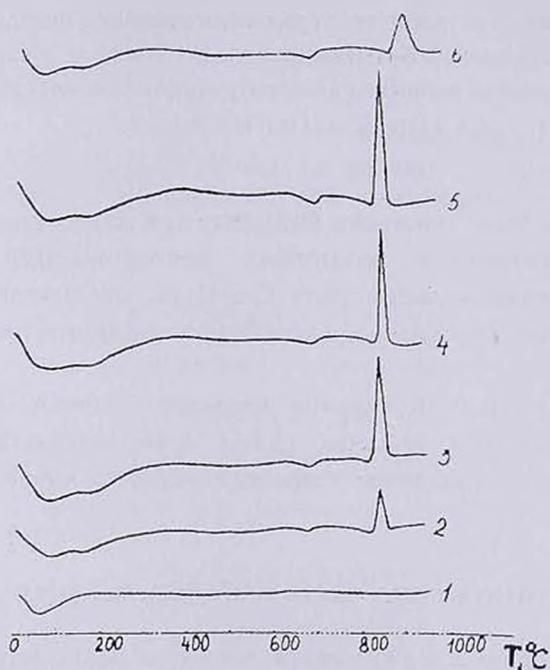


Рис.1. Термограммы исходного диатомита Цовинарского месторождения (1) и известково-активированных образцов. Мол.отн. CaO:SiO₂ в исходной смеси: 2-0,2, 3-0,4; 4-0,6; 5-0,8; 6-1,25. Температура активации – 95°C, продолжительность – 6 ч

Химический состав и некоторые свойства диатомитов различных месторождений РА после его известковой активации
(температура активации – 95°С, продолжительность – 6 ч)

Мол.отн. CaO:SiO ₂ в исходной смеси	Химический состав активированных диатомитов, масс.%									РН водной вытяжки	Удельная по- верхность, м ² /г
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaОбщ.	CaОсвоб.	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	CO ₂	п.п.п.		
	Диатомит Цовинарского месторождения										
исходный д-т	88,26	0,49	1,26	0,58	—	0,42	0,22	—	8,6	6,5	19
0,2	71,44	0,63	1,54	12,50	—	0,79	0,24	—	12,00	9,40	157
0,4	60,03	0,71	1,74	23,28	—	0,98	0,18	—	12,90	9,61	257
1,00	39,47	0,41	1,68	38,04	—	0,63	0,24	—	19,00	10,90	140
1,25	36,47	0,25	1,09	42,60	—	0,42	0,20	—	18,30	11,71	148
1,35	34,59	0,55	1,07	44,31	2,84	1,04	0,21	—	18,00	12,3	159
	Диатомит Джрадорского месторождения										
исходный д-т	86,50	0,36	5,24	1,50	—	0,99	0,36	2,29	6,18	7,5	37
0,2	69,96	0,17	4,99	11,66	—	1,00	0,34	1,20	12,64	9,0	138
0,4	58,30	0,17	4,33	21,00	—	1,01	0,30	1,98	16,15	9,5	200
0,8	38,50	0,18	5,00	31,30	—	0,97	0,30	2,70	15,74	10,2	100
0,9	36,00	0,17	4,30	30,54	0,25	0,87	0,34	1,90	28,90	11,6	67
1,15	36,90	0,15	4,20	40,06	2,5	0,95	0,33	2,30	18,60	12,4	65
	Диатомит Воротанского месторождения										
исходный д-т	70,00	5,50	13,00	2,20	—	1,0	0,87	0,3	7,06	7,6	40
0,2	58,00	5,30	12,80	10,99	—	0,80	0,83	1,50	9,6	9,5	110
0,32	54,30	4,70	12,68	16,50	—	0,90	0,80	1,60	9,8	9,7	132
0,41	49,30	4,10	12,30	19,00	—	1,00	0,79	2,20	11,21	9,8	180
0,69	43,74	3,66	9,67	28,18	—	0,67	0,76	1,80	11,50	10,4	90
0,9	39,80	3,20	8,00	33,60	3,7	0,85	0,70	2,90	11,50	12,5	80

На дериватограммах активированных диатомитов в течение 6 ч (рис.1) температура максимума экзотермического эффекта не изменяется с увеличением мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в реакционной смеси до 0,8 включительно. Увеличивается лишь интенсивность эффекта, что объясняется увеличением содержания гидрометасиликата кальция в продуктах активации (рис.1). Неизменность температуры экзотермического эффекта (830-835°C) свидетельствует о том, что при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ с исходной реакционной смеси 0,2-0,8 образуется гидрометасиликат кальция с одинаковым мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,8$ и в продуктах остается непрореагировавший аморфный кремнезем. При увеличении мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$ в исходной смеси превращение гидрометасиликата кальция в волластонит происходит в более широком температурном интервале, пик асимметричен, высота пика постепенно уменьшается, а температура максимума смещена в более высокую температурную область (835-870°C). Диффузность экзотермического пика свидетельствует о том, что в области этого эффекта в волластонит превращается непрерывный ряд гидрометасиликатов кальция типа С-S-H (I) с различными мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$. Такое объяснение подтверждается и ИК спектроскопическими данными.

При изменении продолжительности известковой активации диатомитов, при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси, равном 0,8, температура экзотермического эффекта не изменяется. При увеличении продолжительности обработки до 2 ч наблюдается рост интенсивности этого эффекта с одновременным уменьшением температурного интервала процесса превращения гидрометасиликата кальция в волластонит. При экспозициях 6-16 ч вид пика экзотермического эффекта не меняется.

На дериватограммах диатомита, активированного при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси, равном 1,25, в течение 1 ч на пике экзотермического эффекта появляется высокотемпературное плечо, а сам эффект смещается в область более высоких температур. Наличие высокотемпературного плеча у экзотермического эффекта связано с тем, что при известковой активации диатомитов с мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,8$ сначала образуются гидрометасиликаты кальция различной основности, а затем сравнительно высокоосновные и реакционноспособные гидросиликаты кальция взаимодействуют со свободным аморфным SiO_2 и постепенно превращается в более устойчивое в данных условиях сравнительно низкоосновное гидрометасиликатное соединение типа С-S-H (I).

В отличие от Цовинарского диатомит Джрадзорского месторождения полностью взаимодействует с известковым молоком до мол. отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,8$ включительно, а при дальнейшем увеличении этого отношения в реакционной смеси в полученном осадке остает-

ся свободный $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл.). Кроме того, как видно из рис.2, экзотермический эффект при $850-870^\circ\text{C}$, относящийся к превращению C-S-H в воластонит, отличается от аналогичного эффекта продуктов, полученных на основе диатомитов Цовинарского месторождения. По-видимому, это связано с минералогическим составом диатомитов.

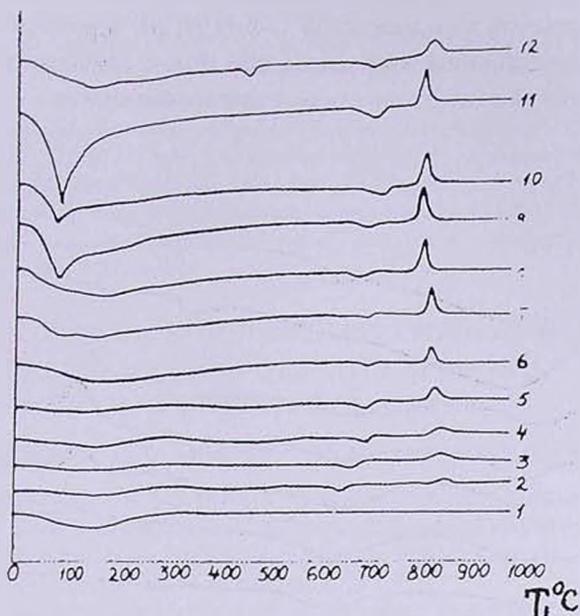


Рис.2. Термограммы исходного диатомита Джрадзорского месторождения (1) и известково-активированных образцов. Мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси: 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2; 5-0,3; 6-0,4; 7-0,5; 8-0,6; 9-0,7; 10-0,8; 11-0,9; 12-1,15. Температура активации – 95°C , продолжительность – 6 ч.

Примесные компоненты также играют большую роль в характере образования гидрометасиликатов кальция типа C-S-H (I).

С увеличением мол.отн., $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси от 0,05 до 0,9 экзотермический эффект становится более ярким и острым. При мол.отн. в исходной смеси $\text{CaO}:\text{SiO}_2 > 0,9$ появляется эндотермический эффект при $450-480^\circ\text{C}$, связанный с появлением в продуктах небольшого количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл.).

При мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,15$ острота пика экзотермического эффекта уменьшается, пик расширяется в сторону высоких температур, что свидетельствует об образовании сравнительно высокоосновных гидрометасиликатов кальция типа C-S-H (I) [7].

В аналогичных условиях при известковой активации природных диатомитов со сравнительно высоким содержанием примесных минералов (диатомиты Воротанского месторождения), следовательно, с низким содержанием активного кремнезема (табл.), характер кри-

вых ДТА полученных продуктов значительно изменяется (рис.3). На термограмме исходного диатомита наблюдается широкий эндотермический эффект при 400-500°C, показывающий присутствие значительного количества монтмориллонита, которое при известковой активации с увеличением молярного отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси постепенно уменьшается и при мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2 \geq 0,8$ практически исчезает. В процессе известковой активации образование гидросиликатов кальция типа С-S-H (I) на термограммах фиксируется экзотермическим эффектом при более высоких температурах 900-950°C и со сравнительно слабой интенсивностью.

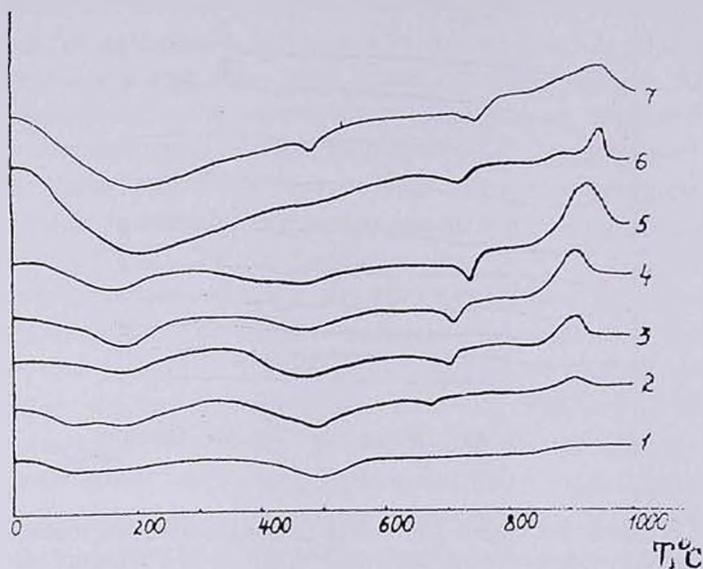


Рис.3. Термограммы исходного диатомита Воротанского месторождения (1) и известково-активированных образцов (2-7). Мол.отн. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси 2-0,10; 3-0,28; 4-0,33; 5-0,35; 6-0,77; 7-0,9. Температура активации - 95°C, продолжительность - 6 ч.

Это связано с тем, что при известковой активации диатомитов со сравнительно высоким содержанием примесных минералов гидроксид кальция взаимодействует также с глинистыми минералами, образуя гидроалюмосиликаты кальция, о чем свидетельствуют также данные рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов [2].

Таким образом, при известковой активации диатомитов различных месторождений с увеличением чистоты диатомитов увеличивается интервал молярного отношения взаимодействующих компонентов (0,7-1,25). С увеличением примесных минералов в диатомите экзотермический эффект превращения гидрометасиликатов кальция в воластонит на кривых ДТА сдвигается в сторону высоких температур, что может служить критерием оценки полученного продукта.

ԳԵՐԻՎԱՏՈՎԱՅԻՆԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՐԱՅԻՆ-ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԵՎ ՈՐԱԿԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տարբեր խառնուրդային միներալներ պարունակող բնական դիատոմիտների կրային ակտիվացման ժամանակ ելանյութային խառնուրդի $CaO:SiO_2$ մուլյար հարաբերության և պրոցեսի տեղադրման ազդեցությունը C-S-H (I) տիպի կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների վոլաստոնիտի փոխարկվելու էֆեկտի ձևի, ինտենսիվության և ջերմաստիճանային տիրույթի վրա:

Յուլյ է տրվել, որ առաջին հերթին կրակաթի հետ փոխազդում է դիատոմիտներում պարունակվող ամորֆ սիլիկաճողը՝ առաջացնելով կալցիումի հիդրոմետասիլիկատներ C-S-H (I) տիպի, որից հետո կալցիումի հիդրօքսիդը փոխազդում է նաև կավային միներալների հետ, միաժամանակ առաջացնելով նաև կալցիումի հիդրոպլյումոսիլիկատներ:

Յուլյ է տրվել, որ C-S-H (I) տիպի հիդրոմետասիլիկատների վոլաստոնիտի փոխարկվելու էկոթերմիկ էֆեկտը Մոլինարի հանքավայրի դեպքում, ի տարբերություն մյուս հանքավայրերի, նման է կառուտիֆիկացման եղանակով կրակաթով արկալիասիլիկա-հոդային լուծույթից ստացված C-S-H (I) տիպի կալցիումի հիդրոմետասիլիկատների առաջացրած նույնատիպ էֆեկտին:

APPLICATION OF THE METHOD OF DERIVATOGRAPHIC ANALYSIS FOR QUALITY AND QUANTITY APPRAISAL OF LIME ACTIVATED DIATOMITES

H. G. MANUKYAN, G. G. MARTOROSSYAN and K. A. KOSTANYAN

Influence of molar ratio of $CaO:SiO_2$ in initial mixtures and duration of process of lime activation of natural diatomites with different contents of additives, intensity and temperature interval of exothermal effect of conversion of hydrometasilicates calcium by C-S-H (I) type into volastonite has been studied.

It has been shown that the lime milk first react with amorphous silica diatomites, with formation of calcium hydrometasilicates C-S-H (I) type, after that, calcium hydroxide reacts with argillaceous minerals forming calcium hydroalumosilicates.

It is ascertained that exothermal effect of conversion of calcium hydrometasilicates of C-S-H type into volastonites of Tsovinar's deposit. in contrast to other deposits, is identical to the same effect for pure calcium hydrometasilicates, formed by caustification of alkalines silicate solutions of lime milk.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Костанян К.А., Степанян Е.С., Микаелян А.Г. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.120.
- [2] Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Анакчян Э.Х., Микаелян А.Г., Степанян Е.С., Костанян К.А. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.126.
- [3] Цветков И.А. Методы изучения осадочных пород. М., Гостеолтехиздат, 1957, с.611.
- [4] Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л. Дериwатогрaф. Будапешт. Венгерский оптический завод, 1978, с.130.
- [5] Берг Л.Г. Введение в термографию. М., Наука, 1969, с.395.
- [6] Пашкевич Л.А., Броневоy В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, с.130.
- [7] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Гукасян Дж.М. // Гидросиликаты кальция и их применение. Тезисы докладов I Всесоюзного семинара. Каунас. 1980, с.87.
- [8] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Казимян А.А., Надоян Э.М. А.с. 1060567 (1983) // Б.И. 1983, №46.