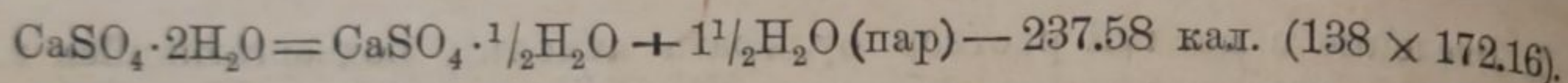


## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА С ИЗВЕЩЬЮ

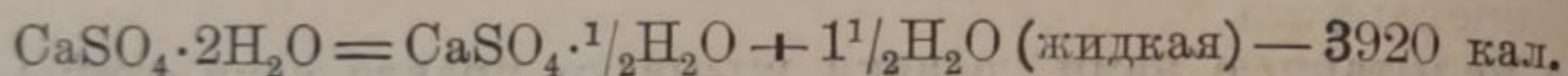
А. В. Волженский

Академия коммунального хозяйства

Процесс производства штукатурного гипса на заводах базируется на реакции, характеризующейся выделением воды и поглощением тепла. Предполагая по ле-Шателье, что разложение гипса протекает при  $128^\circ$  и что имеет место нагревание материала до этой температуры, реакцию можно выразить уравнением:

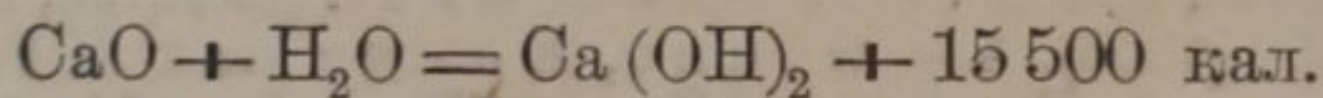


Если ту же реакцию рассчитывать с выделением воды в жидком виде и без учета нагревания массы, то, по Томсену, потребуется меньшее количество тепла:

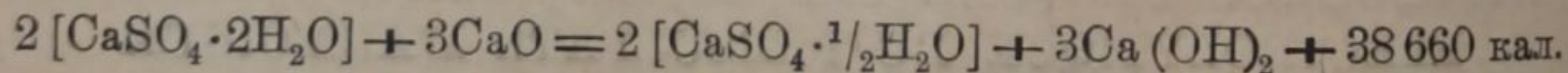


Штукатурный гипс в строительстве применяется в подавляющем большинстве случаев в смеси с гашеной известью, которая при расчете на пушонку берется в количестве 1—5 весовых частей на 1 весовую часть гипса.

Реакция гашения извести водой протекает со значительным выделением тепла:



Тепло от гашения применяющейся в строительстве извести бесполезно теряется, между тем как утилизация его могла бы представить значительные выгоды. Учитывая эндотермичность образования полуводного гипса, с одной стороны, экзотермичность реакции гашения извести, с другой, и, наконец, использование их в смеси друг с другом, было поставлено исследование взаимодействия гипса с известью. Последнее может быть выражено следующей синтетической реакцией:



Сильно выраженный экзотермический характер этой реакции указывает на возможность априорного предположения о практической ее осуществимости.

Действительно, если ввести в данную реакцию 85% известь-кипелку, то по стехиометрическим законам на 344.0 кг гипса следует брать  $\frac{56.3}{0.85} \approx 200$  кг извести. В таком случае, предполагая полное поглощение известью воды гипса, получится смесь из 290.0 кг. полугидрата и 254 кг пушонки. Теоретическая температура реакции при указанных компонентах должна быть следующей: теплоемкость полуводного гипса 0.197 и извести 0.28. Поэтому для нагрева 290 кг гипса на  $1^\circ$  потребуется тепла  $0.197 \cdot 290 = 57.13$  кал. и для нагрева гидратной извести  $0.28 \times 254 = 71.1$  кал., т. е. для всей смеси  $57.13 + 71.1 \approx 128$  кал. Так как при реакции выделяется 38 658 кал., то теоретическая температура смеси должна быть равной  $\frac{38660}{128} \approx 302^\circ$  (считая от  $0^\circ$ ).

Если вследствие теплопотерь и частичного испарения воды будет достигнута температура лишь в  $\frac{302}{2} = 151^\circ$ , то это окажется вполне достаточным для дегидратации гипса, которая по ле-Шателье интенсивно протекает уже при  $128^\circ$ , фактически начинаясь при температурах ниже  $100^\circ$ .

Взаимодействие двуводного гипса и извести издавна привлекало внимание исследователей как советских, так и иностранных. Однако изучению подвергалось исключительно воздействие гипса на процесс гидратации окиси кальция.

В частности Ferragi<sup>1</sup> в результате своих исследований отметил тот факт, что известки кипелка при гашении в присутствии двуводного гипса увеличивается в своем объеме значительно меньше, чем это имеет место в отсутствии указанного соединения.

Подобное же наблюдение сделано и Александровым,<sup>2</sup> количественно установившим влияние добавок гипса на расширяемость извести при гашении. Проф. П. П. Будников<sup>3</sup> изучал действие гипса на скорость гашения извести, причем им отмечено замедляющее действие гипса на гидратацию окиси кальция.

Вопрос о возможности прямой реакции между двуводным гипсом и окисью кальция и техническом ее использовании для получения смесей из полуводного гипса и известки-пушонки, повидимому, впервые был поставлен McAnally в 1930 г.

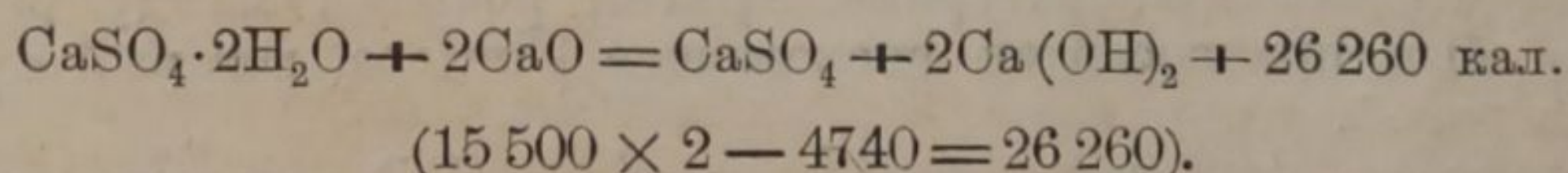
В опубликованной статье<sup>4</sup> он указывает общие соображения и указания о порядке осуществления реакции между двумя разбираемыми компонентами для получения смешанного известково-гипсового вяжущего материала.

Однако данные McAnally не нашли заметного отражения ни в заграничной, ни в советской литературе, и независимо от этого в 1936 г. нами было поставлено изучение реакции взаимодействия двуводного гипса и известки-кипелки как со стороны физико-химической ее сущности, так и технологических факторов, обеспечивающих получение практически ценных продуктов.

Результаты исследований по получению известково-гипсового вяжущего материала и его применению нами опубликованы ранее,<sup>5</sup> здесь же сообщаются данные о взаимодействии двуводного гипса и известки-кипелки при внешнем термическом воздействии на смесь обоих компонентов.

По ряду соображений теоретических и производственно-экономических для изучения были выбраны композиции из двуводного гипса и окиси кальция при следующих их соотношениях.

1. Стехиометрическое соотношение, определяемое реакцией образования гидрата окиси кальция и безводного сульфата кальция по схеме:

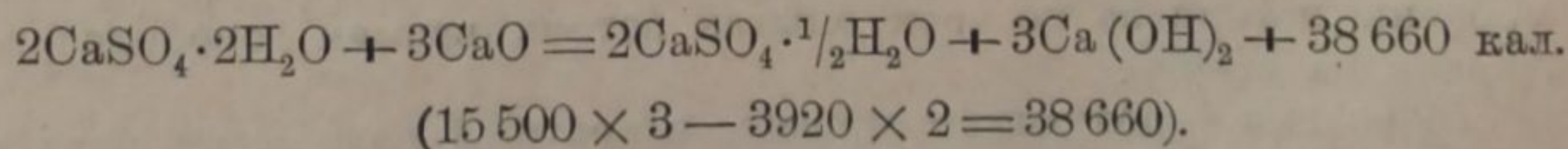


Теоретическое весовое соотношение между сульфатом и окисью кальция в данном случае равно  $\frac{172.1}{56.2} \approx 1:0.65$ .

Молекулярное соотношение равно 1:2.

Действительные количества смешиваемых компонентов зависели от содержания в гипсе гидратной воды и активности извести кипелки. При высококачественном гипсе и стандартной извести (напр. 85%) на 1 вес. часть первого материала нужно брать  $\frac{0.65}{0.85} = 0.76$  вес. части извести.

2. Стехиометрическое соотношение, определяемое реакцией образования полуводного гипса по схеме:



Здесь весовое соотношение компонентов по реакции равно 1:0.49, что при 85% извести соответствует  $1; \frac{0.49}{0.85} = 1:0.58$ .

Молекулярное соотношение равно 2:3.

3. Третье соотношение было выбрано равным  $1:0.39 = \text{гипс} : \text{окись кальция}$ . Оно обусловилось как термохимическими расчетами, так и данными предварительных опытов, показавших возможность дегидратации гипса количествами извести, меньшими теоретических.

Молекулярное соотношение между гипсом и окисью кальция в этом случае равно  $1:1.2$ .

4. Четвертое соотношение взято равным  $1:0.29$  из предыдущих соображений. Молекулярное соотношение в данном случае равно  $1:0.89$ .

#### Влияние термического воздействия на взаимодействие гипса и окиси кальция

Многочисленные исследования, проведенные с двуводным гипсом,<sup>6</sup> показывают, что дегидратация его начинается при относительно низких температурах порядка  $50-70^\circ$ .

Скорость дегидратации, связанной с поглощением тепла, при этих условиях достаточно незначительна. Но если дегидратации подвергать двуводный гипс в смеси с негашеной известью, то можно предвидеть полное изменение характера явления, так как эндотермический процесс заменяется экзотермическим. В силу этого уже незначительная дегидратация гипса при относительно низких температурах должна приводить к гашению извести, связанному с выделением тепла и общим повышением температуры всех компонентов смеси. Это обстоятельство должно вызывать дальнейшую повышенную дегидратацию гипса, разогревание компонентов и прогрессивную интенсификацию процесса.

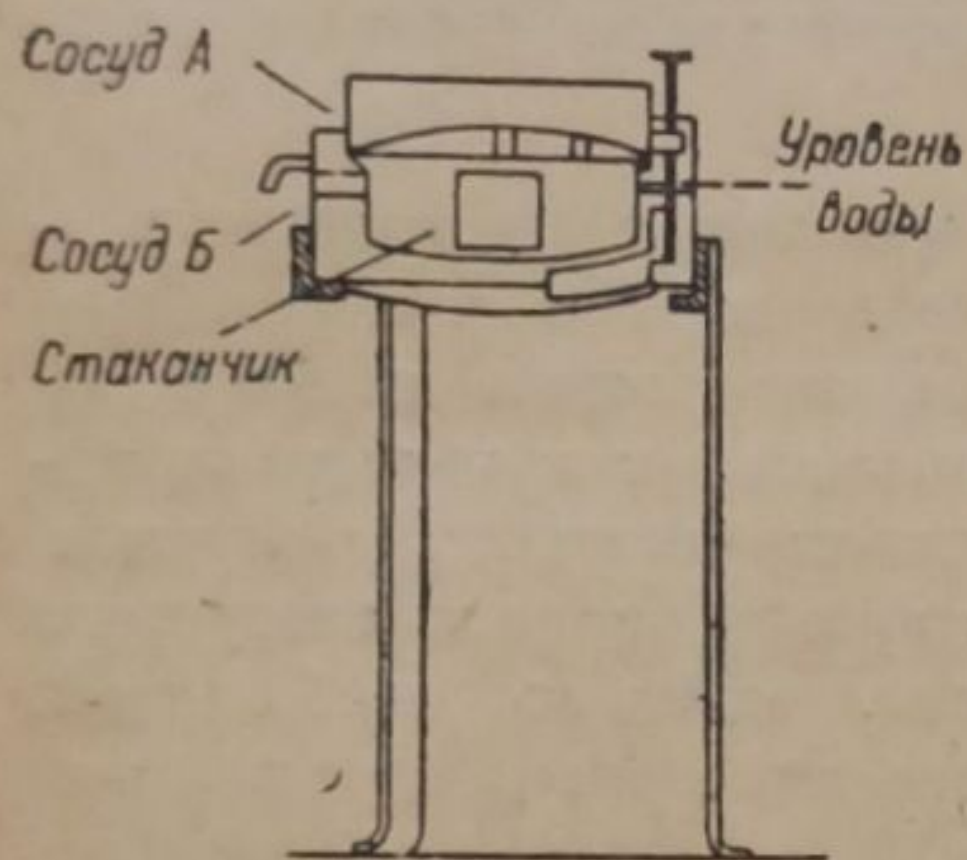


Рис. 1. Схема вискозиметра Энглера.

Таким образом, если смеси двуводного гипса и извести-кипелки подвергать внешнему термическому воздействию, то последнее на определенной стадии должно вызывать взаимодействие компонентов, о характере которого относительно легко делать суждения по температурным кривым нагревания.

Для определения температурных кривых реакции между разбираемыми соединениями был приспособлен вискозиметр Энглера, который схематически изображен на рис. 1.

Он состоит из двух медных сосудов А и Б. В кольцевое пространство между сосудами до указанного уровня наливалась вода. На дно внутреннего сосуда Б устанавливался медный стаканчик с внутренним диаметром 55 мм и высотой 57 мм. Вес стаканчика 60 г. Сосуд Б закрывается крышкой, имеющей два отверстия, одно из которых расположено в центре. Последнее использовалось для установки термометра.

Для опытов готовились порошки двуводного гипса и извести-кипелки, размолотые в фарфоровой шаровой мельнице и просеянные через сито с  $400 \text{ отв/см}^2$ .

Перед каждым опытом из порошков готовились смеси компонентов в вышеуказанных соотношениях и с учетом гидратной влаги гипса и активности извести. Гипс до смешения высушивался при  $40-45^\circ$  для удаления гигроскопической влажности. Готовая смесь в количестве 70 г всыпалась в медный стаканчик, причем уровень материала во всех опытах встряхиванием доводился до определенной метки на стенке.

Опыт проводился следующим образом: в сосуд А наливалась вода до установленного уровня, после чего последняя доводилась до кипения, которое поддерживалось в продолжение всего опыта. В отверстие крышки внутрь сосуда Б вставлялся термометр, по которому устанавливался момент достижения прибором максимальной температуры, что обычно имело место при  $94^\circ$ . После этого крышка сосуда Б снималась, и в последний быстро устанавливался медный стаканчик

со смесью гипса и извести. Далее сосуд закрывался и в материал через центральное отверстие немедленно опускался термометр, имеющий комнатную температуру. Шарик термометра ставился в толщу материала в центре стаканчика, в средний слой. Сейчас же после установки термометра отмечались время и температура материала в медном стаканчике. В дальнейшем отсчеты производились каждые три минуты в моменты интенсивного подъема температуры (в пределах 120—200°). Эти отсчеты производились ежеминутно и даже через полминуты.

Для получения сравнительных данных в том же приборе подвергались нагреванию чистый гипс различных месторождений, а также уже прореагировавшие в приборе и охлажденные смеси гипса с известью. Следовательно, в последнем случае нагревались смеси дегидратированного гипса и извести-пушонки. Так как они обычно заполняли весь объем медного стаканчика, то перед новым нагреванием производилось уплотнение массы до установленной метки.

В отдельных случаях после нагревания смесей, а также чистого гипса в приборе делалось определение оставшейся гидратной воды в материале.

Для опытов были использованы гипсы Никитовского и Филинского месторождений следующего химического состава (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Вода гидр.
Никитовское . . .	0.25	Следы	32.95	Следы	46.43	20.56
Филинское . . .	0.38	0.15	32.31	0.12	46.22	20.42

Извести, полученные обжигом в гофманской и шахтной печах, были взяты с московских заводов.

Известь, полученная в гофманской печи Дорогомиловского завода, характеризовалась отсутствием пережога. Активность ее — 86.30%, начало гашения — 3½ мин. Известь, полученная в шахтной печи с активностью 78.12% и началом гашения 8 мин., имела значительное количество пережога, сильно замедлявшего ее гидратацию.

Исходя из этих активностей, рассчитывался состав смесей. Результаты опытов представлены на рис. 2—4. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

При нагревании извне смесей двуводного гипса с известью-кипелкой с определенного температурного порога начинается экзотермическое взаимодействие указанных компонентов с образованием дегидратированного гипса и извести-пушонки.

В силу выделения при этом тепла температуры смесей явственно начинают обгонять температуру чистого гипса уже около 70°.

Если сравнивать температуры смесей с уже прореагировавшими составами, то „обгон“ последних замечается при температурах около 90°. До 100° нагревание материала идет под влиянием внешнего источника и экзотермии реакции. При достижении мате-

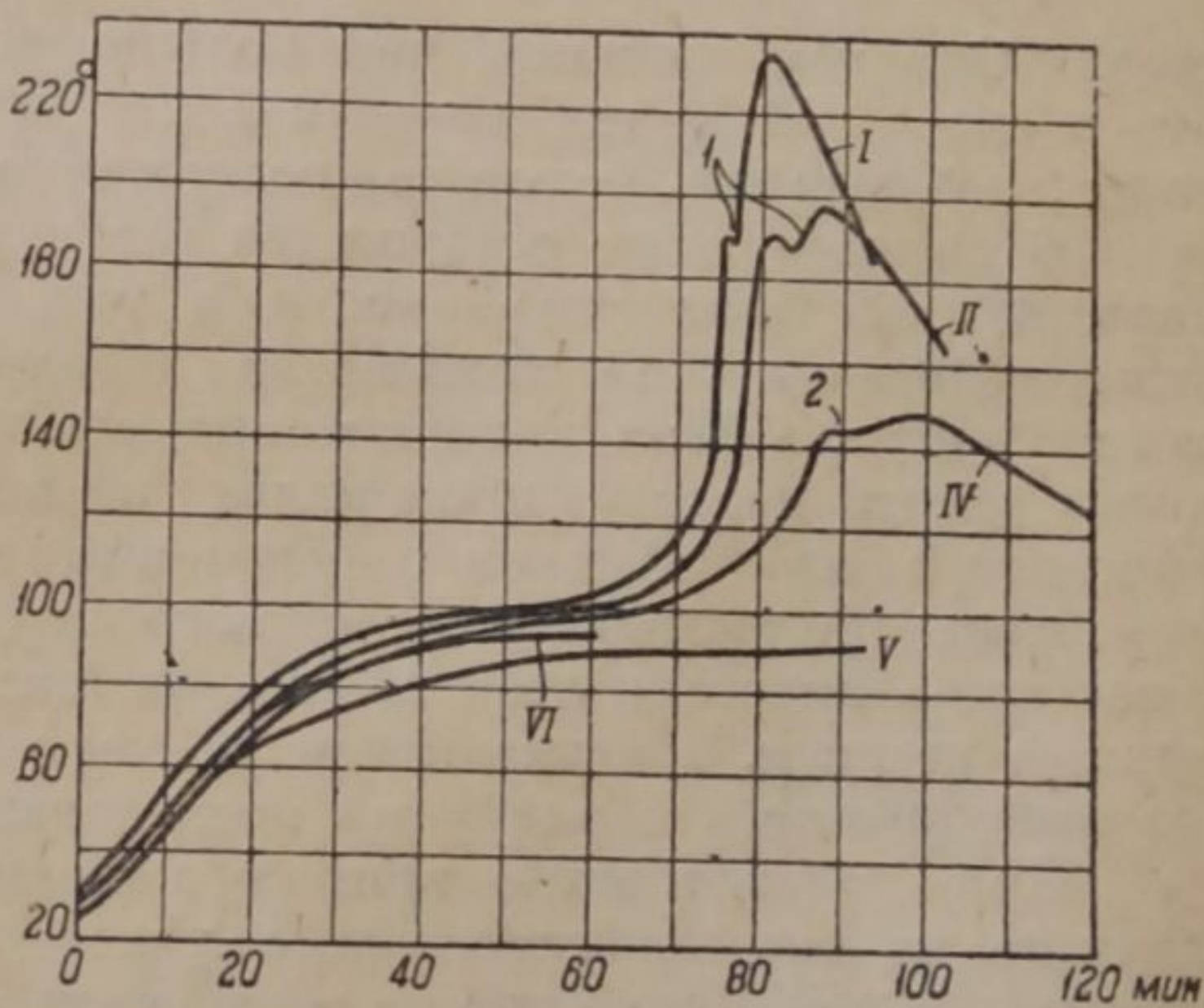


Рис. 2. Смесей никитовского гипса и извести из гофманской печи.

I — рецептура 1. Гидратной воды после нагревания 1.28%, II — рецептура 2. То же 3.22%, IV — рецептура 4. V — гипс двуводный. Гидратной воды после нагревания 20.18%, VI — реагирующая смесь — рецептура 1.

риалом  $100^\circ$  подача тепла извне прекращается и остается только "внутреннее самонагревание", что на кривых отражается в виде пологих участков. Дальнейший прогрессивно нарастающий ход реакции приводит к скачкообразному подъему температуры. Начало последнего можно отнести примерно к  $110^\circ$ . По достижении определенного максимума температура смесей начинает снижаться. Следует отметить, что интенсивность подъема температуры до максимума, последующее снижение ее, а также высота максимума зависят непосредственно от свойств исходных компонентов и их количественного соотношения.

Быстро гасящаяся известь гофманских печей дает более крутые подъемы в сравнении с пережженной известью шахтных печей. Особенно же характерны достигаемые максимумы: для первой извести он лежит при  $234^\circ$  и для второй — при  $188^\circ$  для одного и того же состава № 1.

Для быстро гасящейся извести подъем температуры до максимума и последующее снижение ее происходят быстро, в то время как у шахтной извести

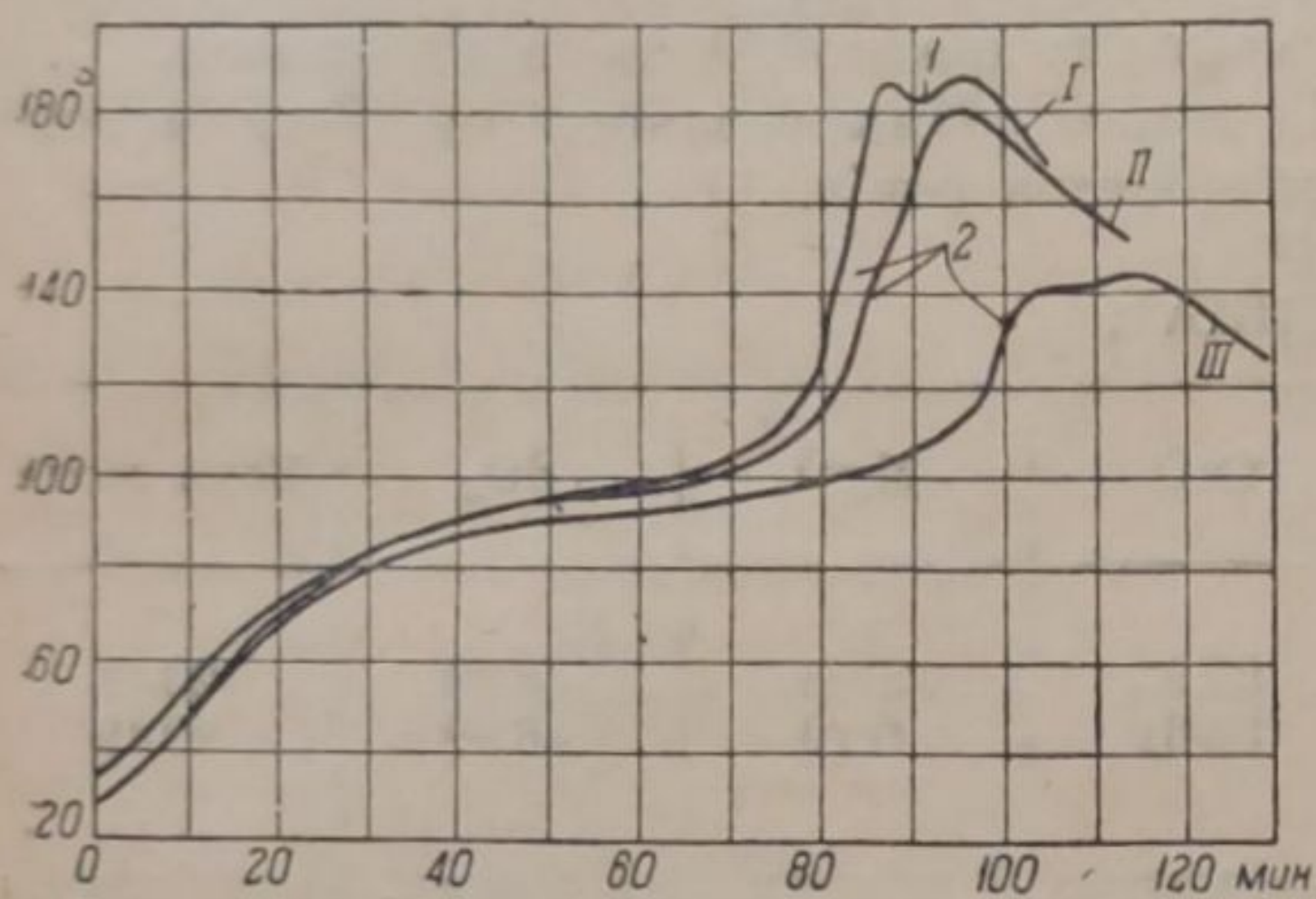


Рис. 3. Смесей филинского гипса и извести из шахтной печи.

I — рецептура 1, II — рецептура 2, III — рецептура 3.

става. Она тем меньше, чем больше содержание гипса в смеси. Характерно, что в смеси № 1, где теоретически должна произойти полная дегидратация гипса, наблюдалось некоторое содержание гидратной воды ( $1.28\%$ ).

В определениях оставшейся влаги после реагирования смесей с шахтной известью не было уверенности в том, что полученные данные характеризовали действительное количество дегидратированного гипса во время нагревания прибора. При наличии пережога могло оказаться, что фактически гидратация части извести происходит не в условиях опыта, а в условиях высоких температур при обычном определении гидратной воды при  $250-350^\circ$ .

Несовершенство стандартного метода определения гидратной воды в известково-гипсовых смесях, включающих быстро гасящиеся равномерно обожженные извести, в незначительной мере искажает результаты, но тем не менее это следует иметь в виду при исследованиях.

При рассмотрении кривых нагревания смесей извести и гипса можно заметить на них специфические участки с изломами и впадинами, отмеченные цифрами 1, 2. Происхождение этих участков, по видимому, следует отнести на счет поглощения тепла и замедления реакции при разложении определенных гидратов гипса.

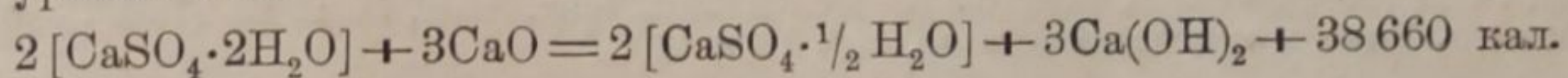
На всех кривых, включающих температуры выше  $180^\circ$ , отмечены участки 1, которые, надо полагать, обусловлены разложением полуводного гидрата с образованием ангидрита. Судя по переломам на кривых, указанное разложение происходит при температурах  $188-192^\circ$  (рис. 2, 3 и 4).

Поглощение тепла при разложении и замедление в выделении последнего особенно отчетливо заметно у извести, содержащей пережог. В этом случае интенсивный расход тепла на разложение гидрата не успевает быстро воспол-

няться притоком тепла от гидратации окиси кальция, относительно медленно протекающей. В силу этого на протяжении 2—3 мин. наблюдается общее снижение температуры материала. Такое достаточно резко выраженное явление наблюдается и при быстро гасящейся извести, но с повышенным содержанием гипса (рецептура 2).

Подобные же участки кривых, обозначенные цифрой 2, наблюдаются и при более низких температурах и в частности около 142°. На кривых смесей с большим содержанием извести (рецептуры № 1 и 2) изломы при 142° мало заметны, ибо потребление тепла на разложение гидрата быстро восполняется гасящейся известью, взятой в относительно большом количестве. Однако при уменьшении доли извести и снижении интенсивности процесса (рецептуры № 3 и 4 на рис. 2, 3 и 4) переломы становятся вполне заметными и характерными. Полученные данные указывают на ступенчатый характер взаимодействия дву-

водного гипса с окисью кальция. Кроме того, возникновение на кривых нагревания резких изломов является одним из свидетельств того, что дегидратация гипса и гидратация окиси кальция не представляют одного процесса, совершающегося одновременно. Можно было бы предположить, что двуводный гипс, находясь в соприкосновении с известью, отдает последней свою воду в жидкой фазе. В этом случае реакция непосредственно выразилась бы одним уравнением:



Если такое взаимодействие и имеет место, то практически количественная роль его незначительна. Кривые нагревания, а также ряд других наблюдений показывают, что подавляющая масса обоих компонентов реагирует друг с другом по следующей схеме. Под влиянием нагревания происходит выделение из гипса воды в жидком виде. Далее вода переходит в пар, который, быстро пронизывая материал, встречает окись кальция и гидратирует ее. Таким образом при гидратации извести выделяется не только тепло гашения, но и конденсации пара. При такой схеме только и возможна та скорость взаимодействия компонентов, которая наблюдается практически. Кривые показывают, что реакция в основной массе материала протекает в течение 10—15 мин.

Термические эффекты при взаимодействии двуводного сульфата кальция с известью, как видно из данных, в большой мере зависят от свойств компонентов. Поэтому является рациональным положить эту реакцию в основу метода для более глубокого определения различных гидратов гипса. Это может быть достигнуто изучением термических кривых смесей широкого диапазона.

Главный вывод из представленных данных следующий: взаимодействие двуводного гипса и извести-кипелки, начинаясь при температурах 70—80°, характеризуется относительно незначительной интенсивностью до 110—115°.

При достижении этих температур начинается бурное взаимодействие компонентов с полным исчерпанием энергетических ресурсов в кратчайший срок. По аналогии с топливом указанная температура является своеобразной

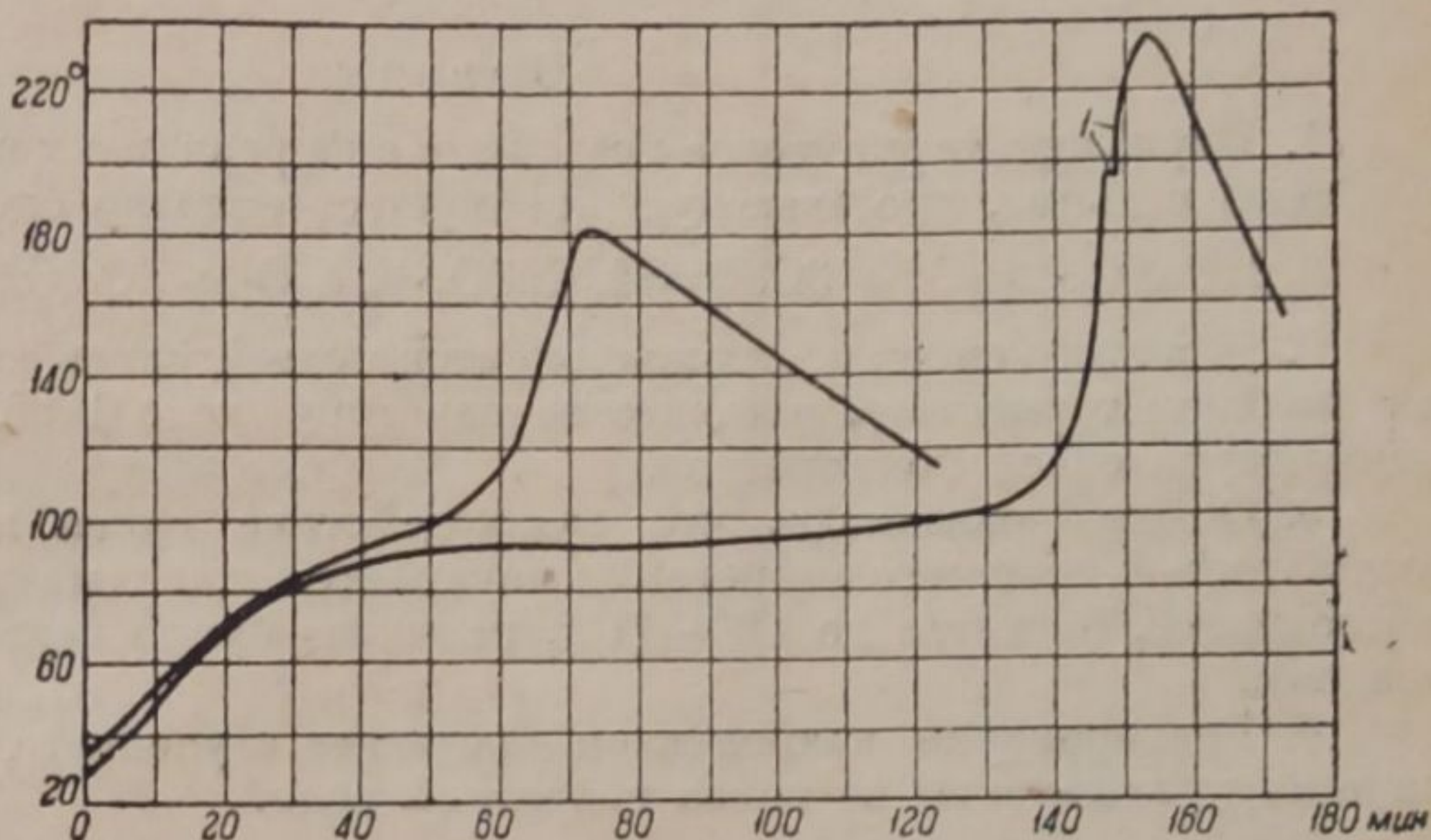
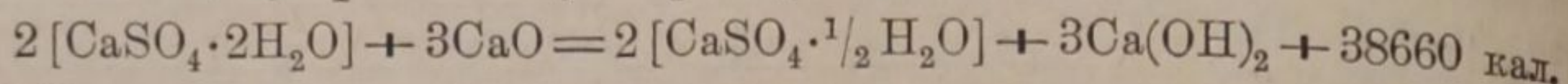


Рис. 4. Смесь никитовского гипса и шахтной извести.

„температурой воспламенения“, за которой реакция идет „сама собой до конца“. Следовательно, практическое осуществление разбираемой реакции должно сводиться к созданию в массе материала местного или общего разогревания до 110—115°, обеспечивающего быстрый ход процесса и получение смеси из технически полноценных штукатурного гипса и извести-пушонки. Опыты, проведенные в заводских условиях, показывают, что взаимодействие двухводного гипса и извести легко достигается или смачиванием их смесей небольшим количеством воды, вызывающим частичное гашение извести, дальнейшее общее разогревание материалов и течение процесса, или совместным размолотом компонентов. Продукты взаимодействия оказались идентичными получаемым смешением заводского алебаstra и известкового теста. Применение их в строительстве обеспечивает частичный отказ от строительства алебастровых заводов, сохраняет топливо, расходуемого на обжиг штукатурного гипса, и возможность промышленного метода изготовления строительных растворов.

#### Выводы

1. Изучалось термическое воздействие на реакцию между двухводным гипсом и окисью кальция, протекающую преимущественно по схеме



2. Для этой смеси обоих компонентов подвергались нагреванию в специальном водяном термостате, имеющем температуру около 100°. При этом измерялась температура смеси компонентов.

3. Опыты показывают, что взаимодействие гипса и окиси кальция под воздействием внешнего нагревания начинается при температуре 70—80°. Смесь компонентов, нагретая до 110—115°, начинает бурно реагировать за счет тепла реакции.

4. Реагирование компонентов протекает ступенчато, согласно такому же характеру выделения из гипса гидратной воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

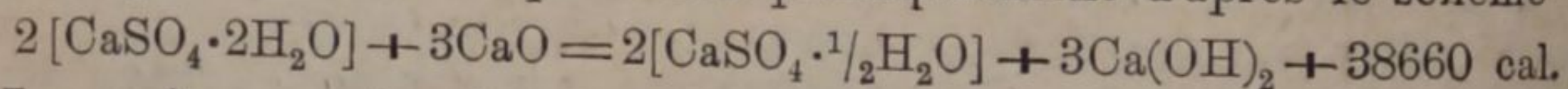
1. Tonind. Zeit., № 25 (1935). — 2. И. А. Александров. Строит. мат., № 5, 83 (1930). — 3. П. П. Будников. Строит. мат., № 7, 16—21 (1936). — 4. McAnally. Rock Products, т. XXXIII, № 14 (1930). — 5. А. В. Волженский. Строит. мат., № 2, 26 (1938). — 6. П. П. Будников. Гипс и его исследование, стр. 19 и 110.

Поступило в Редакцию  
27 ноября 1938 г.

#### LA RÉACTION DU GYPSE DIHYDRIQUE AVEC LA CHAUX

A. V. Volženskij

1. On a étudié l'effet thermique produit sur la réaction entre le gypse dihydrique et l'oxyde de calcium qui a lieu principalement d'après le schème



2. Les mélanges des deux composants furent soumis à la chauffe dans un thermostat à eau spécial, ayant une température de 100° environ. Pendant ce procès la température du mélange des composants fut mesurée.

3. Les expériences montrent que la réaction du gypse et de l'oxyde de calcium commence sous l'action de la chauffe extérieure à 70—80°. Le mélange des composants chauffé jusqu'à 100—115° commence à réagir fortement pour le compte de la chaleur de la réaction.

4. La réaction des composants se produit par degrés conformément au caractère analogue du dégagement de l'eau hydratée du gypse.

## НОВЫЙ ХИМИЧЕСКИ-СТОЙКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПЕЧЕЙ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНИСТОГО НАТРИЯ

П. П. Будников и К. М. Шмуклер

Лаборатория технологии силикатов Харьковского химико-технологического института  
им. С. М. Кирова

До настоящего времени нет еще достаточно химически-стойкого огнеупорного материала для футеровки печей в производстве сернистого натрия из сульфата. Применяемый для этих целей шамотный огнеупор не отвечает требованиям, предъявляемым к огнеупорам этой важной отрасли химической промышленности, так как он достаточно активно разъедается шихтой, при плавке ее в восстановительной атмосфере даже при сравнительно невысокой температуре ведения процесса (850—1000°). Отсутствие же химически стойкого футеровочного материала вызывает необходимость в частых ремонтах печных агрегатов и лимитирует стахановские методы работы на предприятиях изготовления сернистого натрия. Отсюда понятна вся важность поставленной нами задачи, особенно в настоящее время, когда все должно быть организовано для дальнейшего разворота стахановского движения в химической промышленности. Для решения этой задачи нами был исследован предварительно изготовленный нами форстеритовый и шамотный кирпичи повышенного качества.

Шамотный кирпич был изготовлен из часов-ярской глины № 6 обычным способом пластической формовки. Основные данные, характеризующие полученный кирпич, даны в табл. 1 (стр. 368).

Для изготовления же форстеритового огнеупора был взят уральский дунит из Соловей-горы<sup>1</sup> следующего химического состава (в процентах):

MgO . . . . .	44.21
SiO <sub>2</sub> . . . . .	33.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO . . . . .	7.65
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.58
MnO . . . . .	0.14
CaO . . . . .	0.17
Щелочи . . . . .	0.28
H <sub>2</sub> O . . . . .	12.66

Σ = 99.52

Дунит — это глубинная, частично серпентинизированная порода, состоящая в основном из оливина (до 97%) с примесью хромита, магнезита и пикотита, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а иногда и колчедана.

Дунит был обожжен при 1450°, раздроблен на дробилке Блека, а затем размолот на бегунах до крупности зерен менее 2.5 мм. Шихта, состоящая из дунита, кварцита (зерна менее 0.1 мм), каустического магнезита и мелясы, тщательно смешивалась и затворялась под бегунами MgCl<sub>2</sub> крепостью в 12.5° Вé до влажности 8% (время обработки под бегунами 18 мин.). Сформованный

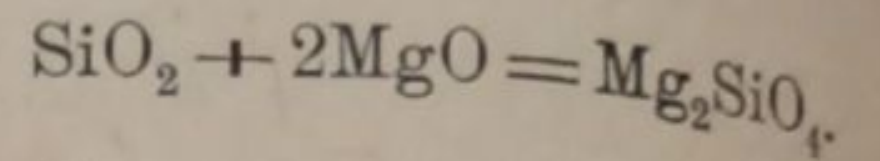


ТАБЛИЦА 1

№ п.п.	Название материала	Состав шихты в %	Химический состав в %	Относительная пористость в %	Водопоглощение в %	Объемная пористость в %	Объемный вес	Временное сопротивление в кг/см <sup>2</sup>	Деформ. под нагрузкой при высок. температуре	Термическая устойчивость
1	Шамотный кирпич	Шамот из часов-ярской глины № 6—60% Часов-ярской глины № 6—40%	SiO <sub>2</sub> — 58.32 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 35.44 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1.37 TiO <sub>2</sub> — 0.65 CaO — 0.82 MgO — 0.87	31—32	10.8	25.3	2.34	207.7—250	Начало 1320° С 40% — 1450 100% — 1450	После 10 тепловых циклов без изменений
2	Форстеритовый кирпич	Дунита из Соловей-горы, обожженного молотого. 100 вес. частей Кварцита молотого 2 вес. части Каустичн. магнезита молотого 12 вес. частей Меясы 0.8 вес. частей	—	87—88	12—14	25—28	2.45	160—340	Начало 1620—1660° Разрушение 1720—1770	—

кирпич на гидравлическом прессе после сушки, подвергался обжигу при температуре 1500—1600°. Усадка кирпича после обжига составляла около 1%.

Добавка к дуниту каустического магнезита имеет целью связать при обжиге кирпича свободный кремнезем с образованием форстерита:



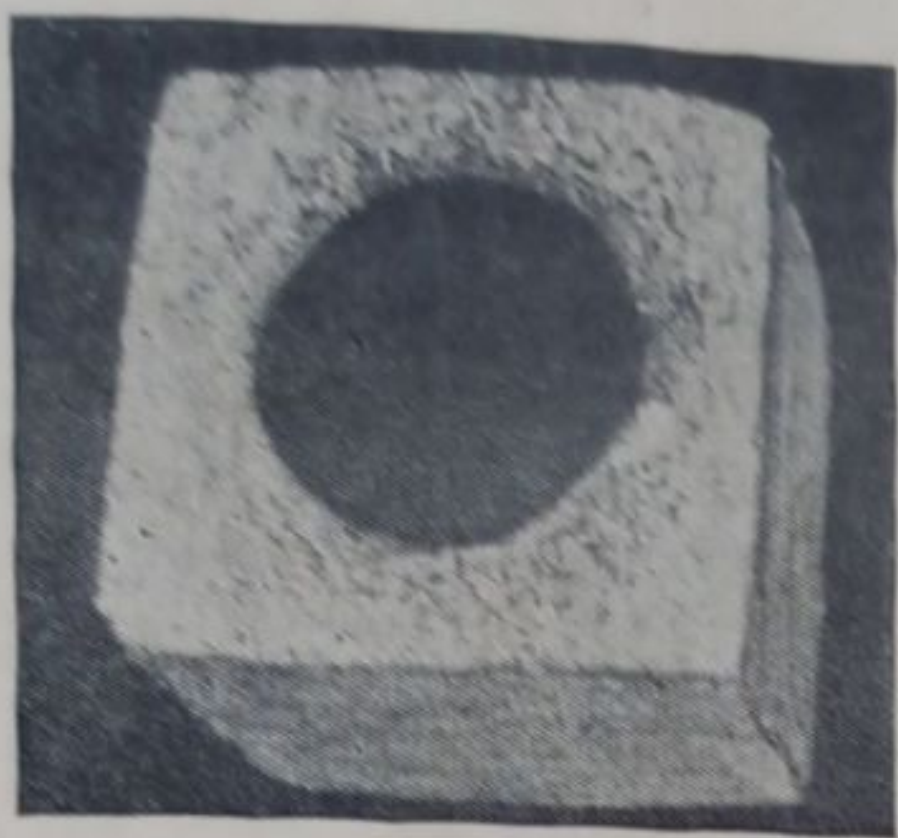
С другой стороны, MgO способствует получению изделий с более постоянным объемом при высоких температурах (MgO дает усадку).<sup>2</sup>

Основные данные, характеризующие полученный нами форстеритовый и шамотный кирпич, даны в табл. 1.

Вышеуказанные материалы подвергались воздействию шихты, состоящей из смеси сульфата с углем в отношении 3:2. Из исследуемых кирпичей вырезались кубики, размером 75 × 75 × 75 мм, в центре которых алмазным буром высверливались отверстия диаметром в 30 мм и глубиной в 30 мм. Высверленные отверстия плотно набивались 40 г смеси сульфата с углем вышеуказанного состава. Тонкость помола смеси при этом была такова, что весь порошок проходил через сито 900 отв/см<sup>2</sup> без остатка. Воздействие плава производилось в печи Гирш-Гехта при 1200° с выдержкой при этой температуре 2 часа. Контроль температуры производился оптическим пирометром.

После испытания остывшие образцы распиливались пополам, фотографировались и подвергались следующим исследованиям:

1) петрографическим исследованиям тонких шлифов из упорного материала на границе взаимодействия его с плавом и 2) определялась степень химического взаимодействия плава сернистого натрия с испытуемым материалом. Ниже даны результаты этих исследований.



а



б

Рис. 1. Разрушение шамотного кирпича после нагревания при  $1200^{\circ}$  в течение 2 час.

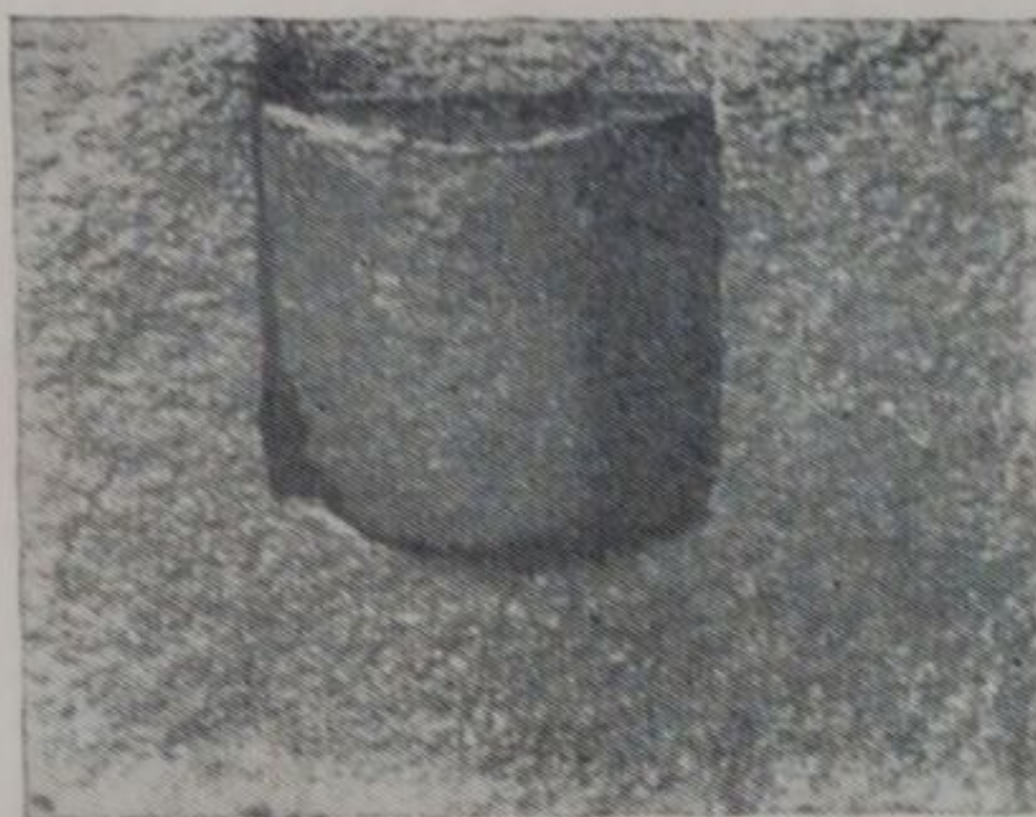


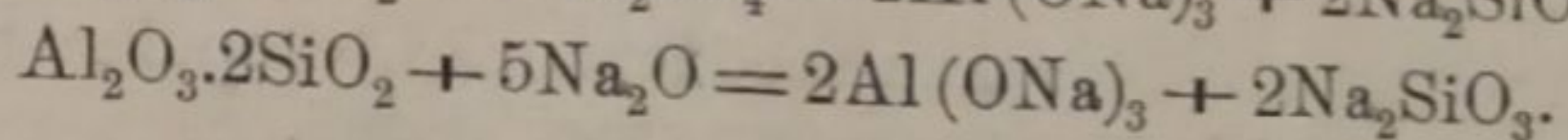
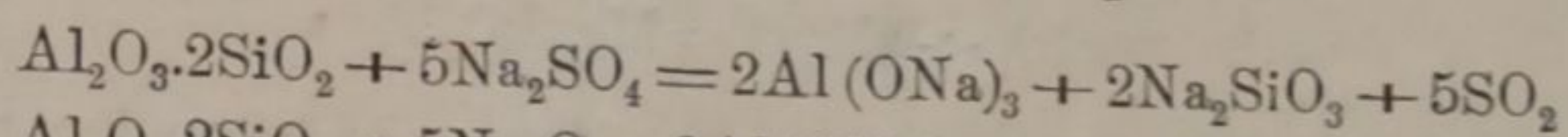
Рис. 2. Разрушение фотостеритового кирпича после нагревания при  $1200^{\circ}$  в течение 2 час.

## I. Шамотный кирпич

Образец представляет собою желтоватую с значительным количеством продолговатых и округлых пор основную массу, с равномерно и довольно густо рассеянными остроугольными зернами шамота размером до 2 мм. На границе кирпича с воздействующим веществом наблюдается заметное почернение связующей массы кирпича, проникшее вглубь до 8 мм.

При рассмотрении тонкого шлифа под микроскопом наблюдается окрашивание связующей массы в желтовато-бурый цвет от присутствия окислов железа. Связующая масса пронизана мелкими округлыми и неправильной формы порами и плотно пристала к угловатым зернам шамота. Местами в порах наблюдаются образования густо сплетенных иголочек муллита,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , особенно же в порах, ближайших к месту соприкосновения кирпича с расплавленной массой шихты. На границе с воздействующим веществом произошло образование тонкой пропитанной окислами железа изотропной стекловидной корочки, проникновение в поры образовавшегося шлака и незначительное разъедание связующей массы.

Разрушение шамотного кирпича при взаимодействии сульфата натрия и образовавшихся  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  протекает за счет реакций:



Обнаруженное в шлифе увеличенное количество муллита в порах кирпича, близких к месту соприкосновения с плавом, объясняется более благоприятными условиями выкристаллизовывания муллита в случае наличия сравнительно большого количества жидкой фазы, образуемой легкоплавкими силикатами, получающимися при взаимодействии массы кирпича с плавом, что видно из вышеприведенных уравнений. Образующийся муллит и наличие стекловидной корочки близко к месту разъедания кирпича несколько предохраняет последний от дальнейшего разъедания его плавом.

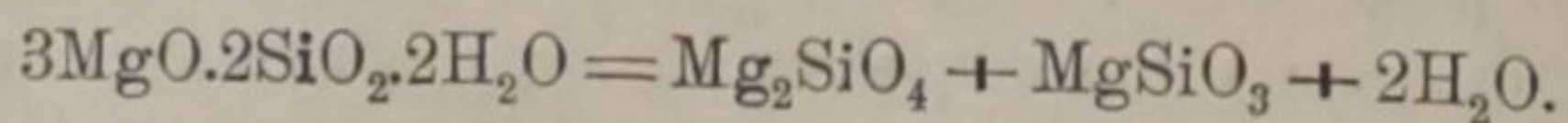
## II. Форстеритовый кирпич

Темнокоричневая плотная масса состоит из форстерита, фаялита и частично периклаза. Преобладающая масса кирпича построена из форстеритовых зерен неправильной формы размером до 0.35 мм. Эти зерна в проходящем свете прозрачны и частично грязноваты от мельчайших включений. Они обладают высоким светопреломлением и высокой интерференционной окраской. Зерна фаялита в проходящем свете красноваты, различных оттенков с высоким светопреломлением и с высокой силой двойного лучепреломления. Форма зерен неправильная, их диаметр около 0.04 мм. Эти зерна в большинстве случаев образуют поля и полоски между зернами форстерита и являются по отношению к ним как бы цементом. В ничтожных количествах наблюдаются зерна периклаза. Масса неравномерно пронизана сравнительно мелкими, неправильной формы порами. По мере приближения к границе соприкосновения кирпича с воздействующим веществом наблюдается просветление массы. Химического воздействия кирпича с реагирующей массой не наблюдается, что объясняется химической стойкостью ортосиликата магния,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , и периклаза к действию сульфата натрия,  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  при указанной температуре.

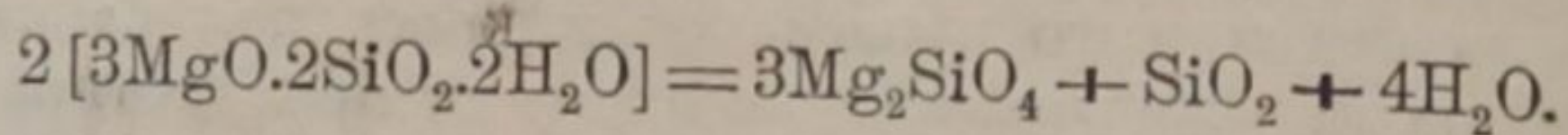
Таким образом форстеритовый кирпич, проявивший высокую химическую стойкость против воздействия плава сернистого натрия, является, по видимому, самым совершенным футеровочным материалом для печей производства сернистого натрия из сульфата.

Следует отметить, что форстеритовый огнеупор можно изготовлять также из змеевиков, широко распространенных в СССР, что решит огромную проблему

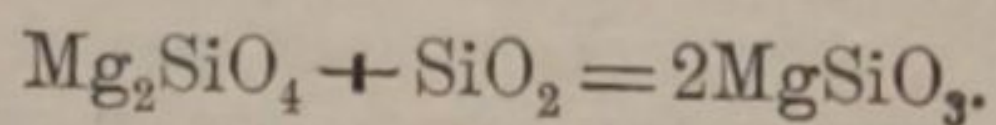
использования широкой базы природных богатств СССР для получения качественных огнеупоров. При обжиге змеевиков происходит процесс превращения их в орто- и метасиликаты магния по уравнению:



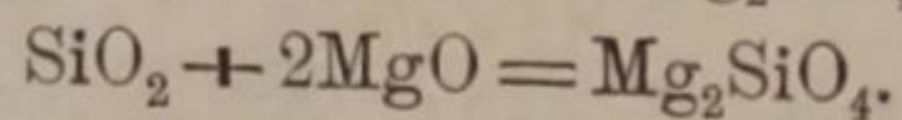
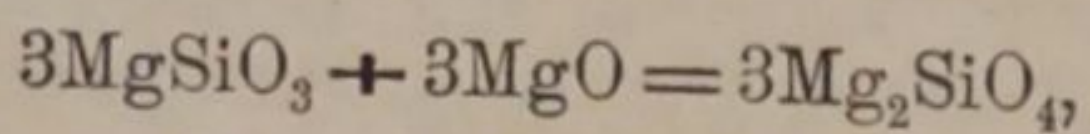
По другим данным<sup>3</sup> эта реакция протекает при более низкой температуре согласно уравнению:



При температуре же выше 1000° протекает реакция в твердой фазе с образованием метасиликата магния:



Введение в шихту магнезии препятствует образованию метасиликата магния согласно уравнению:



Из всего вышеизложенного очевидна необходимость скорейшего заводского испытания форстеритового кирпича для означенных целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Об условиях службы огнеупоров в печах для сернистого натрия и о процессе получения его см. П. П. Будников, С. А. Жихаревич и С. Д. Лукова, Ж. Пр. Х. 7, 1363 (1934); Е. А. Шилов и П. П. Будников. Изв. Ив.-Возн. полит. инст., 10, 57 (1927); П. П. Будников и А. Н. Сысоев. Укр. Хим. Ж., 3, 113 (1928). — 2. А. К. Фреберт и С. В. Бабус. „Высокоогнеупорные материалы“. Лгр., ОНТИ (1935). — 3. Минеральное сырье, № 3, 258 (1931); А. С. Базилевич. Огнеупоры, № 4, 273 (1935); М. Уралов и А. Бережной. Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности. Харьков, ОНТИ (1937); Огнеупоры, № 8, 587 (1935).

Поступило в Редакцию  
11 октября 1938 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЦЕМЕНТАХ

## Сообщение I

Д. Х. Авдалиан

При соприкосновении цементного порошка с водой возникают химические реакции, агрегатные превращения и выделение тепла, которое неразрывно связано с ними. По мере протекания реакций, следовательно по мере выделения теплоты, смесь цементного порошка с водой приобретает весьма ценное свойство — она становится вяжущим средством.

Выделение тепла должно характеризовать изменения, происходящие в цементе с течением времени и, таким образом, характеризовать возрастные этапы твердеющего цемента, например схватывание, нарастание прочности и скорость течения основных процессов. Количество выделившегося тепла зависит от количества цемента, прореагировавшего с водой.

Цементное зерно не целиком реагирует с водой; продукты реакции, отлагаясь на поверхности цементного зерна, постепенно уменьшают доступ воды к его свежим слоям и при некоторой толщине реакционного слоя приток воды извне прекращается, вследствие чего реакция между свободной водой и свежим цементным слоем также приостанавливается. Изменение толщины реакционного слоя или количества конечных продуктов реакции связано с количеством воды, взятой для затворения, и со степенью дисперсности цементного порошка, так что, устанавливая увеличение количества теплоты твердения с увеличением количества воды, взятой для затворения, и степени дисперсности цементного порошка, можно определить изменение количества конечных продуктов, которые характеризуют свойства твердеющего цемента. Таким образом влияние основных факторов, которые характеризуют свойства твердеющего цемента, можно установить посредством непрерывной записи теплоты реакции с течением времени. О. Ф. Ноннус<sup>1</sup> устанавливал толщину реакционного слоя путем измерения выделившейся теплоты при твердении.

Andereg and Hubbe<sup>2</sup> нашли функциональную зависимость между толщиной реакционного слоя и временем гидратации. Форма зависимости весьма сходна с тепловыделением, как функция от времени. А. Eiger<sup>3</sup> нашел аналогичные зависимости между степенью гидратации и тепловыделением, между степенью гидратации и временем.

А. Kleinlogel,<sup>4</sup> L. Chassevent<sup>5</sup> и др. указывают на связь между скоростью тепловыделения и временем схватывания цементного раствора. Тепловыделение во всех вышеупомянутых случаях служит мерой, характеризующей состояние твердеющего цемента, раствора и бетона.

В технике строительства бетонных сооружений тепловыделение рассматривается в одних случаях как источник агрессивных действий, в других, как фактор, благоприятствующий ходу основного процесса твердения. В крупных гидротехнических сооружениях вследствие неравномерного распределения тепла возникают местные перенапряжения, приводящие к трещинам, следовательно к снижению прочности. В глиноземистых цементах, помимо этого, повышение температуры вызывает внутри кристаллическое превращение, приводящее к значительному снижению прочности. Эти же свойства глиноземистых цементов необходимы для зимних работ, т. е. теплота реакций способствует твердению цемента при низких температурах.\*

\* В указанных случаях весьма важен предварительный расчет температуры в центральных частях крупных массивов. Ниже приводим упрощенную формулу, с помощью которой можно установить приближенную температуру центра массива.

$$mq = (mc + m_1c_1) \Delta t,$$

где  $m$  — количество цемента,  $q$  — количество калорий на 1 г цемента,  $c$  — теплоемкость твердого цемента,  $m_1$  — количество добавок и наполнителей,  $c_1$  — теплоемкость добавок и наполнителей,  $\Delta t$  — повышение температуры. Так как теплоемкость твердого цементного камня и обычных наполнителей очень близки, то для упрощения расчета можно принять их за равные:

$$c_1 = c.$$

(продолжение примечания на след. странице)

Целью настоящей работы является исследование влияния некоторых факторов на тепловыделение в цементах, как то: воды, величины зерна и пуццоланических добавок.

### Методика

Теплота твердения цементов в настоящее время измеряется главным образом двумя способами:

1. Непосредственный метод. Теплота твердения цемента определяется прямым измерением с помощью специальной калориметрической установки.
2. Косвенный метод. Метод основан на законе Гесса; осуществляется путем определения теплоты растворения цемента в кислотных смесях до и после затворения с водой. Этим методом пользуются в тех случаях, когда, в силу особых условий, непосредственный метод не применим.

Благодаря длительности процесса твердения обычные калориметрические методы не применимы для непосредственного определения теплоты твердения, как функции от времени.

В 1934 г. А. Н. Шукаревичем был сконструирован дифенилметановый калориметр, который, в сущности, отличается от изотермического калориметра Бунзена тем, что в нем заменен дифенилметаном. Однако специальные исследования показали его непригодность.<sup>10</sup> В 1936 г. Светославский сконструировал специальный калориметр, названный им „лабиринтным“. Сущность калориметра заключается в следующем: вокруг реакционной пробирки калориметра расположены трубки таким образом, что вода термостата, циркулируя в них с помощью насоса и делая многократные обороты, принимает температуру пробирки, в которой происходит твердение цемента. Температуру воды измеряют при ее выходе из „лабиринта“. Наблюдения производятся визуально.

Наиболее распространенный способ измерения температуры твердеющего цемента — это дьюаровский сосуд, куда помещают испытуемый образец и измеряют температуру какой-либо его точки термометром. Наблюдения производятся либо визуально, либо автоматически регистрируются. Полученные кривые температура—время имеют максимум, положение которого зависит от количества цемента, температуры комнаты и изоляционной оболочки установки. С целью усовершенствования упомянутой установки вносились изменения: дьюаровский сосуд помещался в среду с постоянной температурой для создания регулярного режима охлаждения, что дает возможность учесть потерянную теплоту и установить полное количество выделенной теплоты.

По другому способу, практикуемому Grün'ом,<sup>9</sup> предварительно устанавливают теплоизлучение Дьюара при температуре от 100° и ниже, наблюдая за охлаждением горячей воды. Таким образом получается кривая температура—время, посредством которой вводят поправки для опыта поправки.

Н. Davey<sup>10</sup> в 1931 г. разработал адиабатический метод измерения температуры бетона. Опыт производился в дьюаровском сосуде, который ставился в термостат и посредством дифференциальной термопары и фотоэлемента устанавливался на адиабатический режим.

Запись температуры производилась автоматически. Несколько позже, в 1933 г., Н. Meissner<sup>11</sup> пользовался аналогичной установкой, несколько им видоизмененной: вместо дифференциальной термопары он пользовался дифференциальным термометром сопротивления. Водный термостат он заменил воздушным термостатом.

Недостаток этих методов заключается в том, что приходится вести опыт при высоких температурах (50—60°), при которых испарение воды бетона неизбежно. Это обстоятельство влечет за собой снижение температуры и, следовательно, искажение результатов опыта. Если калориметр герметически закрыт, то повысится давление, которое тоже имеет влияние на точность результатов. Кроме того, при сильном повышении температуры изменяется теплоемкость бетона и повышается количество выделившейся теплоты.

В 1936 г. Д. Х. Авдалиан<sup>20</sup> сконструировал калориметр расширения с автоматической записью показаний и регулировкой адиабатических условий. Установка имеет очень сложную конструкцию и обладает большой точностью; поэтому ее применение ограничивается лишь случаями, требующими высокой точности.

Из краткого обзора методов калориметрии цемента видно, что нет достаточно разработанного метода, удовлетворяющего требованиям техники исследования цементных процессов.

Ниже приводим описание калориметрической установки, сконструированной нами в 1937 г.

Тогда формула примет несколько иной вид:

$$\Delta t = \frac{m}{m+m_1} \cdot \frac{q}{c},$$

где  $q$  и  $c$  — постоянные для данного бетона с данным водно-цементным фактором — определяются опытным путем.  $\frac{m}{m+m_1}$  является отношением количества цемента к общей массе бетона, взятых в весовых частях.

Используемый нами калориметр представляет собой тип медного массивного калориметра, описанного Nernst'ом, Lindeman'ом и Kogel' с некоторыми видоизменениями. Как известно, указанный калориметр применялся, главным образом, для определения теплоемкости твердых тел при самых разнообразнейших температурах и дал весьма удовлетворительные результаты. Последнее время им пользовались после некоторого усовершенствования: Hennstenberg, Oberhoffer, Jager и Rosebohm. Главные условия, предъявляемые к калориметру для исследования продолжительных процессов, следующие:

1. Отсутствие выступающих частей калориметра из термостата;
2. Отсутствие перемешивания калориметрической жидкости;
3. Малое повышение температуры калориметра;
4. Точность выполнения адиабатических условий.

Медный массивный калориметр с автоматизированной записью и регулировкой адиабатических условий почти полностью удовлетворяет этим требованиям.

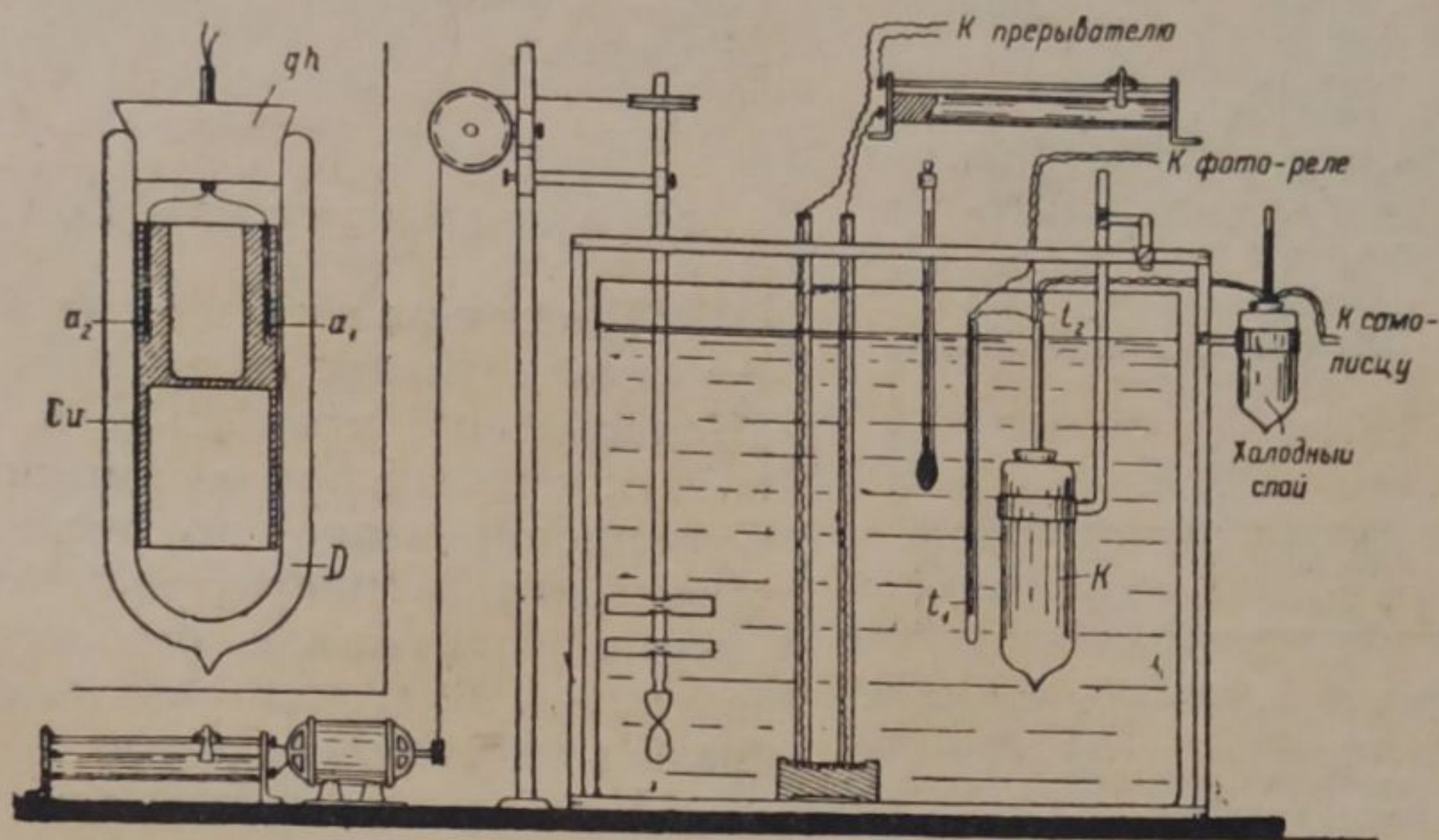


Рис. 1. Калориметрическая установка.

На рис. 1 показан сосуд Дьюара  $D$ , в нем  $Cu$  — медный массив 490 г с двумя каналами  $a_1$  и  $a_2$  для термопар, между ними реакционная пробирка, куда ставится цементное тесто для измерения теплоты твердения;  $gh$  — резиновая пробка; вокруг медного цилиндра ставится металлическая фольга. Никелированные медные цилиндры делаются в количестве нескольких штук с различным весом, с целью изменения калориметрического числа. Путем увеличения калориметрического числа и уменьшения количества цементного теста легко варьировать повышение температуры калориметрической системы, которое дает возможность изучить влияние температуры на исследуемые процессы, либо устранить его. На том же рисунке показан термостат с прозрачными стенками, где  $K$  — калориметр;  $t_1, t_2$  — кончики дифференциальной термопары, состоящие из 20 пар. Повышение температуры записывается саморегистрирующим прибором посредством термопары и одновременно измеряется термометром Бекмана, находящимся в термостате. Дифференциальная пара, одни концы которой помещены в калориметр, другие — в адиабатическую оболочку, соединены с гальванометром фотореле (рис. 2). Высокая чувствительность дифференциальной пары дает возможность без погрешностей установить температуру калориметрической системы по температуре термостата посредством термометра Бекмана и одновременно определить цену делений саморегистрирующего прибора путем компарирования. Фотореле сконструировано нами; оно представляет собою зеркальный гальванометр, в котором зеркальце заменено цилиндриком  $A$  из алюминиевой фольги, с двумя сквозными отверстиями  $mm$ ;  $\Phi$  — фотоэлемент,  $L$  — источник света. На верти-

кальной трубке гальванометра с помощью горизонтального стержня прикреплена с одной стороны, фотоэлемент, с другой — источник света. Трубка имеет два отверстия. При отсутствии тока в гальванометре или при равенстве температур калориметра и адиабатической оболочки проход света сквозь  $a$ ,  $m$  и  $m_1$  закрыт, т. е. отверстия цилиндра и трубки не совпадают. При малейшем отклонении цилиндра отверстия совпадают, и свет падает на фотоэлемент. Описанный фотореле отличается от других аналогичных своей чувствительностью ( $10^{-9}$  А), портативностью и тем, что он может работать без всяких искажений в любом освещенном помещении.

Ток, возбужденный в фотоэлементе, усиливается с помощью электронного усилителя и попадает в катушку магнита прерывателя. Усилительная установка однокаскадная. Усиление производится электронной лампой с подогревом — тип СО-118. Выпрямление переменного тока производится кенотроном типа ВО-116 и трансформатором Тз „Радиста“.

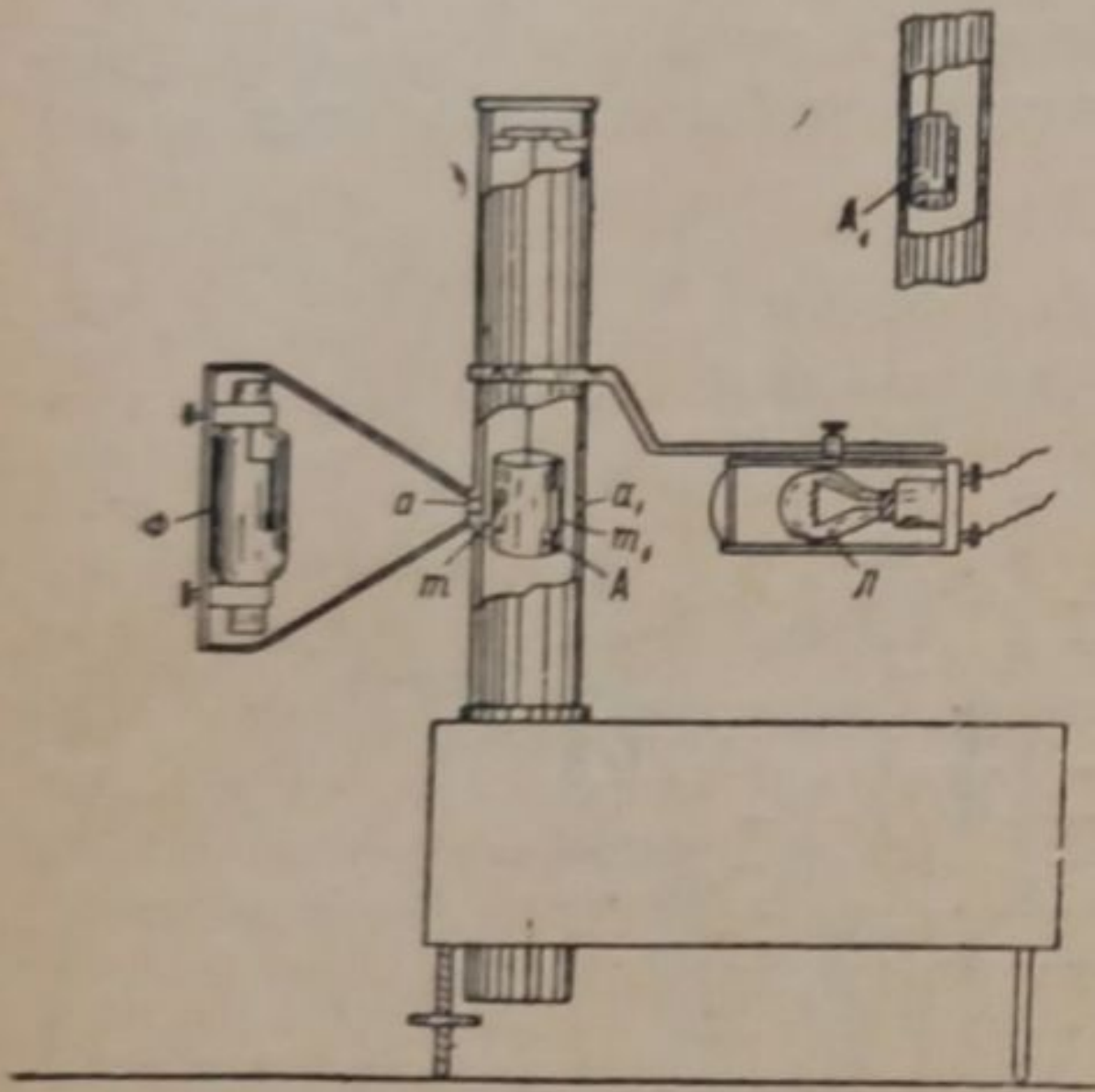


Рис. 2. А — фотореле, Ф — фотоэлемент.  $a$  и  $a_1$  — щель трубки гальванометра, Л — осветитель,  $m$  и  $m_1$  — отверстия экрана, А<sub>1</sub> — цилиндрический экран.

### Экспериментальная часть

Подготовка материалов. Цементные образцы, полученные с завода „Комсомолец“, хранились в стеклянных банках с парафинированными пробками. Фракционирование по величине зерна производилось посредством сит с различным количеством отверстий на кв. сантиметр. Вода для затворения цемента бралась дистиллированная.

Калориметрический опыт. Температура всех частей калориметра, воды, термостата, цементного образца и воды для затворения приводилась к комнатной температуре  $16^\circ$ . Цемент и вода для опыта брались в большом количестве и взвешивались на грубых весах.

Для опыта бралось 20—25 г цементного теста; начальная температура калориметра устанавливалась после полной его сборки. Сборка длилась от 5 до 10 мин. В тех случаях, когда требовалось определение теплоты смешения цемента с водой, затворение производилось в калориметре.

Самописец точно регистрирует повышение температуры по времени в виде кривой. Зная калориметрическое число и повышение температуры, легко произвести расчет количества тепла, выделившегося за данный промежуток времени.

Градуировка калориметра. Калориметр градуировался электрическим способом. Используемая нами для этой цели установка описана М. М. Поповым.<sup>12</sup> Она состоит из компенсатора Рапс'а, делителя напряжения, приспособления для автоматического пуска секундомера, нормального сопротивления и нормального элемента. В качестве нуля прибора применялся зеркальный гальванометр с чувствительностью  $10^{-9}$  А.

Время измерялось точным секундомером. Нагрев включался и выключался одновременно с секундомером автоматически. Нагреватель имеет сопротивление  $15.85$  ом. Он сделан из константановой проволоки, вставленной в канал тонкостенного стеклянного капилляра и навитой в виде спирали, диаметром 1 см.

В реакционную пробирку калориметра вводят ртуть в таком количестве, чтобы его теплоемкость равнялась теплоемкости 20 г цемента. Это мероприятие имеет двойное значение:



1) компенсирует теплоемкость исследуемого количества цемента, что упрощает расчет количества тепла, т. е. оно компенсирует то изменение теплоемкости калориметрической системы, которое вводится цементным тестом;

2) устанавливает тепловой контакт между нагревателем и калориметром. Повторные опыты определения калориметрического числа дали следующие результаты: а) 65.4; б) 65.0; в) 64.8.

Адиабатические условия выполнялись дифференциальной парой, состоящей из 20 кончиков, и зеркальным гальванометром, чувствительностью  $10^{-9}$  А. Равенство температур между калориметром и адиабатической оболочкой поддерживалось с точностью  $0.01^\circ$ .

Запись температуры производилась с помощью самописца на фотобумаге  $20 \times 30$ . Перед проявлением на бумагу наносится миллиметровая сетка посредством специального негатива и проявляется. Таким образом изображение кривой получается на фоне миллиметровой бумаги. Деления оси ординаты, представляющей собою температуру, устанавливались компарированием термометры с термометром Бекмана. Самописец приводился в движение часовым механизмом со скоростью 25 часов в один оборот. Для записи мы пользовались зеркальным гальванометром с чувствительностью  $10^{-9}$  А. Чувствительность регулировалась введением добавочного сопротивления. Запись выполняется

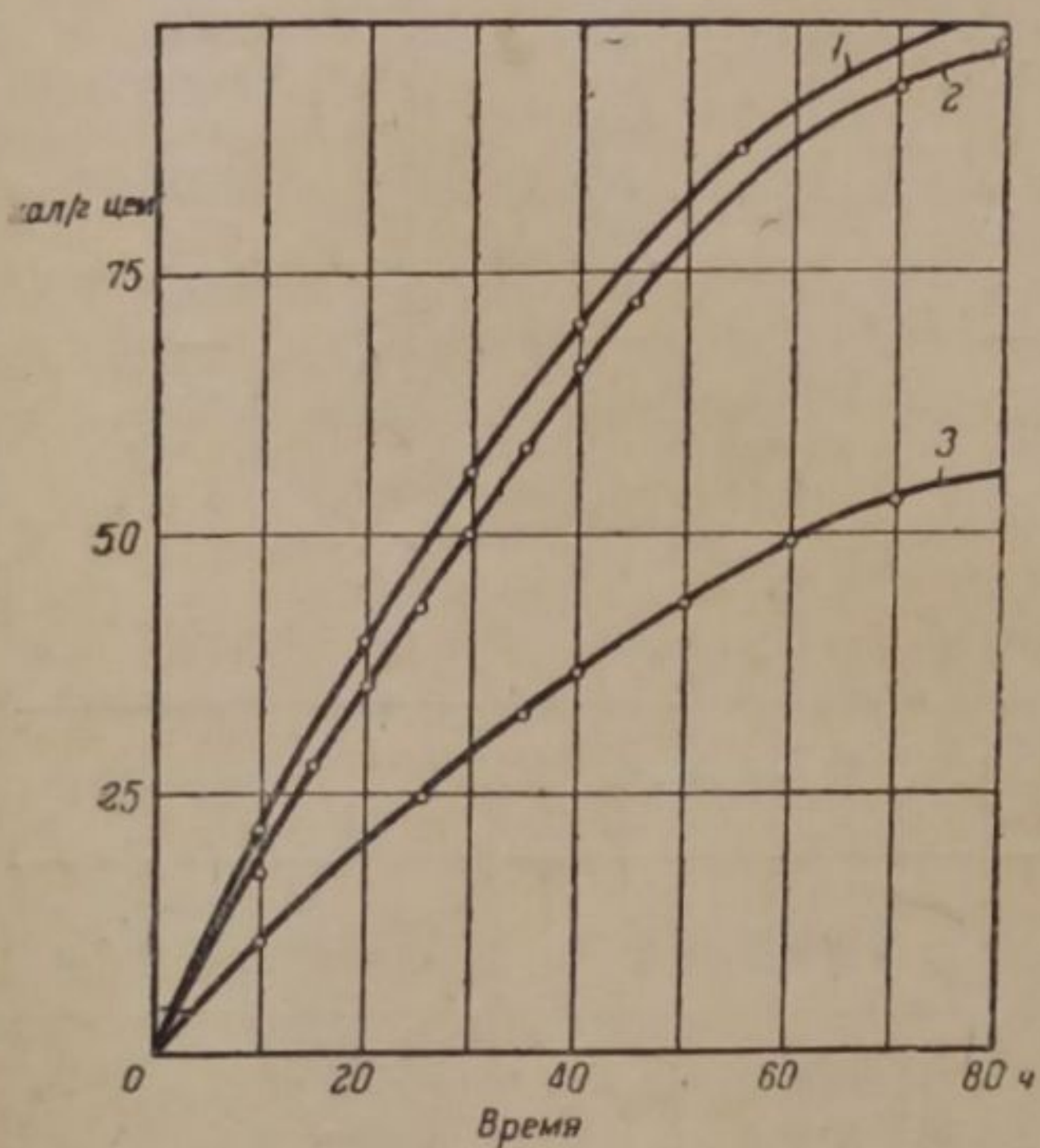


Рис. 4. Влияние величины зерна.

Кривая 1 — портландский цемент, просеянный через сито  $4900 \text{ см}^2$ , 3 — остаток на сите  $4900 \text{ см}^2$ , кривая 2 — непросеянный цемент, т. е. смесь 24 указанных проекций.

нее период замедления и тем интенсивнее подъем во втором периоде. Кроме того, с увеличением количества воды увеличивается количество тепла.

Влияние величины зерна на тепловыделение портланд-цемента изучалось путем определения тепловыделения трех фракций цемента при одном и том же водоцементном факторе. Первая фракция соответствует кривой 1 рис. 4; она представляет собой часть, прошедшую через сито с отверстиями 10 тыс.

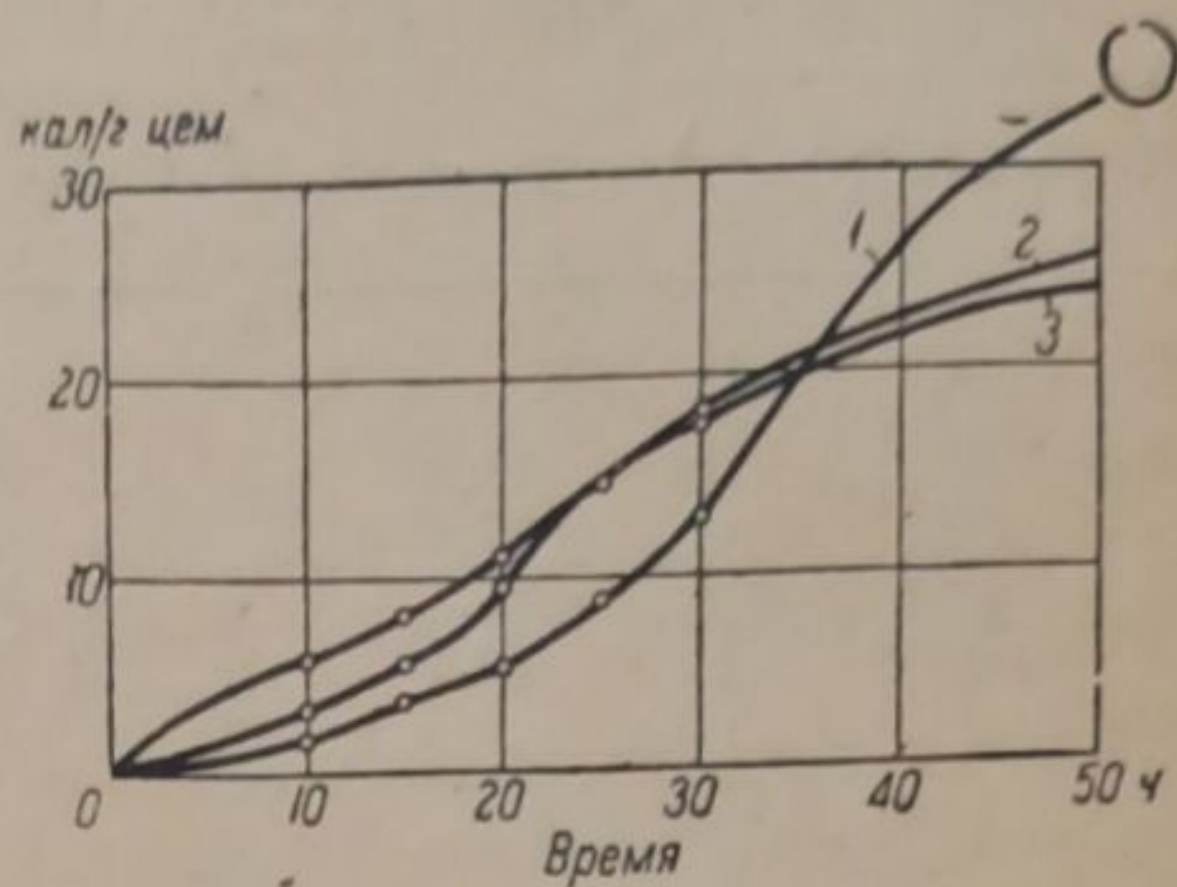


Рис. 3. Влияние водоцементного фактора.

Кривая 1 соответствует цементному тесту  $\frac{w}{c} = 0.5$ , кривая 2 —  $\frac{w}{c} = 0.4$ , кривая 3 —  $\frac{w}{c} = 0.3$ .

пучком света, отраженным от поверхности зеркала гальванометра. Отклонение зеркала, связанное с повышением температуры калориметра, фиксируется на фотобумаге. Повышение температуры во всех наших опытах было не выше  $12^\circ$ .

Влияние воды на тепловыделение портланд-цемента нами изучалось путем постепенного повышения количества воды на определенное количество цемента. Длительность каждого опыта 50 час.; повышение температуры  $6-7^\circ$ . Полученные данные приведены на рис. 3 и в табл. 1. Как показывают кривые, по мере увеличения количества воды или  $\frac{w}{c} = 0.3; 0.4; 0.5$  и соответствующих кривым 3, 2, 1 в течение первых суток тепловыделение снижается, вернее замедляется; затем в течение вторых суток наблюдаются обратные явления: тепловыделение ускоряется, т. е. изменяется наклон кривых к оси абсцисс, которые на некотором отрезке времени пересекаются, причем чем выше водосодержание, тем длиннее период замедления и тем интенсивнее подъем во втором периоде.

ТАБЛИЦА 1  
Влияние водоцементного фактора

$\frac{w}{c} = 0.2$ , кривая 3		$\frac{w}{c} = 0.3$ , кривая 2		$\frac{w}{c} = 0.4$ , кривая 1	
Время (час.)	Кал/г	Время (час.)	Кал/г	Время (час.)	Кал/г
10	6.0	10	3.0	10	1.8
20	11.0	20	9.7	20	5.2
30	17.5	30	18.0	30	13.0
40	21.5	40	22.0	40	26.0
50	24.5	50	26.0	50	34.0

ТАБЛИЦА 2  
Влияние величины зерна

Кривая 2		Кривая 1		Кривая 3	
Непросеянный		Прошедший сито, 10 т/см <sup>2</sup>		Остаток на сите, 10 т/см <sup>2</sup>	
время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г
10	16.5	10	21.0	10	12.5
10	25.0	20	38.0	20	21.0
20	34.5	25	46.5	25	25.0
25	43.0	35	62.5	35	32.5
30	50.0	45	76.0	45	40.0
35	56.0	50	82.0	50	43.0
40	63.5	60	87.5	60	49.0
45	69.0	—	—	75	55.0
60	77.0	—	—	—	—
70	83.0	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 3  
Влияние пуццоланических добавок

Кривая 2		Кривая 1		Кривая 4		Кривая 3		Диадомит 15%	
Трепел 15%		Трепел 30%		Карадагский трасс		Без добавок		Диадомит 15%	
время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г
10	20	5	10.0	5	—	10	16.5	10.0	8.0
15	33.5	10	31.0	10	18.3	15.0	25.0	20.0	—
20	47.0	15	47.0	15	—	20.0	34.5	30.0	41.0
25	61.5	20	64.0	20.0	32.0	25.0	43.0	40.0	47.9
30	80.0	25.0	76.0	30.0	47.2	30.0	50.0	50.0	61.0
35	92.0	30.0	85.0	35.0	—	35.0	56.0	60.0	70.2
40	99.0	35.0	93.0	40.0	52.6	40.0	63.5	70.0	81.6
45	—	45.0	102.5	50.0	64.1	45.0	69.0	75.0	87.6
50	—	60.0	110.0	—	—	60.0	77.0	—	—
55	—	—	—	—	—	70.0	83.0	—	—
60	103.5	—	—	—	—	—	—	—	—

на 1 кв. см. Третья кривая соответствует части, оставшейся на том же сите. Вторая кривая представляет тепловыделение непросеянного цемента. Кривые имеют различный наклон, что указывает на различие в скоростях тепловыделения и на ее зависимость от величины зерна. Общее количество тепла также повышается. Продолжительность опытов — 80 час. Данные приведены в табл. 2.

Влияние пуццоланических добавок на тепловыделение портланд-цемента изучалось путем определения тепловыделения смеси, состоящей из определенного количества цемента и добавки при постоянном водоцементном факторе. Количество добавки выражено в весовых процентах от общего количества смеси.

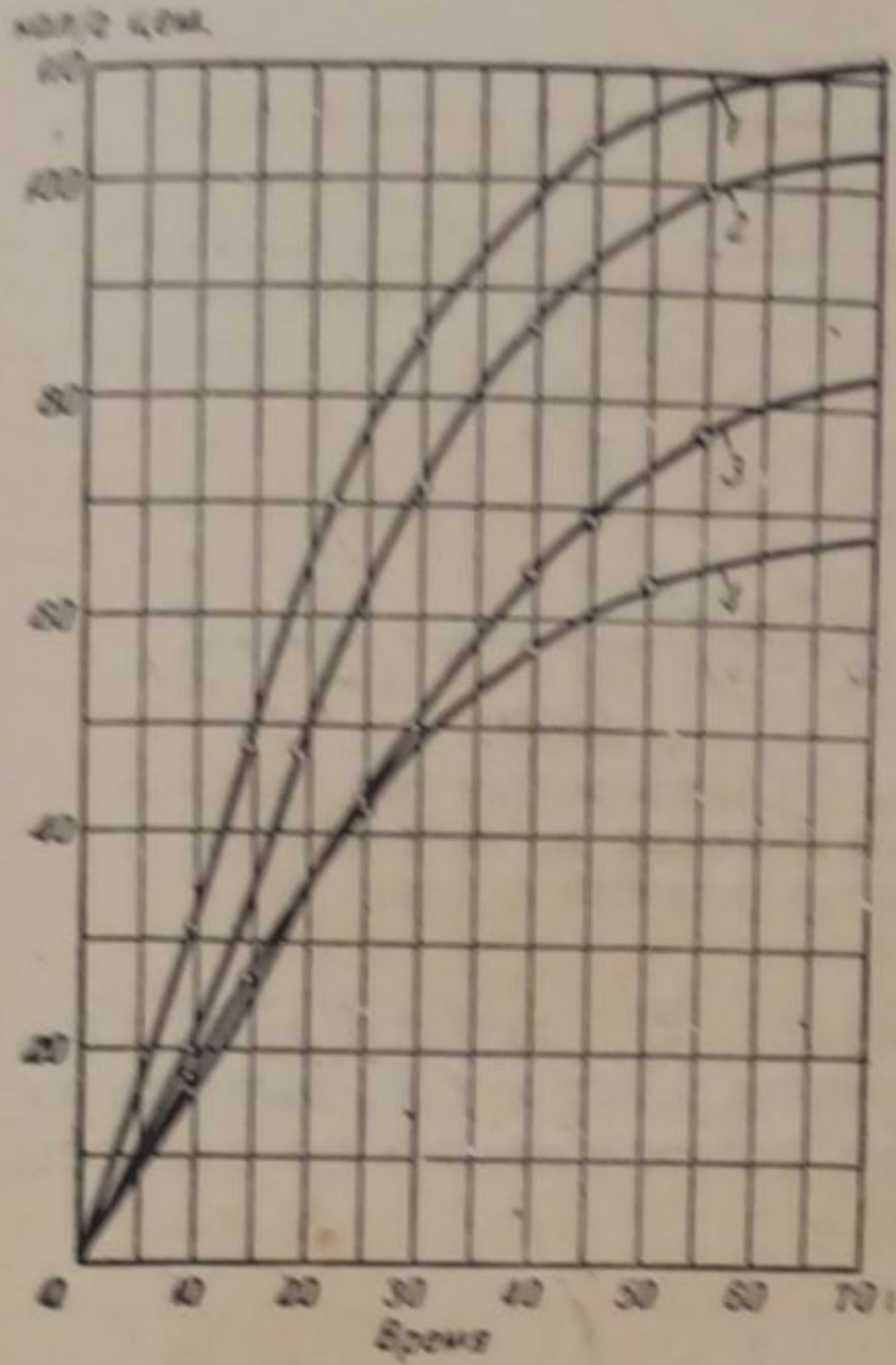


Рис. 5. Влияние пуццоланических добавок.

Кривая 1 — портландский цемент 70% и трепел 30%; кривая 2 — портландский цемент 85%, трепел 15%; кривая 3 — чистый портландский цемент; кривая 4 — портландский цемент 70% и карадагский трасс 30%.

Полученные данные приведены на рис. 5 и в табл. 3.

Кривая 1 представляет собою смесь 30% вольского трепела и 70% портландского

цемент.

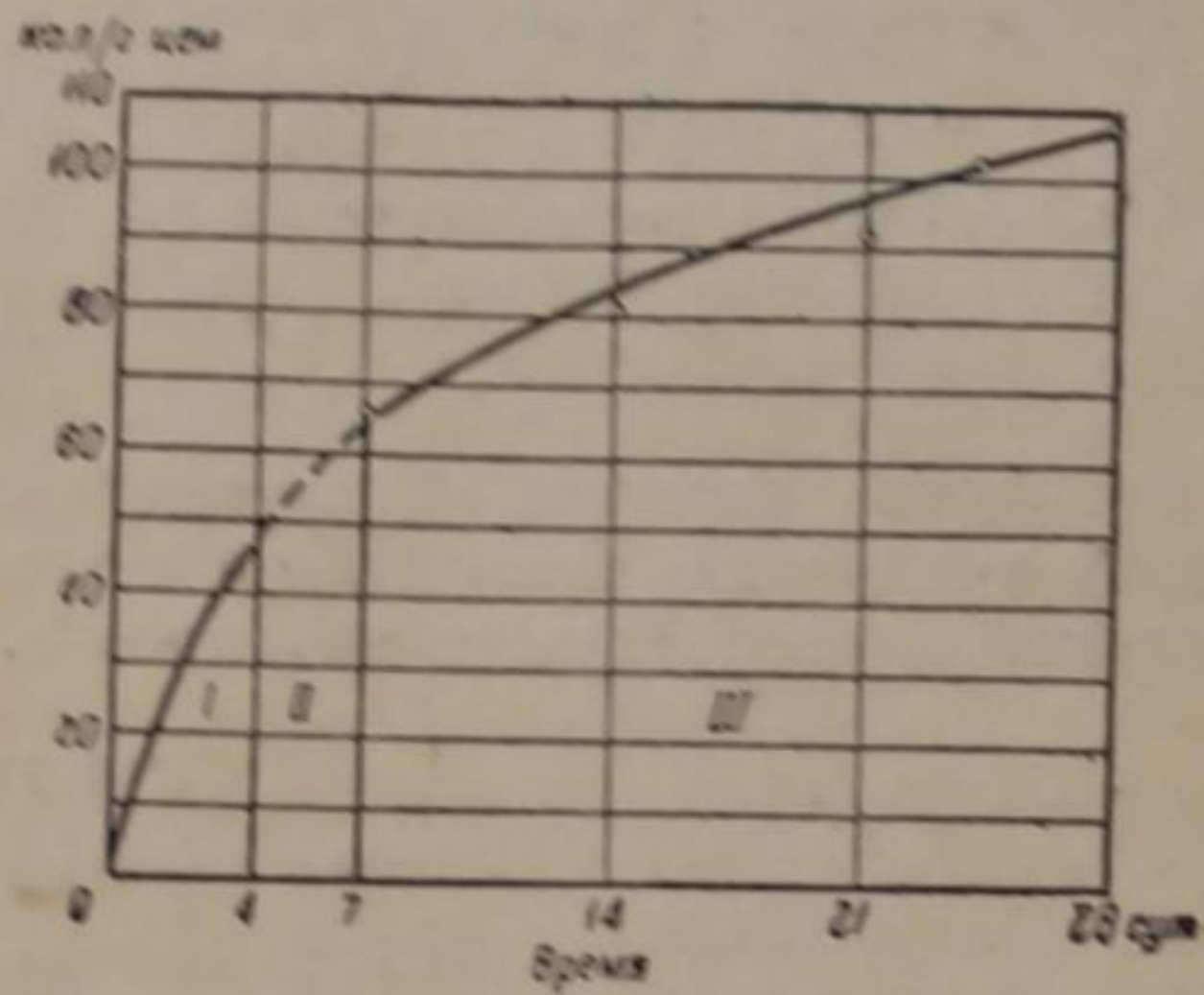


Рис. 6. Теплота твердения портландского цемента, измеренная двумя методами:

интервал I — автоматическим калориметром; интервал III — по теплоте растворения; интервал II — интерполирован.

цемента. Кривая 2 — 15% вольского трепела и 85% портландского цемента. Кривая 3 — чистый портланд-цемент завода Комсомолец. Кривая 4 — смесь карадагского трасса и того же цемента.

Во всех случаях количество теплоты пересчитано на грамм чистого цемента.

Кривые 1 и 2 указывают на зависимость между количеством добавок и тепловыделением. Вольский трепел повышает тепловыделение. Кривая 4, представляющая смесь карадагского трасса и цемента, указывает на обратное явление: трасс в течение 70 час. снижает общее количество теплоты на грамм чистого цемента. Диатомит повышает количество тепла меньше, чем трепел. Песок представляется в термическом отношении инертным веществом.

Далее использовалось влияние условий хранения на тепловыделение портланд-цемента. Портланд-цемент хранился в эксикаторе над водой при комнатной температуре (15°) в течение 15 и 30 дней, затем определялась теплота твердения. В течение 48 час. свежий образец дал 73 кал/г; 15-дневный — 30 кал/г, 30-дневный — 30 кал/г.

Тепловыделение портланд-цемента марки 600 измерялось двумя методами: непосредственным методом, описанным выше, и косвенным, описанным М. Поповым и Яворским,<sup>13</sup> реконструированным и собранным мною. Определения теплот растворения указанного цемента произведены Т. К. Массиллион. Данные приведены на

кривой рис. 7. До 4-дневного возраста теплота твердения определялась непосредственным методом, от 4—7-дневного возраста — интерполированием и от 7 до 28 дней определена методом растворения.

Глиноземистый цемент. Тепловыделение глиноземистого цемента при твердении глиноземистых цементов, как показано на рис. 7, распадается на три периода: *A*, *B* и *C*. Период *A* соответствует небольшому количеству тепла (1—5 кал/г), которое начинает выделяться немедленно после смешения цемента с водой и связано с гидратацией свободных окисей и смачиваемостью.

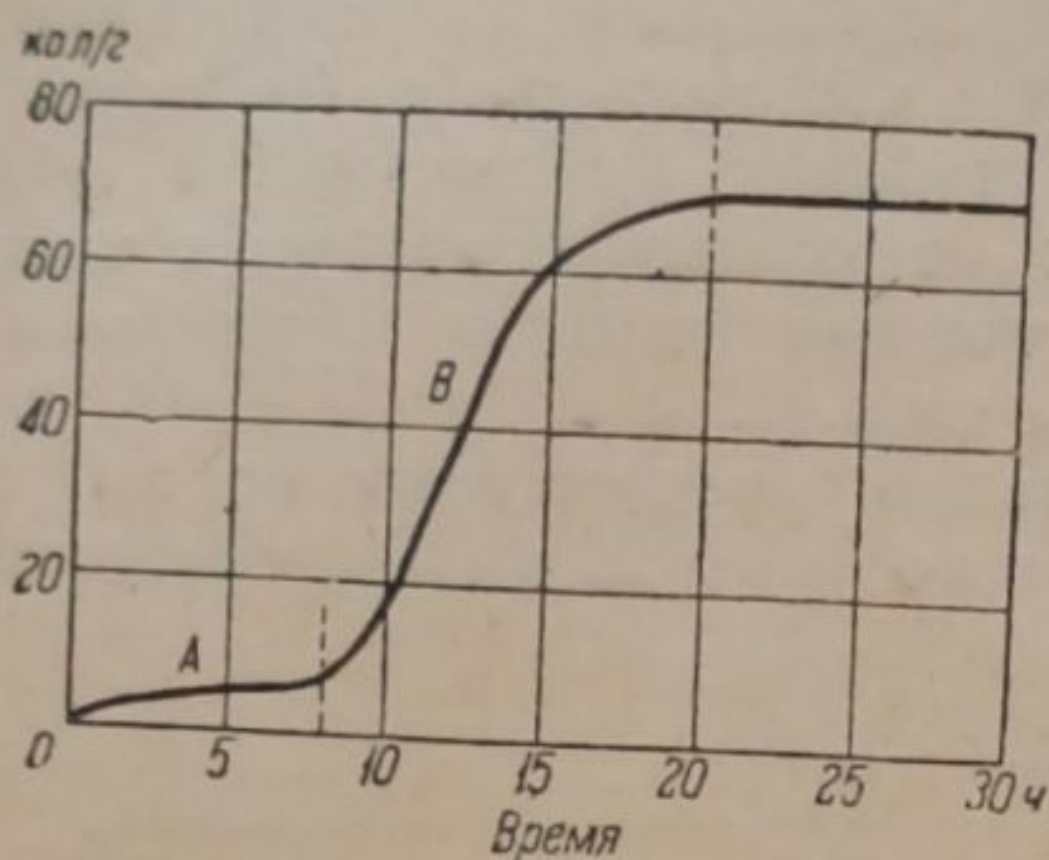


Рис. 7. Теплота твердения глиноземистого цемента.

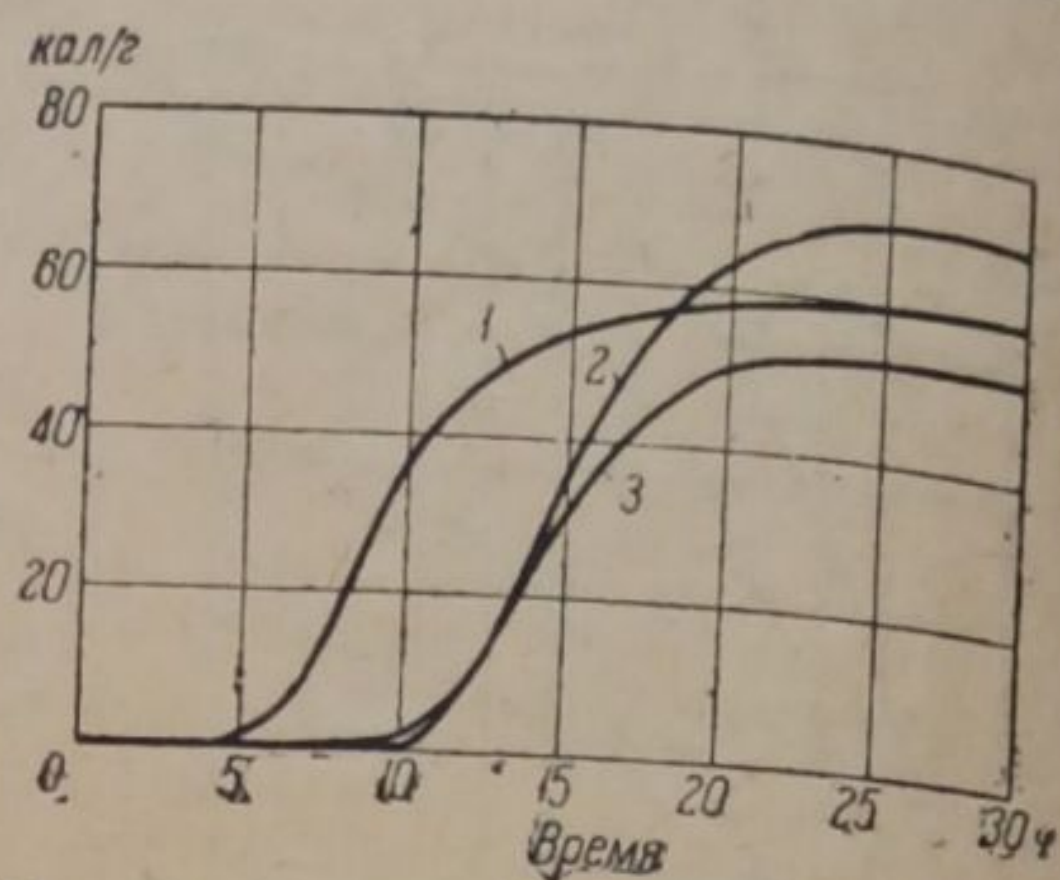


Рис. 8. Теплота твердения глиноземистого цемента в зависимости от водоцементного фактора.

Тепловыделение периода *A* длится полчаса. Период *B* соответствует максимальному ускорению тепловыделения, которое представляет собою характерную особенность глиноземистых цементов и, вероятнее всего, связано со скоростью

ТАБЛИЦА 4

Глиноземистый цемент  
Влияние водоцементного фактора

Кривая 1		Кривая 2		Кривая 3	
время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г
5	—	5	—	5	—
10	—	10	36.0	10	—
15	20.0	15	54.0	15	34.0
20	50.0	20	58.0	20	64.0
25	53.0	25	60.0	25	70.0

ТАБЛИЦА 5

Влияние состава цемента

Кривая 1		Кривая 2		Кривая 3		Тепловыделение за 50 час. в кал/г	Прочность на раздавливание к/см <sup>2</sup>
время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г	время (час.)	кал/г		
10	8.0	10	6.0	10	4.0	№ 1	194.0
20	20.0	20	12.0	20	12.0	№ 2	157.0
30	36.0	30	25.0	30	20.0	—	—
40	50.0	40	40.0	40	30.0	№ 3	110.0
50	53.0	50	48.0	50	38.0	—	—
				70	42.0	—	—

кристаллизации алюминатов кальция, причем одновременно снижается теплоемкость системы. Кривая в начале резко загибается вверх, затем постепенно снижается. Продолжительность периода *C* от 10 до 15 час. В периоде *C* заканчиваются процессы твердения и тепловыделения, цемент приобретает предельную прочность.

С увеличением водно-цементного фактора пропорционально повышается тепловыделение. Правильность этого положения подтверждается и на глиноземистом цементе, как это показали опыты, приведенные в табл. 4 и на рис. 8.

На рис. 9 и на табл. 5 приведены данные по исследованию влияния состава цемента на тепловыделение и прочность. Состав цементов № 1, 2 и 3 различается по содержанию алюмината кальция, причем по мере увеличения количества алюмината повышаются количество теплоты и прочность на раздавливание.

### Обсуждение результатов

Результаты по изучению влияния воды на тепловыделение портланд-цемента показывают, что по мере увеличения количества воды в цементном тесте выделение теплоты на начальном периоде твердения снижается и срок схватывания повышается; затем во втором периоде наблюдается обратное явление: чем выше водосодержание, тем больше выделяется тепла. Очевидно, что это явление связано с изменением теплоемкости системы и количеством воды, вошедшей в реакцию с цементом при твердении.

Пуццоланические добавки: трепел, диатомит и карадагский трасс, имеющие различную активность и различную степень дисперсности, повышают тепловыделение в различной степени, либо дают небольшое снижение. Известно, что количество пуццоланических добавок увеличивает прочность цемента. На ряду с этим повышение количества тепла указывает на связь между цементом и добавками. Кроме того, это обстоятельство освещает роль и характер взаимодействия пуццоланических добавок в цементе. Весьма вероятно, что помимо изменений физического характера, пуццоланические добавки вступают в химические реакции. Снижение тепловыделения при хранении цементного порошка в водяном паре связано с медленным образованием оболочки из гидратированных продуктов вокруг зерна цемента, вследствие чего параллельно снижаются тепловыделение и прочность, которые связаны с изменением толщины реакционного слоя. Изменение степени дисперсности цементного порошка, как один из факторов, повышающих и тепловыделение и прочность, связано с увеличением количества конечных продуктов реакции. С. Zamboni<sup>14</sup> показал, что удельные веса, прочность и количество связанной воды находятся между собою в определенной зависимости. Jасquart<sup>15</sup> нашел, что количество связанной воды предопределяет время схватывания. Согласно Abrams'у<sup>16</sup> прочность цемента находится в функциональной зависимости от водно-цементного фактора. Giertz-Hedström<sup>17</sup> допускает, что прочность цемента зависит от степени гидратации цементного зерна. Не затрагивая сущности протекающих химических реакций в смеси цемента и воды, мы пытались характеризовать ход общего процесса твердения путем непрерывной записи тепловыделения во времени. Изучение влияния воды, величины зерна и пуццоланических добавок на тепловыделение показали ход изменения процессов и смещение предела реакции гидратации.

Из сказанного видно, что существует определенная зависимость между величинами: — прочностью, уд. весом, теплотой твердения цемента и количеством вступившего в реакцию цемента с водой, которая может быть выявлена путем сопоставления результатов изучения влияний указанных факторов на

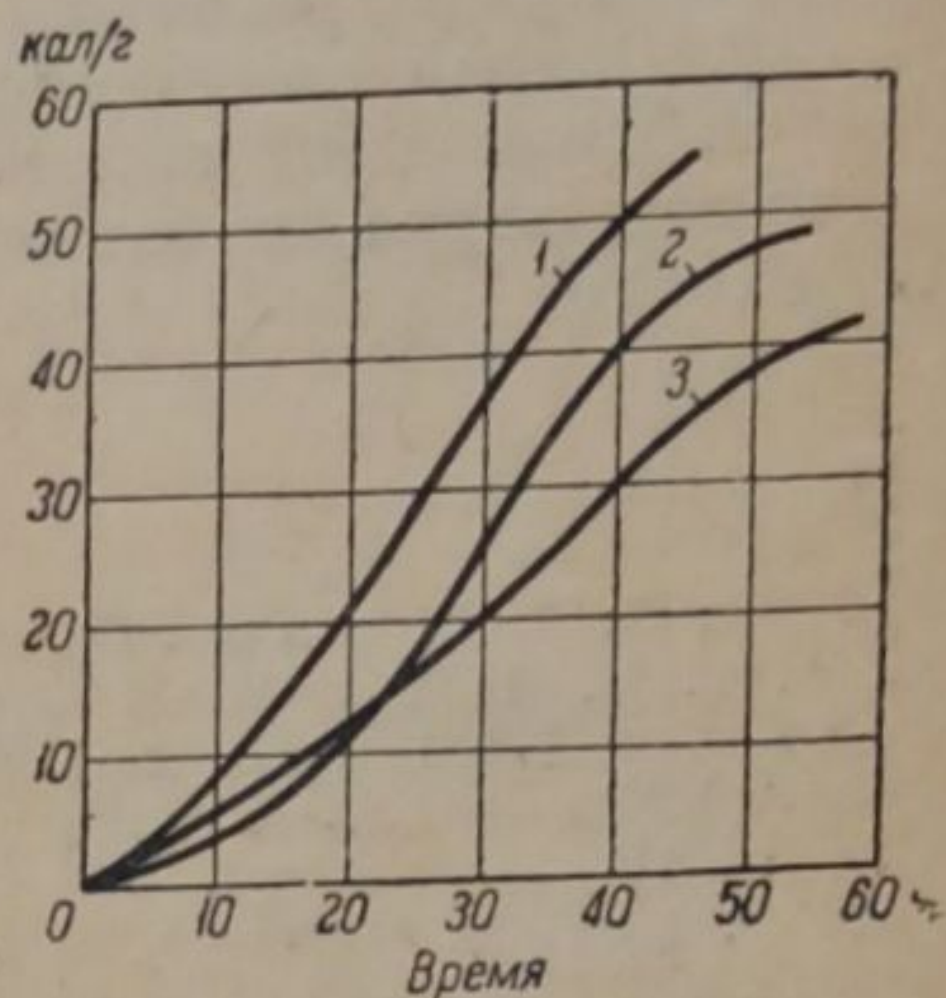


Рис. 9. Теплота твердения глиноземистого цемента в зависимости от состава цемента.

прочность цементных растворов, тепловыделение и другие свойства. Форма зависимости, а также ее математическая формулировка будут даны в следующей заметке.

### Выводы

1. Описан медный массивный калориметр с автоматической регулировкой адиабатических условий и автоматической записью.
2. Описан новый высокочувствительный фотореле.
3. Приведены данные по исследованию влияния водно-цементного фактора, величины зерна, цементного порошка и пуццоланических добавок на тепловыделение.

### ЛИТЕРАТУРА

1. O. F. Honnus. Cement and Cem. Man., 7 (1934). — 2. Andereg and Hubbel. Pr. A. S. T. M. (1932). — 3. A. Eiger. R. Mat. Constr., № 336 (1937); Cem. and Cem. Man. № 6 (1934). — 4. A. Kleinlogel. Zement, № 1 (1933). — 5. L. Chassevent. La Prise des Ciments. Paris (1936). — 6. А. Н. Шукарев. Ж. Пр. X. (1934). — 7. Свентославский. Rochim. chem. (1936). — 8. Rapp. and Jumer. Journ. Am. Concrete Inst., I, 28 (1929). — 9. R. Vogue and N. Lerch. Concrete, № 4, 36 (1934). — 10. N. Davey. Concrete constr. Eng., 26, 572 (1931). — 11. H. S. Meissner. Journ. Am. Concr. Inst., 5, № 1 (1933). — 12. М. М. Попов. Калориметр и термометрия (1935). — 13. М. Попов и С. Яворский. Отчеты Инт. цемента (1931). — 14. C. Zamboni. Giornale chim. Ind. Applic. 8, № 9 (1926). — 15. Jaquart. Le Ciment 244, 286, 320 (1923). — 16. Abrams. Bull. Struct. Mater. Research. Lab., № 1 (1928). — 17. Giertz-Hedström and Werner. Jeknisk. Tidskrift. Upplaga, 58 (1928). — 18. — Авдалиан. Ж. О. X. 1938. — 19. Авдалиан. Ж. Пр. X. (1929). — 20. Авдалиан. Ж. Пр. X., № 1 (1937). — 21. R. Gruen and W. Koehler. Bauingenieur, 17 (1936).

Поступило в Редакцию  
11 июня 1938 г.

### L'ÉTUDE DES PROCESSUS EXOTHERMIQUES DANS LES CIMENTS

*D. Ch. Avdalian*

1. On décrit un calorimètre de cuivre massif à réglage automatique des conditions adiabatiques et à enregistretent automatique.
2. On décrit un nouveau photorelais de haute sensibilité.
3. On cite les données des recherches ayant trait à l'influence du facteur d'eau et de ciment, de la grandeur du grain, de la poudre de ciment et des additions de pozzolanes sur le dégagement de la chaleur.

## ВЫДЕЛЕНИЕ КАЛИЙНО-НАТРОВОГО СУЛЬФАТА (ГЛАЗЕРИТА) ПО МЕТОДУ ФЛОТАЦИИ

(К проблеме технологии выделения калийных солей месторождений  
Урало-Эмбинского района)

С. А. Кузин

Горный институт, Ленинград

На основании ряда лабораторных работ технически решена проблема получения методом флотации калийных удобрений (KCl) из сильвиновых руд Соликамского месторождения.\*

В последние годы в СССР открыты новые залежи калийных солей (в основном двойные соли — глазерит, каинит, карналлит и др.) в Урало-Эмбинском районе.

Данная работа по отделению глазерита является первым этапом по развитию соответствующих лабораторных исследований флотационного метода получения калийных удобрений из урало-эмбинских залежей солей.

Своевременные лабораторные и полупромышленные исследования дадут возможность сразу же использовать технологически более рациональный метод флотации и для указанного месторождения калийных солей.

Глазеритовые руды найдены в районе оз. Инзер.<sup>1</sup> Согласно описаниям месторождения горы Кзыл-тау глазерит залегает на глубине 52,88—60,28 м. Нижележащие слои содержат сильвиновые руды (на глубине 79,17 м руды содержат 42,00% сильвина и 45,00% галита).

Согласно анализам солевой состав глазеритовой зоны содержит глазерит (до 78,26%), галит, нерастворимые примеси, гипс,  $MgSO_4$  (последнее в малом количестве).

Глазерит — богатый калием минерал (42%  $K_2O$ ). На ряде сельскохозяйственных культур калийные сульфаты имеют значительное преимущество перед сильвином (KCl), а потому выделение глазерита для сельскохозяйственных удобрений имеет крупное значение.

Поскольку при получении сельскохозяйственных удобрений нормы на продукт определяются процентами  $K_2O$ , то, очевидно, соответствующие продукты из глазеритовых руд можно получить, пользуясь только методом флотации, без дополнительных химических операций по очистке их.

Химические же методы потребуются только при необходимости получать чистый  $K_2SO_4$  из глазерита, освобожденного уже от прочих компонентов природной смеси флотацией.

### 1. Метод проведения опытов

Лабораторные опыты по флотационному выделению глазерита проведены на синтетическом глазерите в смеси с NaCl, KCl и двумя образцами соликамской сильвиновой руды (отборная и техническая руда).

\* В 1936 и 1937 гг. в институте Механобр производились полупромышленные испытания по флотационному разделению соликамских сильвиновых руд. В ближайшее время можно ожидать промышленной переработки их по методу флотации.

По последним сообщениям (1938 г.) горно-обогатительной литературы Американская поташная компания уже перерабатывает Карлсбадские сильвиновые руды по методу флотации, получая 98% KCl с извлечением 96%.

Синтетический глазерит по исследованиям Вант-Гоффа, Баршалла и др. всегда содержит некоторое избыточное количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с химической формулой его  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ .

Для объяснения этого факта допускают возможность гомогенного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в кристаллах глазерита. При получении синтетического глазерита были использованы указания А. Белопольского<sup>2</sup> по данному вопросу.

Анализ средней пробы приготовленного глазерита дал 76.41%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (по формуле глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  должно быть 78.60%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Природный глазерит по Вант-Гоффу содержит от 79.2 до 77.80%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Как видим, глазерит, применяемый для флотационных опытов, близок к нормальному составу его.

Опыты по флотационному выделению глазерита производились в лабораторном аппарате *MS*, емкостью 200 мл, при  $T:Ж=1:4$  и материале, дробленном до минус 70 меш. Продукты флотационных опытов тщательно отфильтровывались от маточного раствора, просушивались и по весу их определялся процент выхода концентрата и хвостов, а по анализу — процентный состав отдельных солей в них.

## 2. Отделение $\text{K}_2\text{SO}_4$ от хлоридов К и Na

На основании ранее проведенных опытов<sup>3</sup> было известно о весьма легкой флотируемости  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с реагентами типа  $\text{R}-\text{COOH}$ .

Разделение смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$  весьма легко осуществляется при реагенте  $\text{R}-\text{COOH}$  в кислой среде (рН ниже 4); разделение смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  с тем же реагентом происходит значительно хуже, и высокие показатели разделения смеси в то время не были получены.

При выборе реагентов для флотации глазерита первоначальная ориентировка была взята на подбор реагентов на  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , считая, что  $\text{K}_2\text{SO}_4$  по своим флотационным свойствам должен стоять близко к  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ .

Из прежних работ по флотации солей нам уже были известны неоднократные случаи строго избирательного действия флотореагентов на флотацию только одного компонента из смеси солей. Подбор такого реагента для  $\text{K}_2\text{SO}_4$  являлся бы отправной точкой для опытов по разделению системы глазерит + хлориды К и Na.

Для данной цели было произведено исследование по применению реагентов типа эфир-серных кислот общей формулы  $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ , где R — углеводородная группа алифатического ряда.

Некоторые реагенты этой группы обладают достаточно высокой флотационной эффективностью (при флотации растворимых солей), и предполагалось, что в зависимости от радикала будет найден реагент для флотации только  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , при полном отсутствии флотации хлоридов Na и K.

ТАБЛИЦА 1

Флотация  $\text{K}_2\text{SO}_4$  из смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$

№№ п. п.	Расход реагентов в кг на 1 т солей	Выход концен- трата в %	Содер- жание $\text{K}_2\text{SO}_4$ в смеси в %	Содержание $\text{K}_2\text{SO}_4$ в прод. флотации в %		Извле- чение $\text{K}_2\text{SO}_4$ в кон- центрат в %	Время флота- ции в мин.	
				концен- трат	хвосты			
1	} Изоамиловый эфир серной кислоты	} 0.1	} 43.37	} 60.63	} 93.46	} 35.49	} 66.8	8
2								5
3								4
4								4



Опытами установлено, что флотация  $K_2SO_4$  с эфирно-серными кислотами начинается при радикале с четырьмя атомами углерода и выше. Чем больше число атомов углерода в радикале, тем меньше требуется реагента для получения удовлетворительного результата.

Эфирно-серные кислоты с радикалом  $C_8H_{17}$  и выше уже достаточно хорошо флотируют хлорид калия, и удовлетворительное отделение  $K_2SO_4$  от хлоридов получаем только при весьма малых расходах реагента (около 25 г/т).

Для иллюстрации приводим результаты разделения  $K_2SO_4 + KCl$  с изоамиловым эфиром серной кислоты (табл. 1).

Флотируемость глазерита с реагентами типа  $R-COOH$  и  $R-O-SO_3H$  несколько ниже  $K_2SO_4$ , и аналогичные результаты получаем только при повышенных расходах реагентов.

### 3. Флотация глазерита из смеси глазерит + NaCl

осуществлена на основании данных о флотируемости глазерита с эфирно-серными кислотами. Результаты разделения (табл. 2) с изоамиловым эфиром серной кислоты вполне удовлетворительные.

ТАБЛИЦА 2

Флотация глазерита из смеси глазерит + NaCl

№ п. п.	Расход реагентов в кг на 1 т солей	Выход концентрата в %	Содержание глазерита в смеси в %	Содержание глазерита в продуктах флотации в %		Извлечение глазерита в концентрат в %	Время флотации в мин.
				концентрат	хвосты		
1	Изоамиловый эфир серной кислоты	0.4	40.38	96.90	20.21	76.46	7
2		0.6	45.72	97.08	12.90	86.32	6
3		0.8	49.78	96.47	6.45	91.49	4.5
4		1.0	52.00	96.50	1.56	98.53	4

Устойчивое содержание  $K_3Na(SO_4)_2$  в концентрате (около 97%) при различных расходах реагентов указывает на отсутствие флотации NaCl.

Следует указать на возможность с данной группой реагентов вести флотацию в кислой (добавление  $H_2SO_4$ ) и щелочной (добавление NaOH) средах без особого влияния на результаты опытов.

Результаты разделения смеси глазерит + NaCl + KCl получаются аналогичные опытам со смесью глазерит + NaCl.

### 4. Флотация глазерита из смеси с отборной сильвиновой рудой

За отсутствием естественной руды эти опыты являются как бы первым приближением к условиям флотационного разделения руды месторождения, где, по сравнению с предыдущими опытами на смеси четырех солей, будут введены новые растворимые соли (Mg) и нерастворимые компоненты (глина, карбонаты и сульфаты Ca и пр.), находящиеся также в природной сильвиновой руде.

При опытах с отборной сильвиновой рудой применялись в качестве реагентов эфирно-серные кислоты.

Важно было установить влияние величины радикала на флотируемость глазерита и расходы реагентов. Были испытаны реагенты с радикалами  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_{11}H_{23}$ .

Установлено, что флотация глазерита начинается при наименьшем радикале  $C_4H_9$  (очень высокие расходы).

При дальнейшем увеличении числа атомов углерода в радикале эфира серной кислоты хорошая флотация осуществляется уже с весьма малым количеством реагента, падая до 30 г/т при  $C_{11}H_{23}$  (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Флотация глазерита из смеси глазерит+сильвиновая руда

№№ п. п.	Расход реагентов $R-O-SO_3H$ в кг на 1 т солей	Выход кон- центрата в %	Содержание глазерита смеси в %	Содержание гла- зерита в продук- тах флотации в %		Извлечение глазерита в кон- центрат в %	Время флота- ции в мин.	Примечание	
				концен- трат	хвосты				
1	R-этил . . . . . 25	—	Нет флотации	—	—	—	—	Гексилловый спирт был получен из отходов синтези- ческого каучука зав. лит. Б (т. кип. 155—159°). Агита- ция с реагентом 1 мин. во флота- ционном аппарате	
2	R-изобутил . 10	57.7	55.48	89.76	8.72	93.35	5		
3	R-изоамил {	0.225	50.3	56.32	93.19	19.02	83.22		4
4		0.375	55.0	52.13	92.00	3.41	97.06		4
5	R-гексил . {	0.060	55.2	56.23	96.87	6.17	95.09		4
6		0.120	56.1	55.37	96.35	3.00	97.62		4
7	R-гексил . {	0.180	54.5	53.06	94.96	2.88	97.53		4
8		0.300	56.3	52.94	92.83	1.56	98.72		4
9	R-ундецил . . . 0.030	53.7	54.12	96.54	4.91	95.81	5		
10	Маточные растворы от опытов № 6 и 7 без добавления ре- агента . . . . .	54.8	54.89	96.87	4.01	96.70	4		

Необходимо отметить, что при применении этих реагентов флотация хлоридов Na и K полностью отсутствует, как было ранее указано до радикала не менее  $C_8H_{17}$ .

При радикале  $C_8H_{17}$  и выше начинается флотация KCl, а потому хорошее отделение глазерита от хлоридов возможно только при очень малом расходе такого реагента, как ундециловый эфир серной кислоты (флотация NaCl отсутствует, и только очень высокие расходы этого реагента вызывают частичную флотацию его).

Следует обратить внимание на опыт применения маточных растворов после флотации для разделения новых порций руды. Результаты этого опыта (№ 10) указывают, что для достижения определенных результатов флотации требуется известная концентрация его в растворе; однако содержание его в растворе, после опыта флотации, весьма близко к исходному.

Последнее подтверждает соображения, выведенные из исследований предыдущих лет, об отсутствии сорбции или устойчивых химических соединений флотореагентов с кристаллической поверхностью солей.

Некоторую убыль (небольшую) растворимого реагента рассматриваем как результат физико-химических условий флотационного процесса (перераспределение концентрации реагента в растворах концентрата и хвостов через пенную фазу, благодаря чему часть его может перейти в нерастворенное состояние, если растворимость очень мала) и влияния нерастворимых примесей руды.

#### 5. Флотация глазерита из смеси с технической сильвиновой рудой

Результаты опытов показали (табл. 4), что процесс флотационного разделения остается почти неизменным. Небольшое отличие заключается в 1) несколько повышенном расходе реагентов, 2) небольшом снижении процента глазерита

ТАБЛИЦА 4  
Флотация глазерита из смеси глазерит + техническая  
сильвиновая руда

№№ п. п.	Расход реагента R — O — SO <sub>3</sub> H в г на 1 т солей	Выход кон- центра в %	Содержание глазерита смеси в %	Содержание гла- зерита в продук- тах флотации в %		Извлечение глазерита в %	Время флота- ции в мин.	Примечание	
				концен- трат	хвосты				
1	R-изоамил . . .	250	50.2	53.41	94.0	12.50	88.33	5	Процент нераство- римых загрязне- ний продуктов флотации: в кон- центрате 0.8 в хво- стах 3.0
2		500	54.2	52.90	93.12	5.50	95.35	5	
3		1000	56.4	54.06	92.18	4.75	96.17	5	
4	R-ундецил . . .	50	55.0	52.92	93.00	3.92	96.66	5	

в концентрате, 3) повышении процента глазерита в хвостах по сравнению с опытами, приведенными в табл. 3.

Характерной особенностью реагентов типа R — O — SO<sub>3</sub>H является ничтожная флотация нерастворимых примесей, которые в основном (80%) остаются в хвостах. При применении реагентов типа R — COOH имеем обратное распределение нерастворимых примесей в продуктах флотации.

Данный факт может иметь важное значение при выделении в концентрат технических продуктов из природных залежей солей с большим процентом минеральных загрязнений.

### 6. Флотация NaCl из смеси глазерит + NaCl

Предпринята из тех соображений, что, возможно, потребуется такой вариант разделения глазеритовой руды. Препными работами достаточно установлено, что наилучшие результаты флотации NaCl получаем с реагентом типа R — COOH. В то же время установлено, что некоторые соли тяжелых металлов (в основном Pb) сильно активируют только хлориды щелочных металлов,\* но

ТАБЛИЦА 5  
Флотация NaCl на смеси глазерит + NaCl

№№ п. п.	Расход реагентов в г на 1 т солей			Выход концен- трата в %	Содержа- ние NaCl в смеси в %	Содержание NaCl в продуктах флотации в %		Извлече- ние NaCl в концен- трат в %	Время фло- тации в мин.	pH раствора
	асидол	Pb (NO <sub>3</sub> )	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			концен- трат	хвосты			
1	500	—	—	30.53	43.63	19.10	54.41	13.59	4	—
2	150	500	—	46.94	47.27	91.78	7.89	91.44	4	6.6
3	150	500	250	56.80	51.63	87.31	4.73	96.05	4	7.8
4	150	500	500	56.15	48.80	77.75	11.71	89.34	4	8.4
5	150	500	1000	52.09	40.90	78.84	16.34	84.11	4	8.6
6	150	250	250	54.00	45.71	79.00	6.62	93.33	5	—
7	150	150	250	47.34	45.43	80.43	13.95	83.82	6	—

\* При смеси NaCl + KCl только NaCl активируется солями Pb.

не сульфаты и нитраты их (полное отсутствие активации). Благодаря этому факту флотация  $\text{NaCl}$  в присутствии активатора может быть осуществлена с малым расходом реагента  $\text{R}-\text{COOH}$ , тем более, что флотиримость глазерита с этими реагентами умеренная.

Ориентировочные результаты опытов по выделению  $\text{NaCl}$  в концентрат даны в табл. 5.

При смеси глазерит +  $\text{NaCl}$  +  $\text{KCl}$  (или сильвиновая руда) с реагентом типа  $\text{R}-\text{COOH}$ , при активаторе  $\text{Pb}$ , можно отделить в концентрат только  $\text{NaCl}$ .<sup>\*</sup> Дальнейшее разделение калийных минералов (глазерит +  $\text{KCl}$ ) может быть осуществлено аналогично опытам табл. 2.

Присутствие в растворе реагентов после флотации  $\text{NaCl}$  не отражается на флотиремости глазерита с эфиросерными кислотами, так как получаем концентраты с довольно высоким содержанием его (95—96%).

## 7. Разделение хлоридов $\text{K}$ и $\text{Na}$ на составные компоненты

После отделения в концентрат глазерита отделение  $\text{NaCl}$  от  $\text{KCl}$  легко осуществляется с реагентами  $\text{R}-\text{COOH}$  и  $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  (последний реагент должен быть с радикалом не меньше 8—9 атомов углерода). По желанию в концентрат можно извлекать  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , пользуясь любым из способов, разработанных для разделения сильвиновых руд по методу флотации.<sup>\*\*</sup>

## 8. Прочие флотореагенты для глазерита

Ряд ориентировочных опытов флотации глазерита показал, что помимо указанных при опытах реагентов определенного химического состава с успехом может применяться ряд других.

Таковыми реагентами являются в основном продукты реакции различного рода углеводородов с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также различные отходы и побочные продукты промышленного производства.

В частности, с успехом могут применяться синтетические алкилсульфаты, типа  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ , различные сульфосоединения, получаемые при очистке нефтяных дистиллятов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кубовые остатки-отход при получении каучука из этилового спирта, обработанные  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и др.

Относительно результатов разделения следует заметить, что если при первичной флотации, применяемой нами, получаются уже хорошие результаты, то опыты с перечисткой продуктов флотации дадут результаты по содержанию и извлечению глазерита в концентрат значительно выше, чем указаны в табл. 2—5.

### Результаты работы

1. Установлена возможность отделения по методу флотации двойного калийно-натрового сульфата (глазерита) от хлоридов  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ .
2. Для данной системы найдены реагенты, при применении которых имеем флотацию только глазерита при полном отсутствии флотации хлоридов.
3. Лучшие результаты отделения глазерита от хлоридов достигаются при применении реагентов типа  $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ , где  $\text{R}$  алкил-группа с числом атомов углерода в цепи не ниже 5, причем расход его сильно уменьшается по мере повышения радикалов.

<sup>\*</sup> С реагентом  $\text{R}-\text{COOH}$  флотация  $\text{KCl}$  отсутствует при данной смеси солей.

<sup>\*\*</sup> С реагентом  $\text{R}-\text{COOH}$  можно извлекать в концентрат  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ . Для извлечения в концентрат  $\text{NaCl}$  добавляется в качестве активатора соль свинца. При замене свинцовой соли алюминиевой  $[\text{AlCl}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$  в концентрат извлекается  $\text{KCl}$ ;  $\text{NaCl}$  остается в хвостах. При реагенте  $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  в концентрат может извлекаться только  $\text{KCl}$ .

4. При флотационном разделении указанных солей требуется определенная концентрация реагентов (первоначальный расход реагентов). Повторное применение растворов для разделения новых порций солей требует небольшого добавления реагента для компенсации убыли, происходящей в основном за счет вторичных факторов при процессе флотации.

5. Разделение хлоридов К и Na на составные компоненты, после отделения глазерита, легко осуществляется по любому варианту разделения сильвиновой руды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков. Глазерит на Индере. Калий, № 7 (1937). — 2. А. Белополюский. Калий, № 3 (1936). — 3. С. Кузин. Ж. Пр. Х., № 5 (1936).

Поступило в Редакцию  
20 сентября 1938 г.

---

#### LE DÉGAGEMENT DU SULFATE DE POTASSIUM ET DE SODIUM (GLASÉRITE) D'APRÈS LA MÉTHODE DE FLOTTEMENT

*S. A. Kuzin*

1. On a établi la possibilité de dégager d'après la méthode de flottement le sulfate double de potassium et de sodium (la glasérite) des chlorides de K et de Na.

2. On a trouvé pour ce système des réagents dont l'emploi détermine le flottement de la glasérite seule sans aucun flottement des chlorides.

3. Les meilleurs résultats du dégagements de la glasérite des chlorides sont atteints dans le cas de l'emploi des réagents du type  $R-O-SO_3H$ , R étant un groupe alcoyle à nombre d'atomes de carbone dans la chaîne moléculaire pas au-dessous de cinq; la dépense en glasérite diminue considérablement à mesure du rehaussement des radicaux.

---

## РАСТВОРИМОСТЬ ПИРИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОБЖИГА В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Е. Н. Исаков

[Химическая лаборатория Горно-геологического отдела Научного института удобрений и инсектофунгисидов]

Пирит является одним из распространенных железосодержащих минералов, встречающихся в фосфоритных фациях.<sup>1</sup> Количество его иногда может быть весьма значительным (до 3—5%).

При изучении фосфоритного сырья обращается внимание не только на содержание в нем процента  $P_2O_5$ , но также и на количество присутствующих полуторных окислов как на вредную примесь, понижающую достоинство сырья. Полуторные окислы связаны с рядом железосодержащих минералов, встречающихся в фосфоритах — пирит, лимонит, сидерит, глауконит и др.

В связи с изучением химической лабораторией вопросов обжига фосфорита и влияния его на растворимость полуторных окислов, естественно приобретает интерес вопрос о поведении в процессе обжига фосфорита отдельных в нем встречающихся железосодержащих минералов и, в частности, пирита, а также и вопрос о растворимости этих продуктов обжига. Ясное представление о степени растворимости этих минералов в зависимости от условий обжига имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Разрешение этого вопроса даст возможность подойти более правильно к выяснению ряда практических вопросов, связанных с обжигом фосфорита. В свете этих соображений и была предпринята предлагаемая работа по пириту.

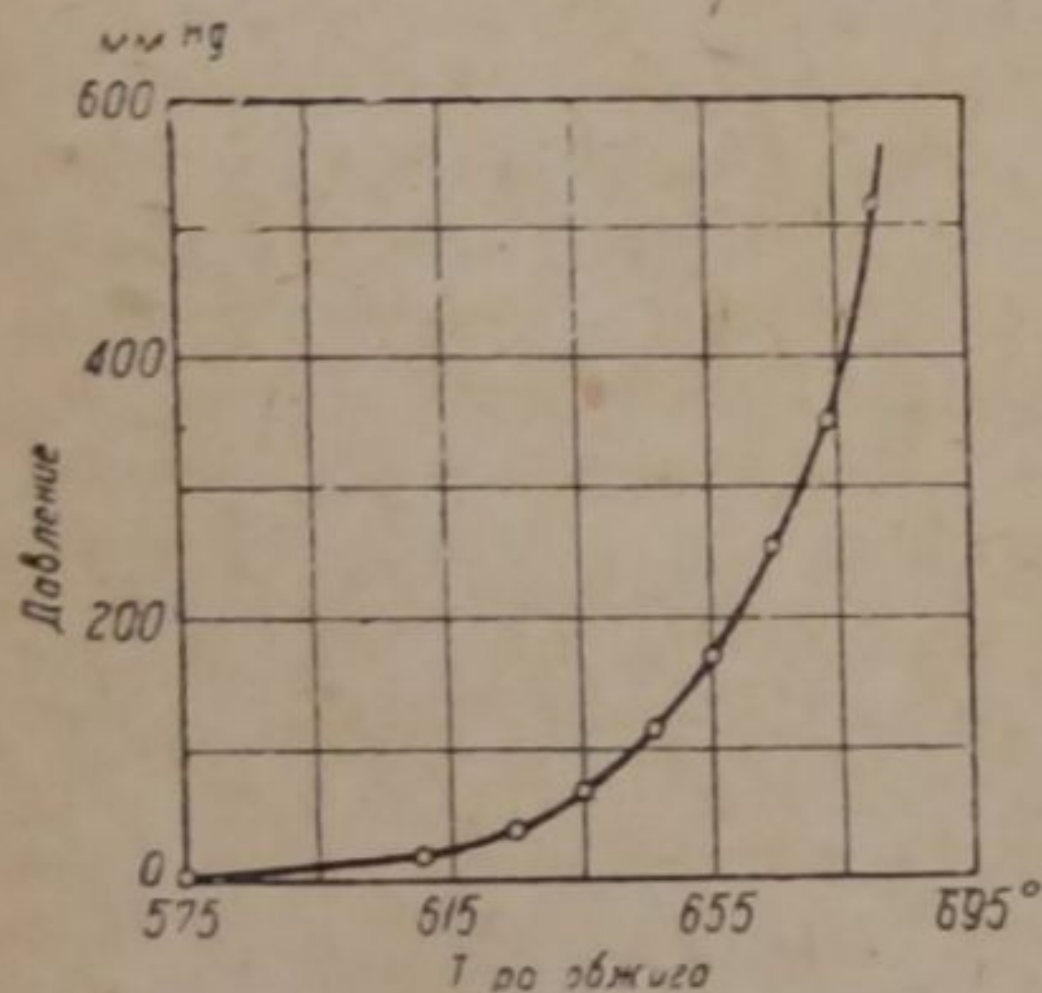


Рис. 1. Кривая давления пара при диссоциации пирита.

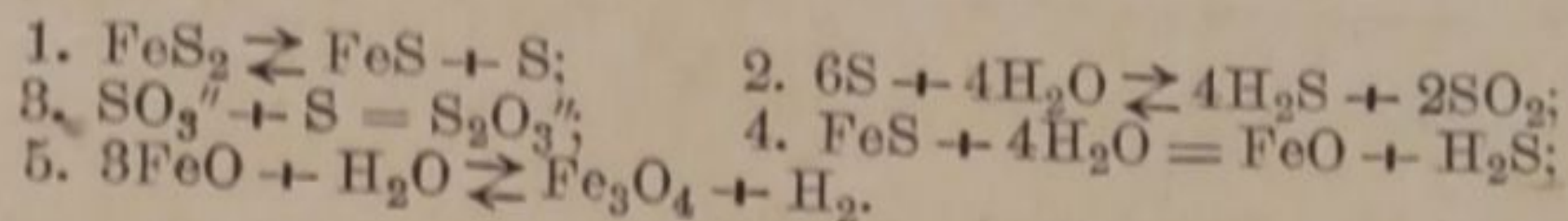
в атмосфере паров серы. Они дают кривую давления пара при диссоциации пирита в зависимости от температуры, которая приводится на рис. 1. R. Cusack<sup>9</sup> отмечает, что если пирит или марказит нагреть до 642°, то при этом наступает внезапно разложение, которое не дает возможности установить, наступает ли при этом плавление или нет. По В. G. Bredberg<sup>10</sup> и G. Marchal,<sup>11</sup> при нагревании пирит переходит через плавление в FeS, в то время как по C. Rammelsberg<sup>12</sup> при этом образуется магне-

Обжиг пирита экспериментально изучался более чем столетие тому назад. Еще Gill<sup>2</sup> впервые предложил обжиг пирита с технической целью для получения серной кислоты. Несколько позднее, в 1837 г. братья Rett<sup>2</sup> сконструировали особые печи, в которых стали сжигать серный колчедан в крупных кусках. С того времени уделялось большое внимание изучению обжига пирита. Параллельно с развитием научной мысли в этом направлении совершенствовался и технологический процесс обжига с целью получения серной кислоты. При нагревании пирита в токе индифферентного газа в отсутствие доступа воздуха он медленно отдает серу и переходит в FeS. При этом отдельные авторы отмечают различную начальную температуру диссоциации пирита. Так, Kothny<sup>3</sup> указывает температуру приблизительно около 200°, а O. Barth<sup>4</sup> — температуру около 350°. В диссертации C. Schubert'a<sup>5</sup>, а также в работе W. Hempel и C. Schubert<sup>6</sup> отмечается температура диссоциации пирита около 480°, а при 1400° она заканчивается. По J. Joly<sup>7</sup> эта температура приблизительно около 450°. Наконец, по E. T. Allen и R. H. Lombard<sup>8</sup> диссоциация пирита начинается приблизительно около 575°

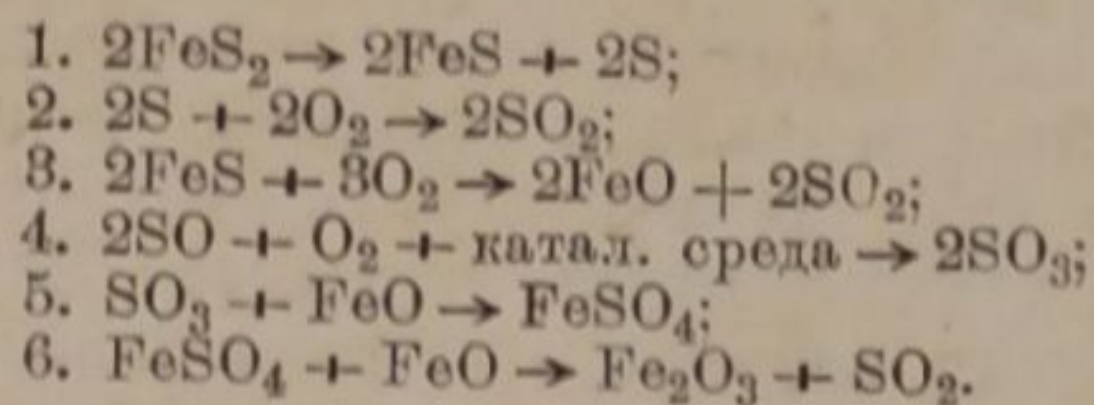
тит. По мнению К. Friedrich,<sup>13</sup> результат зависит от продолжительности нагревания, вследствие чего возникает далее более богатое железом соединение. Ряд авторов: L. Gedel,<sup>14</sup> Grupp,<sup>15</sup> К. Friedrich,<sup>16</sup> R. Scheuer<sup>17</sup> отмечают также, что при нагревании пирит переходит в магнетит. В работе E. T. Allen,<sup>18</sup> а также в работе E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Jonston, E. G. Larsen<sup>19</sup> имеются указания на то, что в атмосфере серы пирит начинает распадаться при 575° на пирротин и серу. При 665° эта реакция протекает более быстро, а при 750° при давлении паров в одну атмосферу наступает полнейший распад. W. F. Jong и H. W. Willems<sup>20</sup> указывают, что в вакууме начинается отдача серы при 525°, при 550° она является уже очень значительной. Kothny<sup>21</sup> указывает также на то, что при 700° образуется чистое Fe.

На ряду с работами по обжигу пирита в инертной среде в литературе имеется ряд работ, посвященных изучению обжига этого минерала в восстановительной и окислительной среде.

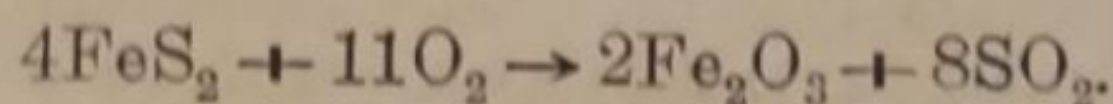
В работах H. Rose,<sup>22</sup> F. Martin и O. Fuchs,<sup>23</sup> L. Wöhler, F. Martin и E. Schmidt,<sup>24</sup> A. Andziol<sup>25</sup> и Proust,<sup>26</sup> посвященных обжигу пирита в среде водорода, отмечается распад его с образованием FeS. L. Benedek<sup>27</sup> разлагал пирит в токе водяного пара при температуре от 300° до 400°, а также и в токе углекислоты при красном калении до FeO и H<sub>2</sub>S, влиянием воды на продукт разложения пирита — пирротин. A. Gautier<sup>29</sup> указывает, что если в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Grünert<sup>30</sup> изучал обжиг пирита в смеси водяного пара с азотом. Он указывает, что при этих условиях при температуре, приблизительно, около 500° имеют место следующие реакции:



Равновесие в уравнении (5) может быть передвинуто слева направо при температуре, указанной выше, при наличии большого избытка водяного пара. При 500° распад пирита идет еще больше, а при 600° распадается уже 89%. В среде кислорода реакции обжига пирита могут быть изображены по Warwik'у следующими уравнениями:



Складывая эти уравнения, получим:



Переходя к изложению полученных экспериментальных данных в первой части предлагаемой работы, посвященной обжигу пирита, необходимо отметить, что в этой части ставилась задача не столько в плоскости изучения самого обжига, сколько получения продуктов обжига пирита для проведения с ними опытов по растворимости. Для решения вопроса, в каких условиях производить самый обжиг пирита, необходимо обратиться к рассмотрению тех условий, в которых производится самый обжиг фосфорита.

Общеизвестно, что пирит довольно плотно цементирован в фосфоритном желваке самым фосфатным веществом, равно как и другие минералы, сопутствующие фосфату. Поэтому обжиг крупных, хотя бы и частично раздробленных, фосфоритных желваков приближается к условиям, при которых вряд ли будут иметь место окислительные процессы, т. е. обжиг в этом случае будет приближаться к условиям инертной среды. На ряду с этим при обжиге фосфорита выделяется вода как гигроскопическая, так и конституционная, с влиянием которой также необходимо считаться. Вместе с тем обжиг мелких классов фосфоритных руд при продувании воздуха приближается к условиям окислительной среды. Исходя из этих соображений, мы и остановились на условиях обжига в среде: 1) инертного газа — азота, 2) в резко окислительных условиях — в среде кислорода, 3) в среде водяного пара и 4) в среде воздуха.

Работа была проведена с образцом пирита Чирагидаурского месторождения (Закавказье), полученным из Минералогического музея Академии Наук СССР. Петрографический анализ этого образца обнаружил небольшую примесь (в среднем 1,24% от навески серицита и пироксена. Материал для опытов предварительно был раздроблен до 1 мм и рассейн на классы. Ситовой анализ приводится в табл. 1. В дальнейшем вся работа была проведена с классом — 60 + 100 меш. Химический состав его приводится в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Ситовой анализ образца пирита Чирагидаурского месторождения

Класс	Вес в кг	% выхода
— 1 + 60 меш	1,852	60,0
— 60 + 100 "	0,298	13,0
— 100 + 250 "	0,155	6,9
— 250 "	0,452	20,1
Исходн. .	2,252	100

ТАБЛИЦА 2

Химический состав образца пирита Чирагидаурского месторождения, кл. — 60 + 100 меш

Наименование определений	% содержания
Нераствор. остаток . . . . .	1,24
Fe . . . . .	46,23
S . . . . .	51,99
Сумма . . . . .	99,46

Опыты по обжигу были проведены в трубчатой электропечи Гергуса, подъемного типа, в интервале температур от 400 до 1100°, через каждые 100°. Температура в печи регулировалась при помощи реостата, а самое измерение температуры производилось при помощи выверенного пирометра с Pt—Pt/Ir-термопарой. Входной конец электронагревательной фарфоровой трубы печи запырался также каучуковой пробкой, через отверстие которой вставлялась стеклянная трубка. Последняя в опытах по обжигу в среде азота соединялась с выходным концом трубки реометра. Входной конец трубки реометра соединялся при помощи каучука с азотным баллоном. Так как азот в баллонах содержит некоторое количество кислорода (до 1%), то для того, чтобы устранить погрешность в интересах проведения опытов в идеально-инертной среде, газ из баллона предварительно пропускался со скоростью 350 мл/мин. для поглощения кислорода через фарфоровую трубку длиной 25 см, наполненную чистыми медными стружками. Последняя нагревалась при помощи четырехрожковой горелки Меккера. В опытах по обжигу в среде кислорода стеклянная трубка у входного конца электронагревательной фарфоровой трубы печи соединялась непосредственно через реометр с кислородным баллоном, откуда газ поступал также со скоростью 350 мл/мин. В опытах по обжигу в среде воздуха эта трубка соединялась через реометр со склянкой Тищенко, наполненной серной кислотой для поглощения водяных паров воздуха. В этом случае скорость течения воздуха составляла также 350 мл/мин. И, наконец, в опытах по обжигу в среде водяного пара эта трубка соединялась непосредственно с парообразователем. Скорость кипения воды в последнем была отрегулирована таким образом, что за время 2-часового опыта испарялся объем воды, равный 1 л. В качестве последнего служила 2-литровая плоскодонная колба, куда наливалась вода, приводимая в сильное кипение при помощи 3-рожковой горелки Меккера. Во всех опытах по обжигу навески вещества брались по 7,5 г, навески количественно переносились для прокаливания на фарфоровую пластинку длиной в 100 мм и шириной в 23 мм. Материал при этом распределялся тонким слоем по поверхности пластинки, чтобы обеспечить более равномерную его прокалку. В опытах по обжигу в среде азота прокаливание производилось в фарфоровой лодочке, куда навески помещались более толстым слоем так как в условиях инертной среды толщина слоя не могла иметь



значения. Неоднородность прокаливания в окислительной среде в зависимости от толщины слоя навески была на предварительных опытах мною отмечена, что и послужило поводом к принятию соответствующих мер предосторожности. В опытах по обжигу в среде азота фарфоровая лодочка с навеской, покрытая сверху фарфоровой пластинкой, непосредственно вдвигалась в центральную часть зоны нагрева электронагревательной фарфоровой трубы, там, где изменялась температура. В остальных опытах, когда прокаливание производилось на пластинке, последняя предварительно вдвигалась в центр фарфоровой трубки длиной в 250 мм и диаметром в 25 мм и уже вместе с последней помещалась в центральную часть зоны нагрева электронагревательной фарфоровой трубы. Такие меры предосторожности были вызваны тем, что предварительные опыты показали, что при обжиге пирита происходят механическое разбрасывание материала и неизбежные с этим потери, влекущие за собой повышенные величины общей потери в весе. Во всех опытах навеска материала помещалась в центральную часть зоны нагрева электронагревательной фарфоровой трубы при температуре, равной 200°, и вся система в течение 30 мин. наполнялась необходимым газом в соответствии с условиями опыта, после чего с момента установления требуемой температуры обжиг продолжался 2 часа. По охлаждении печи обратно до температуры, равной 200°, материал вынимался, помещался на 1 час в эксикатор и взвешивался.

Потеря в весе при обжиге дается в табл. 3 и графически изображена на рис. 2. Кривая потери в весе при обжиге в среде азота достаточно наглядно показывает, что диссоциация пирита уже имеет место при 500° и возрастает с дальнейшим повышением температуры, а при 700° наблюдается резкое увеличение диссоциации, которое приводит к возрастанию величины потери до 23.60%. Дальнейшее увеличение температуры обжига отражается незначительно на увеличении общего процента потери, т. е. в этом случае имеет место дальнейшее течение процесса диссоциации пирита, который затухает при 1100°. Приводимая кривая довольно хорошо согласуется с кривой

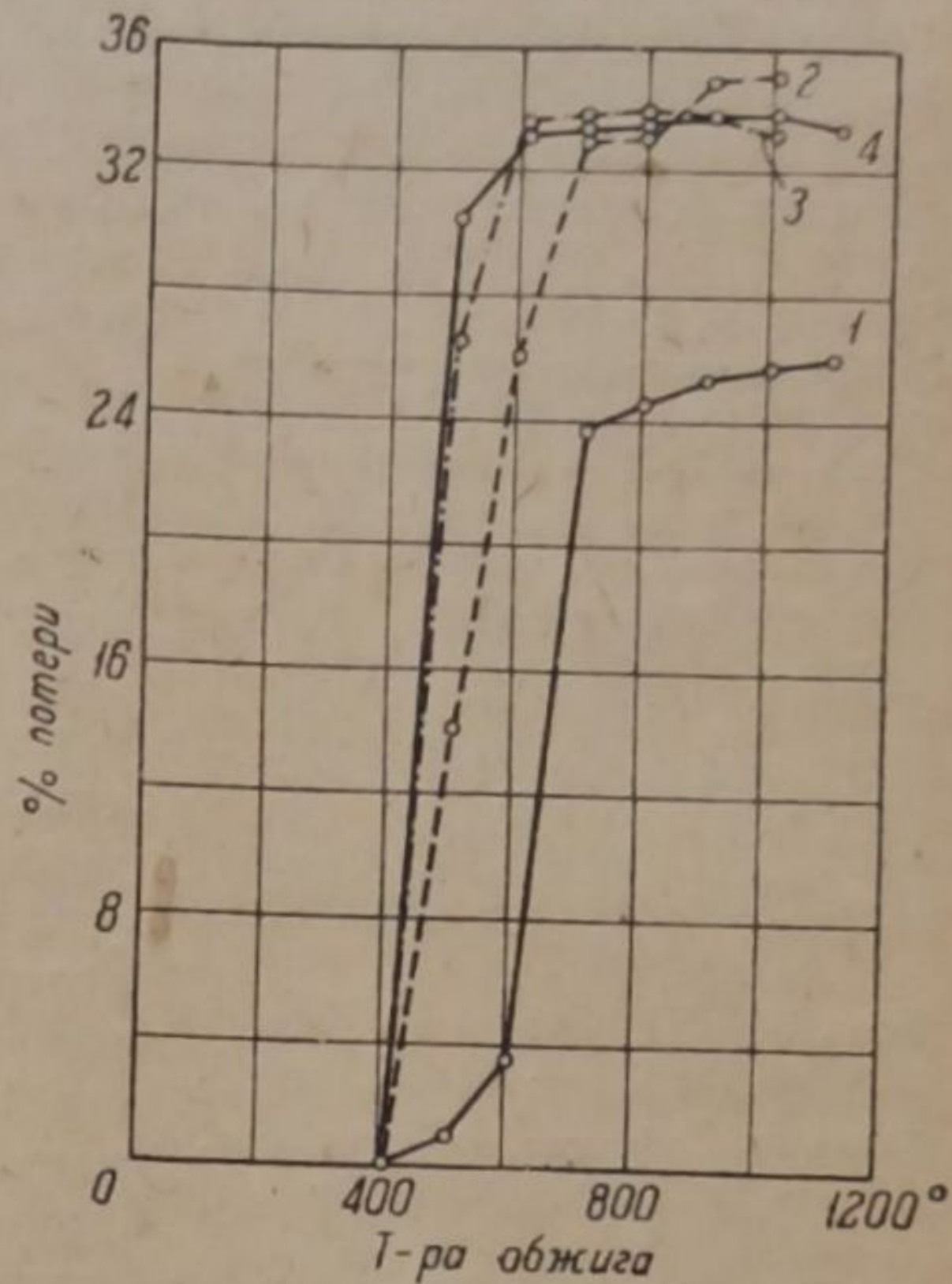


Рис. 2. Потеря в весе при 2-часовом обжиге пирита (Чирагидзорское месторождение, Закавказье, класс —60 + + 100 меш).

1 — обжиг в среде азота, 2 — обжиг в среде водяного пара, 3 — обжиг в среде кислорода, 4 — обжиг в среде воздуха.

ТАБЛИЦА 3

Потеря в весе при обжиге пирита (в абс. процентах)

Среда	Время обжига	Температура обжига в градусах							
		400	500	600	700	800	900	1000	1100
Азот . . . . . Воздух . . . . . Кислород . . . . . Водяной пар . . . . .	2 часа	—	0.73	3.45	23.60	24.57	25.18	25.53	26.01
		0.00	30.42	33.17	33.42	33.46	33.70	33.85	33.54
		0.00	26.55	33.41	33.62	33.60	33.71	33.14	—
		0.00	14.05	26.13	33.04	33.23	34.61	38.47	—

давления пара пирита, которую получили Е. Т. Allen и R. H. Lombard.<sup>8</sup> Рассматривая кривую потери в весе при обжиге пирита в среде водяного пара, видим, что характер этой кривой аналогичен предыдущей кривой потери при обжиге в среде азота, но при этом величины потери при обжиге значительно выше и все время резко возрастают с увеличением температуры обжига до 700° включительно. Дальнейшее увеличение температуры не отражается сколько-нибудь существенно на ходе процесса. Здесь необходимо отметить, что во всем изученном интервале температуры обжига в среде водяного пара наблюдается выделение  $H_2S$  и  $SO_2$  при полном отсутствии серы.

В этих условиях по мере увеличения температуры обжига, в связи с более резким возрастанием величины потери сравнительно с обжигом, в среде азота имеет место ускорение процесса диссоциации пирита и образования, на ряду с этим, закиси железа в результате взаимодействия образующегося при обжиге пирротина с парами воды, на что указывал Grünert.<sup>30</sup> Кривые потери в весе при обжиге пирита в среде кислорода и воздуха довольно близко между собой совпадают.

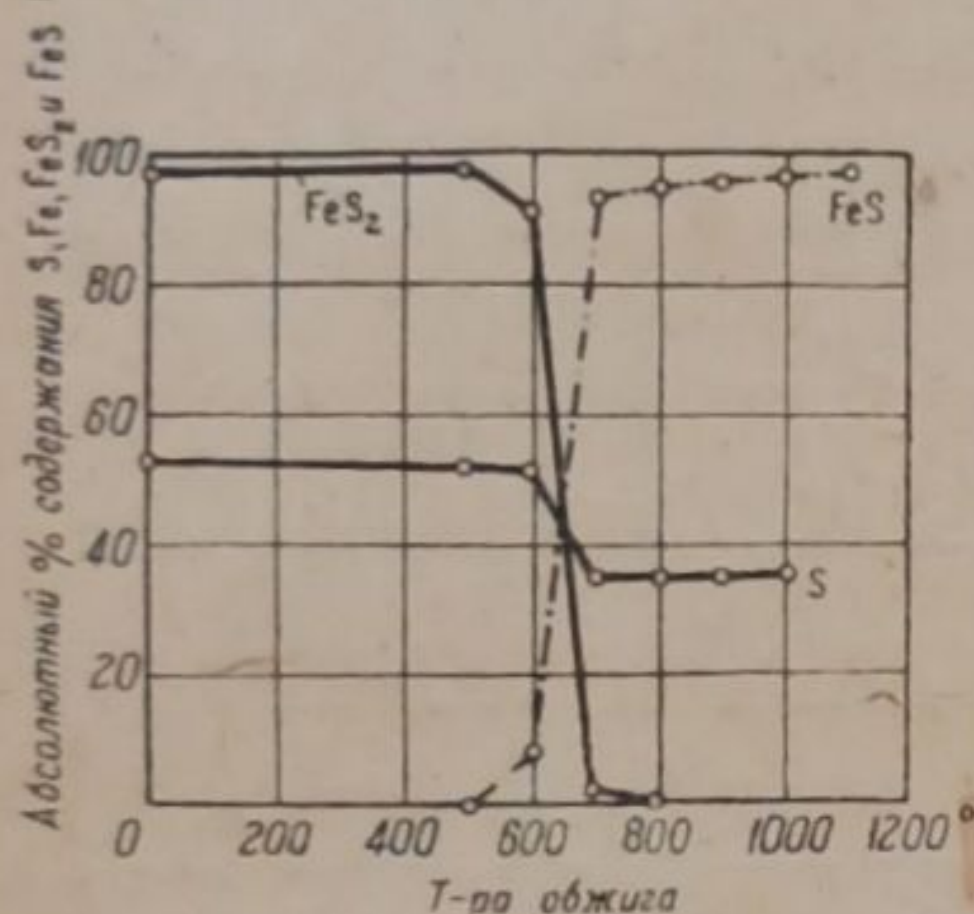


Рис. 3 — Термический расход пирита (класс — 60+100 меш).

Условия обжига: среда — азот, время обжига — 2 часа.

Обжиг в инертной среде влечет за собой распад пирита по уравнению  $FeS_2 = FeS + S$  с образованием пирротина. Эта реакция идет весьма заметно уже при 600°, а при 700° она идет весьма энергично, следствием чего является почти полный распад пирита.

ТАБЛИЦА 4

Влияние обжига пирита в среде азота на химический состав получаемого материала

Условия обжига			В абс. %									
газовая фаза	t°	время в час.	нераств. остаток	FeS <sub>2</sub>	в том числе		FeS	в том числе		общее количество		
					Fe	S		Fe	S	Fe	S	
Исходный . . . . .	—	—	1.24	98.22	46.23	51.99	0.00	0.00	0.00	46.23	51.99	
Азот . . . . .	500 600 700 800 900 1000 1100	2	{	0.56	98.22	46.25	51.99	0.00	0.00	0.00	46.80	51.93
				0.60	90.74	42.72	48.02	7.93	5.04	2.89	47.76	50.91
				0.56	1.42	0.67	0.75	94.39	59.97	34.42	60.64	35.17
				0.68	0.34	0.16	0.18	95.65	60.77	34.83	60.93	35.06
				0.68	0.34	0.16	0.18	96.33	61.20	35.13	61.36	35.31
				0.64	0.34	0.16	0.18	96.68	61.42	35.26	61.58	35.44
			—	0.22	0.10	0.12	97.73	62.09	35.64	62.19	35.76	

Переходя к изложению второй части работы, посвященной растворимости пирита в зависимости от температуры его обжига, необходимо отметить, что в такой постановке этот вопрос не нашел своего освещения в литературе.

Имеются лишь данные о растворимости отдельных железосодержащих минералов и пирита, в частности. Так, E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston, E. L. Larsen<sup>31</sup> указывают, что пирит и марказит растворяются в  $HNO_3$ . H. W. Jardley<sup>32</sup> указывает, что сера при этом окисляется до  $H_2SO_4$  и значительно быстрее при  $100^\circ$ , чем при более высокой температуре. E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston, E. L. Larsen<sup>31</sup> указывают, что соляная кислота не растворяет пирит, но в присутствии сильного восстановителя, как  $VnCl_2$ , по наблюдениям V. Rodt,<sup>33</sup> пирит и особенно марказит при нагревании растворимы с выделением  $H_2S$ . E. T. Allen<sup>31</sup> отмечает, что горячая разбавленная  $H_2SO_4$  также не воздействует на пирит, и, наоборот, горячая концентрированная  $H_2SO_4$  окисляет пирит до  $Fe_2(SO_4)_3$ , как указывают E. Divers и T. Smidsen.<sup>34</sup> По наблюдениям G. Gode<sup>35</sup> фтористо-водородная кислота также не действует на пирит. Зато разлагаются полностью как пирит, так и марказит посредством 80% раствора  $H_2O_2$ , как показали исследования P. Ozegow.<sup>36</sup>

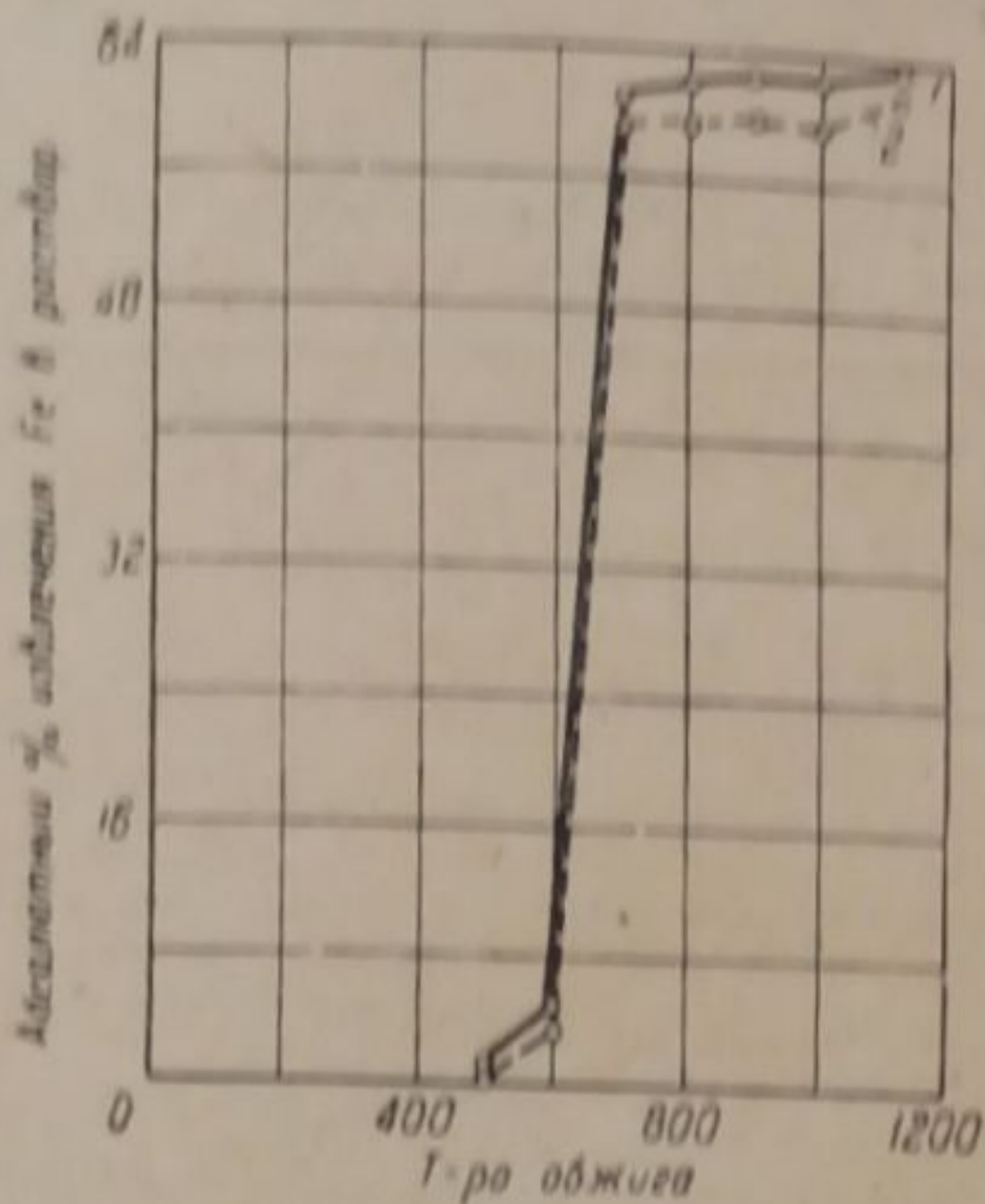


Рис. 4. Растворимость в 15% HCl продуктов обжига пирита (обжиг в среде азота).  
1 — растворимость при  $80^\circ$ , 2 — растворимость при  $20^\circ$ .

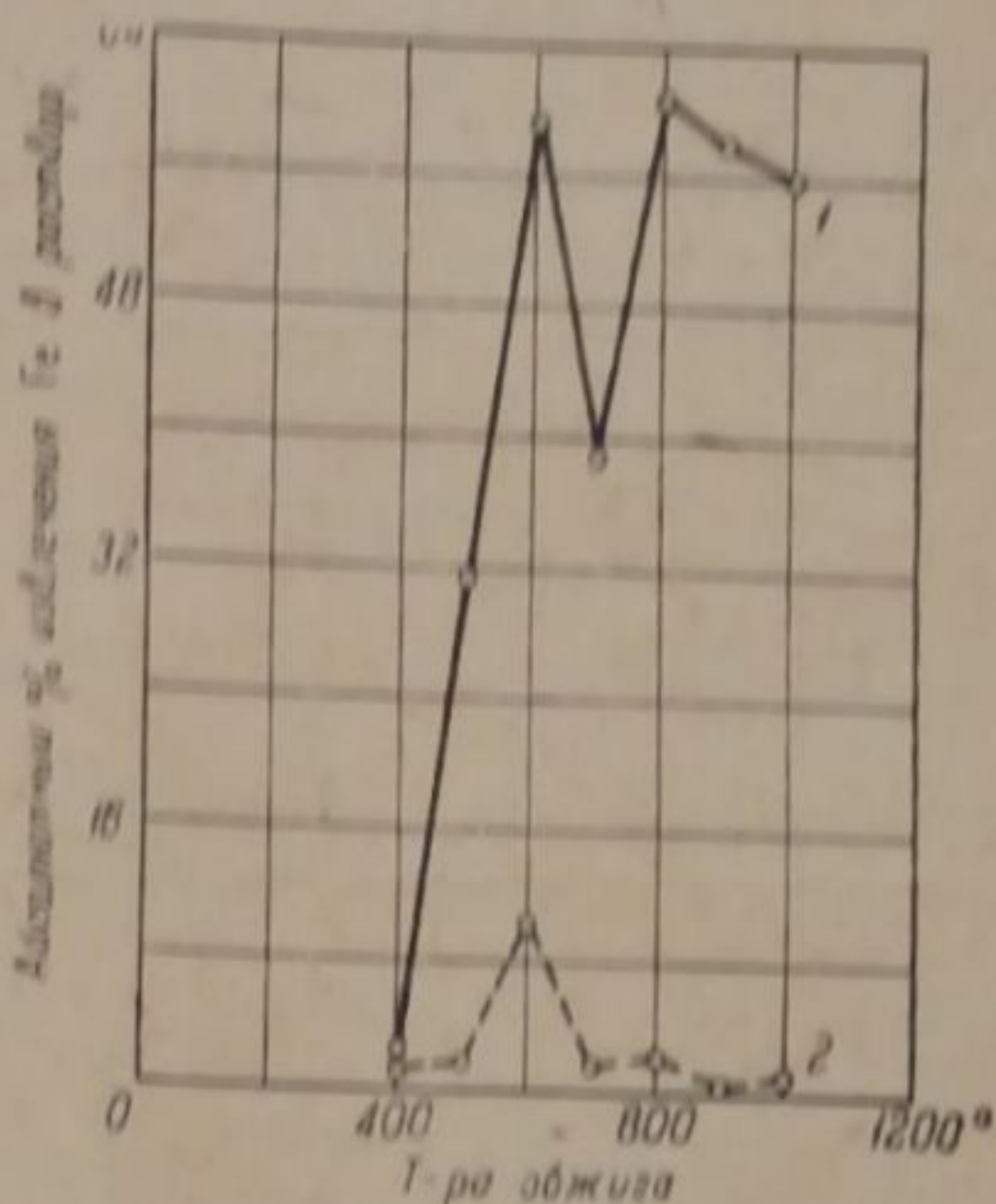


Рис. 5. Растворимость в 15% HCl продуктов обжига пирита (обжиг в среде водяного пара).  
1 — растворимость при  $80^\circ$ , 2 — растворимость при  $20^\circ$ .

Ниже описываемые опыты по растворимости проведены с материалом, полученным в результате вышеописанных опытов по обжигу пирита. В качестве растворителя была взята 15% HCl. Опыты ставились при температуре в  $20$  и  $80^\circ$  при механическом взбалтывании и при отношении твердой фазы к жидкой фазе, как 1:50. Продолжительность реакционного контакта была принята в 30 минут. Полученная вытяжка тотчас же быстро фильтровалась и анализировалась на содержание в ней железа. Анализ производился по методу Zimmermann-Reinhardt'a. Предварительные контрольные опыты по растворимости непрокаленного пирита дали результаты, представленные в табл. 5. Как видим, растворимость пирита в соляной кислоте крайне незначительна. Результаты опытов по растворимости продуктов обжига пирита сведены в табл. 6 и графически представлены на рис. 4—7.

Обратимся к рассмотрению рис. 4, где представлена растворимость продуктов обжига пирита в среде азота.

Прежде всего бросается в глаза тот факт, что в этом случае растворимость как при  $20^\circ$ , так и при  $80^\circ$  почти одинакова и резко возрастает при температуре обжига, отвечающей  $700^\circ$ , и далее с увеличением температуры остается почти без изменения. Кривая растворимости довольно хорошо согласуется с рас-

ТАБЛИЦА 5

Растворимость непрокаленного пирита Чирагидзорского месторождения, класс — 60—100 меш в 15% HCl при температуре  $20^\circ$

Время реакционного контакта в час.	Извлечение Fe в раствор в абс. %
1	0.23
2	0.23
4	0.23

смотренной выше аналогичной кривой потери. Точке в  $700^{\circ}$ , характеризующей резкий скачок в диссоциации пирита с образованием пирротина, отвечает резкое увеличение растворимости полученного при этой температуре материала. Итак, по данному разделу опытов по растворимости следует: 1) при обжиге пирита при  $700^{\circ}$  образуется новая форма соединения железа — пирротин, хорошо растворимая в HCl как на холоду, так и при нагревании; 2) дальнейшее увеличение температуры обжига вызывает незначительную прибавку в накоплении продукта диссоциации пирита — пирротина и соответственно незначительное увеличение растворимости получаемых продуктов обжига.

ТАБЛИЦА 6

Растворимость продуктов обжига пирита, выраженная в абсолютных процентах извлечения железа в раствор

Условия растворимости		Т:Ж	Условия обжига											
растворитель	$t^{\circ}$		время реакционного контакта	среда	время в час.	$t^{\circ}$ обжига								
						400	500	600	700	800	900	1000	1100	
15% HCl	20	30 мин.	1:5	Азот	2	0.00	0.18	3.76	58.85	58.92	59.72	59.57	61.25	
	80					0.20	0.55	4.77	60.62	61.92	62.22	62.00	63.30	
	20					Воздух	1.69	4.69	0.54	0.46	0.41	0.29	0.25	0.24
	80						2.02	50.10	33.40	25.47	26.03	15.74	11.93	8.56
	20					Кислород	2.06	5.69	0.44	0.29	0.40	0.43	0.32	—
	80						2.03	48.04	37.12	25.26	28.35	14.04	12.27	—
	20					Водяной пар	1.20	1.71	10.20	1.37	2.14	0.51	0.61	—
	80						2.03	31.16	58.80	38.46	60.07	57.26	55.44	—

На рис. 5 представлена растворимость продуктов обжига пирита, полученных в среде водяного пара. В этом случае, в отличие от предыдущего, наблюдается ничтожная растворимость на холоду продуктов обжига пирита за исключением материала, полученного в обжиге при  $600^{\circ}$ . В этом случае растворимость довольно заметная, и извлечение железа в раствор составляет  $10\%$ . Весьма значительна растворимость при нагревании за исключением материала, полученного при  $400^{\circ}$ . При этой температуре обжига она также незначительна, а далее с увеличением температуры обжига до  $600^{\circ}$  она резко возрастает. В последнем случае абсолютный процент извлечения железа в раствор составляет  $58.40\%$ . При температуре обжига в  $700^{\circ}$  наблюдается значительное снижение растворимости, которая далее возрастает снова при температуре в  $800^{\circ}$  и по своей абсолютной величине извлечения железа в раствор даже немного превышает растворимость материала, полученного в обжиге при температуре в  $600^{\circ}$ . Далее с увеличением температуры обжига растворимость получаемого при этом материала немного понижается. Скачок в снижении растворимости материала, полученного в обжиге при температуре в  $700^{\circ}$ , сравнительно с соседними температурными точками находит свое отражение также в опытах по растворимости прокаленного вятского фосфорита в работе А. В. Казакова и И. А. Соловьевой.<sup>38</sup> Для объяснения этого чрезвычайно интересного явления еще требуется дальнейшая экспериментальная работа. На основании изложенного по опытам растворимости материала, полученного при обжиге в среде водяного пара, вытекает: 1) при обжиге пирита в среде водяного пара возникают новые формы соединений железа, слабо растворимые на холоду и весьма сильно растворимые при нагревании; 2) увеличение температуры обжига до  $1000^{\circ}$  вызывает небольшое понижение растворимости получаемого материала.

Переходя к изложению полученных результатов по опытам растворимости продуктов обжига пирита в среде кислорода и в среде воздуха, графически представленных на рис. 6 и 7, необходимо отметить, что полученные результаты оказались весьма близкими между собой, а по некоторым температурным точкам даже совпадающими. При этом наблюдается также ничтожная растворимость материала на холоду и значительная — при нагревании, за исключением температуры обжига в 400°. При этой температуре так же, как и в предыдущем случае, растворимость при нагревании так же невелика, как и на холоду. Далее, с увеличением температуры обжига наступает максимум растворимости, который, однако, смещается по кривой обжига как в среде кислорода, так и в среде воздуха на 100° влево сравнительно с обжигом в среде водяного

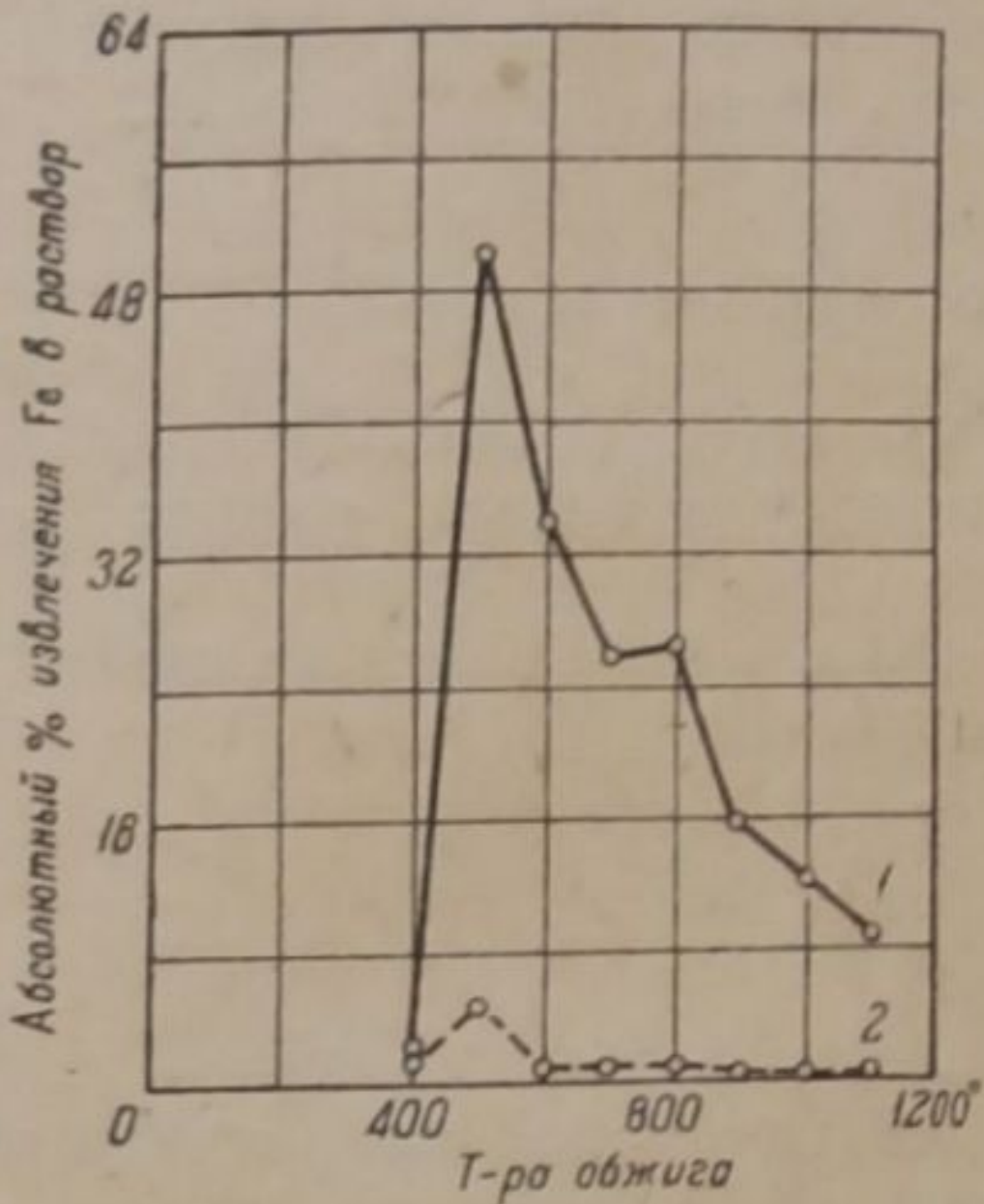


Рис. 6. Растворимость в 15% HCl продуктов обжига пирита (обжиг в среде воздуха).  
1 — растворимость при 80°, 2 — растворимость при 20°.

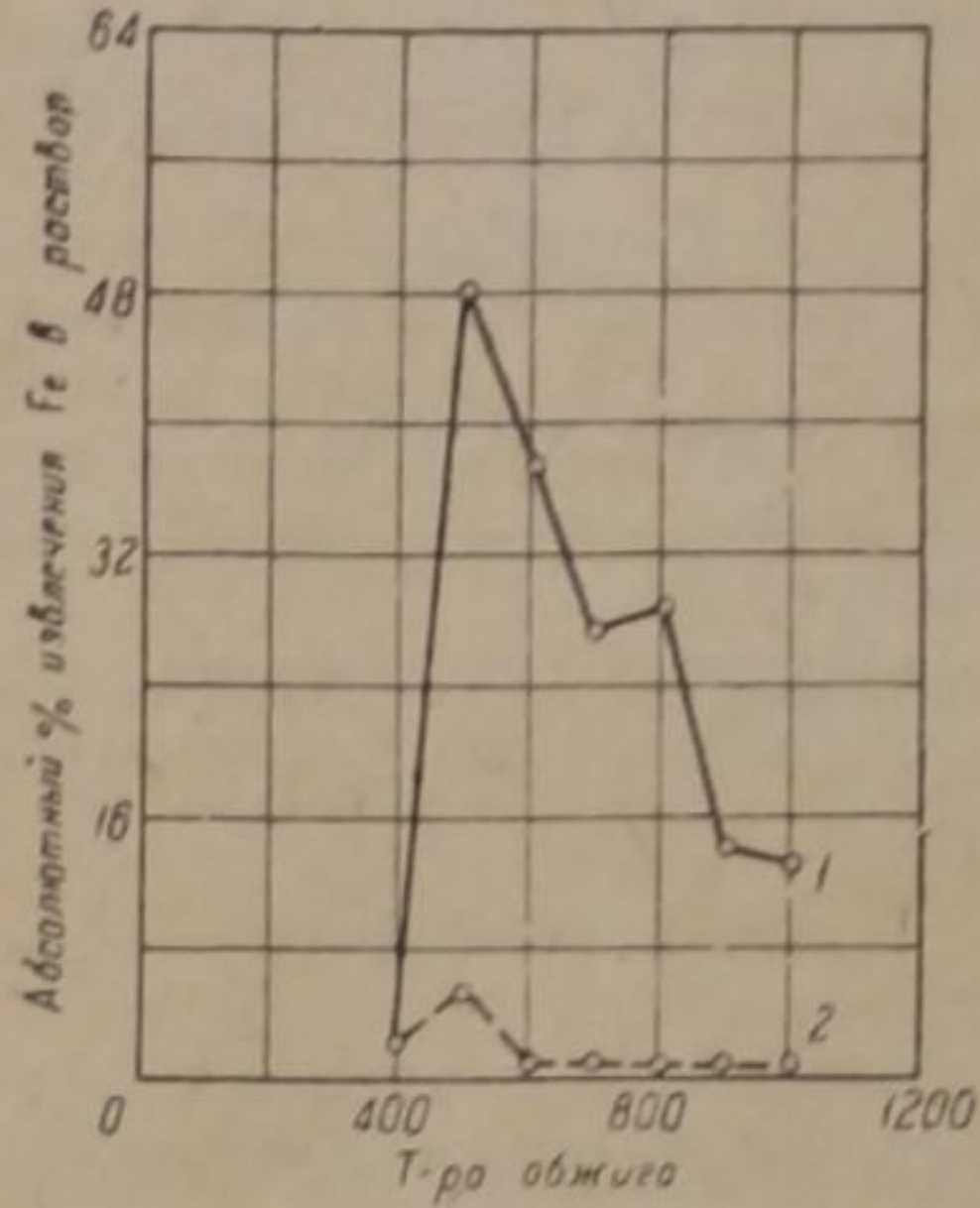


Рис. 7. Растворимость в 15% HCl продуктов обжига пирита (обжиг в среде кислорода).  
1 — растворимость при 80°, 2 — растворимость при 20°.

пара. Этот максимум приходится на температуру в 500°. Далее с увеличением температуры обжига как в среде кислорода, так и воздуха растворимость получаемого при этом материала резко снижается и значительно ниже растворимости материала, полученного при обжиге в интервале высоких температур в среде водяного пара. Тот скачок, который наблюдается в снижении растворимости материала, полученного в обжиге при температуре 700° в среде водяного пара сравнительно с соседними температурными точками, выражен также, но в весьма слабой степени, и в кривых растворимости материала, полученного при обжиге в среде воздуха и в среде кислорода.

Итак, на основании изложенного по данному разделу опытов по растворимости следует: 1) при обжиге пирита в среде воздуха и в среде кислорода получаются новые формы соединений железа, довольно близкие между собой по растворимости; 2) растворимость материала, полученного при обжиге как в том, так и в другом случае, весьма низкая на холоду и значительно возрастает при нагревании; 3) максимум растворимости отвечает температуре обжига в 500°; 4) дальнейшее увеличение температуры обжига вызывает резкое снижение растворимости получаемого материала.

Выводы

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

## I. Обжиг в среде азота

1. При обжиге в среде азота пирит диссоциирует с образованием пирротина —  $\text{FeS}$  и серы, которая улетучивается.
2. Диссоциация уже начинается при  $500^\circ$ , а при  $700^\circ$  наблюдается уже резко выраженный процесс.
3. Дальнейшее увеличение температуры обжига вызывает незначительную прибавку в накоплении пирротина.
4. Материал, получаемый при обжиге пирита в среде азота при  $700^\circ$ , хорошо растворим в  $\text{HCl}$  как на холоду, так и при нагревании, и при этом почти одинаково.
5. Дальнейшее увеличение температуры обжига пирита вызывает незначительное увеличение растворимости получаемого при этом материала.

## II. Обжиг в среде водяного пара

6. При обжиге пирита в среде водяного пара возникают новые формы соединений железа, слабо растворимые на холоду и весьма сильно растворимые при нагревании.
7. Увеличение температуры обжига до  $1000^\circ$  вызывает небольшое понижение растворимости получаемого материала.

## III. Окислительный обжиг

8. При обжиге пирита в среде воздуха и в среде кислорода получаются формы соединений железа, довольно близкие между собой по растворимости.
9. Растворимость материала, полученного при обжиге, как в том, так и в другом случае весьма низкая на холоду и значительно возрастает при нагревании.
10. Максимум растворимости также совпадает и отвечает температуре в  $500^\circ$ .
11. Дальнейшее увеличение температуры обжига как в среде воздуха, так и в среде кислорода вызывает резкое снижение растворимости получаемого материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Фивег. Справочник по удобрениям (1938), 17. — 2. П. М. Лукьянов. Курс химической технологии минеральных веществ. — 3. Kothny. Metallurgie, 8 (1911), 391. — 4. O. Barth. Metallurgie, 9 (1912), 203. — 5. C. Schubert. Dissert., Dresden, T. H. (1910), 63. — 6. W. Hempel, C. Schubert. Z. Elektroch., 18 (1912), 729. — 7. J. Joly. Philosoph. Mag. and J. of Science, 6, 25 (1913), 867, 27 (1914), 7. — 8. E. T. Allen, R. H. Lombard. Amer. J. of Science, 4, 43 (1917), 188. — 9. R. Cusack. Proc. Roy. Acad. of Sciences. Amsterdam, 3, 4 (1896—1898), 408, 413. — 10. B. G. Bredberg. Ann. Phys. and Chem., herausg. Poggendorff, 17 (1829), 27. — 11. G. Marchal. Bull. Soc. chim., 4, 35 (1924), 43. — 12. C. Rammelsberg. Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch. (1862), 686; J. prakt. Ch., 88 (1863), 272. — 13. K. Friedrich. Met., 8 (1911), 391. — 14. L. Gedel. Dissert., Karlsruhe, T. H. (1905), 3, 149. — 15. Gripp. A. P. 1103081 (1913). — 16. K. Friedrich, Met., 5 (1908), 55. — 17. R. Scheuer. Dissert., Hannover, T. H. (1921), 9, 10. — 18. E. T. Allen. J. of the Washington Acad. of Sciences, 1 (1911), 176. — 19. E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston, E. S. Larsen. Amer. J. of Sciences, 4, 33 (1912), 205; Z. anorg. Ch., 76 (1912). — 20. W. F. de Jong, H. W. v. Willems. Z. anorg. Ch., 161 (1927), 314. — 21. Kothny. Met., 8 (1911), 391. — 22. H. Rose. Ann., 5 (1825), 533. — 23. F. Martin, O. Fuchs. Z. f. anorg. Ch., 125 (1922), 320. — 24. L. Wohler, F. Martin, E. Schmidt. Z. anorg. Ch., 127 (1923), 283. — 25. A. Andziol. F. Patent, 6663098 (1928). — 26. Proust. Phys. Chem., 53 (1801), 90; Ann. Phys., herausg. von Gilbert, 25 (1807), 44. — 27. L. Benedek, Magy, Chemia Folyoirat, 14 (1908), 85; Krystallogr. und Mineral., 48 (1911), 447. — 28. E. T. Allen, J. L. Crenshaw. Amer. J. of Sciences, 4, 38 (1914), 393; Z. anorg. Ch., 90 (1915), 116. — 29. A. Gautier. C. r., 132 (1901); 190; B. Soc. chim., 3, 25 (1901), 408. — 30. E. Grünert. J. f. prakt. Ch., 2, 122 (1929), 91. — 31. E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston, E. L. Larsen. Amer. J. of Science, 4, 33 (1912), 170; Z. anorg. Ch., 76 (1912), 202. — 32. H. B. Jardley. Ch. N., 25 (1872), 257. — 33. V. Rodt. Mitteil. aus

д. Kgl. Materialprüfungsamt Gross-Lichterfelde West, 39 (1914), 402. — 34, F. D I V E R S, T. S m i d -  
 son, Chem., No. 57 (1893), 103. — 38, G. G R E N, J. Chem. Soc., 29 (1890), 395. — 36, P. O. O S E -  
 N O W, Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie und Petrographik (1893), 11. — 37, A. B.  
 K A S A K O V, H. A. C O C H O B O B A, O b s e r v. D o n a T y p n o - p e c o l o r n y, o t d e l a H I I S H O P (1906).

Исследовано в Ленинградском  
 университете в 1926 г.

## LA SOLUBILITÉ DE LA PYRITE ET DES PRODUITS DE SA CALCINATION DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

*E. N. Isakov*

Lors de la calcination dans un milieu d'azote la pyrite est dissociée avec formation de la pyrrhotine  $FeS$  et du soufre qui se volatilise. La dissociation commence à  $300^{\circ}$ , et à  $700^{\circ}$  on observe déjà un procès très prononcé.

Les matériaux obtenus lors de la calcination de la pyrite dans un milieu d'azote à  $700^{\circ}$  sont bien solubles dans  $HCl$  au frais ainsi qu'étant chauffés, et cela d'une manière presque égale.

La calcination de la pyrite dans un milieu de vapeur d'eau détermine l'apparition des nouvelles formes de combinaisons de fer peu solubles étant froides et très bien solubles étant chauffées.

Lors de la calcination de la pyrite dans un milieu d'air et dans un milieu d'oxygène on obtient des formes de combinaisons de fer presque pareilles l'une à l'autre d'après leur solubilité.

La solubilité des matériaux obtenus lors de la calcination dans les deux cas est très basse au frais et croît considérablement quand ces matériaux sont chauffés.

Le maximum de solubilité coïncide aussi et répond à la température de  $500^{\circ}$ .