

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта

Сообщение VII. Изучение кинетики и механизма разложения
и растворения стекловидного базальта

Природным стеклам или стекловидным расплавленными горным породам, могущим иметь различные структуры и свойства, уделено меньше внимания, чем вопросам разрушения и растворения стекол или стекловидных веществ, исследование которых разрешило ряд структурных вопросов и способствовало получению новых сортов стеклянных изделий, часто имеющих народнохозяйственное значение [1—5]. Без внимания были оставлены возможности полного извлечения составных частей стекловидных веществ и не была показана связь между геохимическими параметрами и способностью к извлечению различных окислов, входящих в структуру стекла.

Целью настоящей работы является выявление возможности полного извлечения составных частей из стекловидного базальта, выявление связи между геохимическими параметрами и способностью извлекаться различных окислов, а также изучение кинетики и механизма растворения стекловидных базальтов в растворе соляной кислоты при одновременном получении чистого кремнеземистого стеклообразного каркаса, изучение его состава и некоторых свойств.

Нами было показано, что различные по своей структуре базальты при выщелачивании подвергаются разложению, а составные части его (кроме макропленки кремнезема) в основном почти полностью растворяются в растворах различных кислот. Поскольку лучшим растворителем является соляная кислота [6, 7], то мы и использовали ее 10%-ный раствор.

Экспериментальная часть

Куски базальта размером 5—6 см помещались в графитовый тигель емкостью в 5 л и расплавлялись в высокочастотной печи типа ЛГ—30. При температуре около 1400—1450°C в течение 30—45 мин. получалась хорошо расплавленная масса, которая быстро отливалась в различные формы—кубики и также быстро замораживалась на воздухе. Дальнейший обжиг полученных образцов в течение 6—8 часов при температуре 500, 700 и 850° дает следующие структурные виды

базальта: I—стекловидный, не прошедший обжига выше температуры размягчения; II—стекловидный, обожженный выше температуры размягчения, но не подвергшийся структурному изменению, и III—базальт, подвергшийся изменению—превращению в фарфоровидное или мелкокристаллическое состояние. Исследованию подвергались также образцы естественного базальта как необоженные, так и обожженные при 1000°, причем все образцы предварительно промывались дистиллированной водой, затем этиловым спиртом и высушивались при температуре 105—110° до постоянного веса. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Стекловидный базальт			Естественный базальт	
	необоженный	обоженный при		необоженный	обоженный при 1000°C
		500°C	700°C		
SiO ₂	49,88	50,43	50,35	49,87	50,03
TiO ₂	1,01	1,35	1,11	1,20	1,20
Al ₂ O ₃	18,11	18,26	18,20	17,61	17,70
Fe ₂ O ₃	2,85	3,64	1,86	4,59	5,30
FeO	6,25	4,65	6,45	5,35	4,75
CaO	9,42	9,73	10,10	9,94	9,92
MgO	6,68	6,80	6,60	6,50	6,48
R ₂ O	4,63	4,40	4,53	4,74	4,90
плп	0,64	0,22	—	—	—
H ₂ O	0,34	—	—	0,50	—

Почти одинаковые по весу и поверхности куски стекловидного базальта закреплялись под крышкой разных реакторов, содержащих по 200 мл 10%-ной химически чистой соляной кислоты, помещенных в ультратермостат Геллера, затем подвергались изотермическому воздействию. Нагрев ультратермостата регулировался так, чтобы заданная температура исследования достигалась через час, после чего один реактор с образцом снимался из ультратермостата, а момент снятия фиксировался как начало процесса выщелачивания. Аналогичным образом и поочередно, по истечении каждого часа, снимались реакторы с другими образцами и убыль в весе определялась после каждого часа выщелачивания с снятием образца из раствора в реакторе. Этот метод мы называем статическим. Другая группа образцов подвергалась выщелачиванию более длительное время (до 21 часа) и убыль в весе образцов определялась непосредственно взвешиванием в растворе.

Кинетика и механизм разложения базальтов были исследованы при температурах 45, 60, 75, 90° и продолжительности до 6 часов при „статическом“, и до 21 часа—при „динамическом“ методах выщелачивания. Точность измерения температуры процесса выщелачивания равнялась $\pm 0,1^\circ$.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате выщелачивания образцов базальта визуально обнаруживаются незначительные изменения: образец остается черным и блестящим, но после частичного высушивания на воздухе на его поверхности образуется белый разрушенный слой с прежней блестящей и гладкой поверхностью (рис. 1—3). Если снять макропленку с образца, то



Рис. 1. Поверхность стекловидного базальта, аншлиф увелич. $83 \frac{1}{2}$ раза.

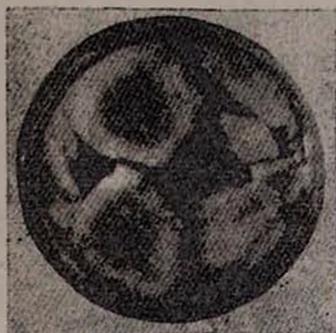


Рис. 2. Стекловидный базальт после выщелачивания и частичного высушивания на воздухе, увелич. $2 \frac{1}{2}$ раза.



Рис. 3. Стекловидный базальт после выщелачивания. Одна сторона макропленки снята. Увелич. $2 \frac{1}{2}$.



Рис. 4. Стекловидный базальт предварительно обожженный при 700° , 8 часов после выщелачивания при 90°C . Черный участок имел „огненную“ поверхность. Увелич. $2 \frac{1}{2}$ раза.

под ним можно обнаружить неразложенную часть базальта с отдельными белыми пятнами, напоминающими „солнечные загары“ естественных базальтов. Образцы, прошедшие предварительный обжиг, по сравнению с необожженными, изменению подвергаются меньше. Но обожженные при 700° и имеющие „огневую рубашку“, изменению не подвергаются. Последняя служит защитным слоем (рис. 4).

После высушивания образцы еще раз взвешивались. определялись убыль в их весе и глубина разложения (выщелачивания), т. е. толщина образовавшейся на поверхности макропенки; последняя определялась измерительным микроскопом в микронах. Результаты выщелачивания необожженных базальтов при температурах 45, 60, 75 и 90° и продолжительности нагрева до 6 часов приведены в таблице 2 и на рисунках 5 и 6.

Из данных таблицы 2 и рисунка 5 видно, что изменение слоя макропенки происходит почти параболически; развитие толщины слоя макропенки происходит закономерно, в зависимости от температуры нагрева. Изменение толщины макропенки образуемого кремнезема

Таблица 2

Результаты выщелачивания (по статическому методу)
стекловидного необожженного базальта

Изотермы при °С	Пробы выщелачивания в часах	Состав перешедших в раствор окислов, приведенных к исходному состоянию, в %					Сумма растворимых окислов в г	Часть базальта подвергн. разлож. в г	Толщина слоя макропенки в см	Удельн. разлож. в л/г/см ²
		TiO ₂ +Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O				
90	0	22,4	9,2	9,4	6,7	4,1	0,216	0,433	0,010	17
	1	21,7	8,6	9,6	6,2	4,2	0,480	0,950	0,032	56
	2	21,2	11,2	8,8	5,8	4,3	0,750	1,336	0,046	74
	3	21,0	10,7	8,8	5,4	4,1	1,230	2,288	0,065	104
	4	20,5	11,2	9,3	5,3	4,4	1,720	3,410	0,080	131
	5	22,7	10,3	8,7	5,1	4,2	2,110	4,160	0,096	160
6	23,0	9,3	8,6	5,2	4,5	2,024	4,000	0,111	180	
75	0	20,5	10,6	10,3	6,4	4,1	0,06	0,131	0,066	9
	1	20,3	10,7	10,3	6,4	4,1	0,21	0,387	0,020	30
	2	20,0	10,9	9,4	6,1	4,2	0,33	0,634	0,030	45
	3	20,2	11,1	9,5	6,3	4,3	0,64	1,206	0,040	64
	4	20,0	10,9	9,3	6,5	4,4	0,98	1,916	0,045	81
	5	21,7	10,0	9,4	6,2	4,2	1,20	2,471	0,055	95
6	21,3	10,0	9,4	6,2	4,1	1,10	2,12	0,065	111	
60	0	20,7	10,4	10,0	5,4	4,2	0,034	0,065	0,024	4
	1	20,4	10,7	9,8	5,7	4,1	0,120	0,255	0,010	15
	2	20,0	10,5	9,5	5,5	4,3	0,210	0,416	0,015	23
	3	19,8	10,3	9,6	5,4	4,2	0,360	0,726	0,022	33
	4	19,7	11,0	9,3	5,6	4,1	0,395	0,800	0,025	40
	5	20,1	10,1	10,8	5,2	4,2	0,520	1,134	0,035	47
6	20,3	10,3	10,1	5,1	4,2	0,565	1,134	0,035	54	
45	0	20,3	10,7	10,0	5,5	4,0	0,021	0,04	0,012	2
	1	20,5	10,6	9,8	5,6	4,3	0,087	0,18	0,030	5
	2	20,1	9,9	9,7	5,8	4,5	0,098	0,192	0,048	8
	3	20,3	9,8	10,1	5,2	4,7	0,102	0,210	0,065	11
	4	21,2	10,2	9,8	5,3	4,6	0,113	0,234	0,079	13
	5	20,7	10,3	10,2	5,4	4,5	0,150	0,300	0,093	15
6	21,2	10,5	10,3	5,7	4,2	0,176	0,360	0,105	18	

изменения последнего от времени и выщелачивания приведены на рисунке 7, где на ординате отложены логарифмы изменения концентрации, а на абсциссе—продолжительность выщелачивания. Сами кривые, как и зависимость толщины слоя макропленки, имеют почти одинаковый ход изменения, только с обратным знаком роста.

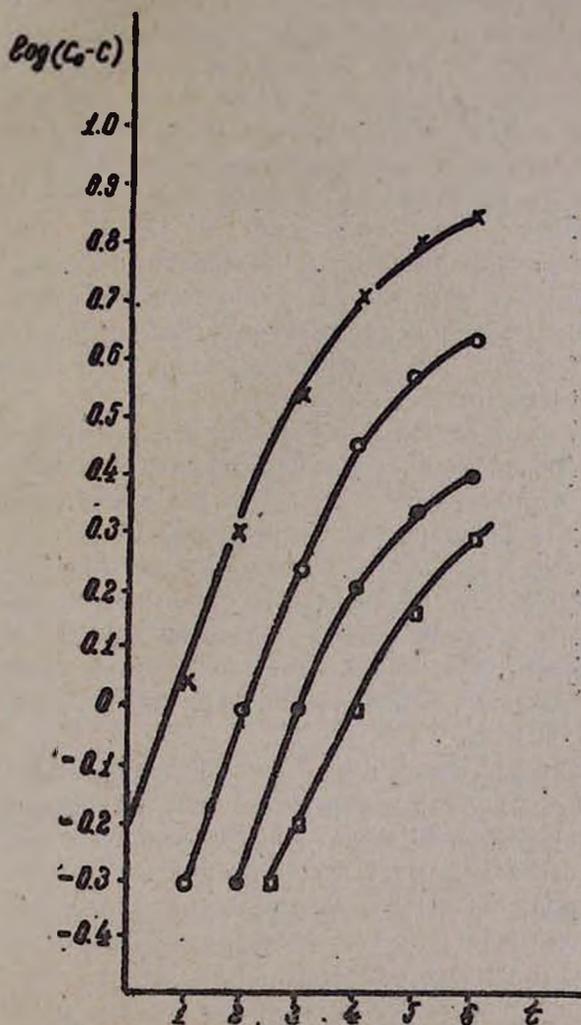


Рис. 7. Логарифмы изменения концентрации раствора от времени и температуры выщелачивания базальта:

- × — при изотерме выщелачивания 90°;
- — 75°;
- — 60°;
- — 45°.

Данные таблицы 2 показывают, что растворимость составных окислов базальта носит эквипропорциональный характер. Частичное расхождение имеет сумма $TiO_2 + Al_2O_3$; в течение последних часов выщелачивания это соотношение несколько увеличивается за счет частич-

Известия XI, 5—8

ного разрушения скелета кремнезема и перехода некоторой доли его в раствор. По мере повышения температуры предварительного обжига стекловидного базальта эквивпропорциональность извлекаемых компонентов нарушается. Такое эквивпропорциональное извлечение окислов при выщелачивании естественных и обожженных образцов базальта нам не удалось. Процент извлекаемости MgO , FeO и, частично, Al_2O_3 уменьшается; вероятно, при обжиге (даже ниже температуры размягчения) происходит присоединение ряда окислов с образованием, главным образом, соединений типа шпинелов и гекторитов. Степень извлекаемости окислов изменяется также в зависимости от температуры выщелачивания; с увеличением последней уменьшается степень растворимости Fe_2O_3 , FeO , MgO и значительно увеличивается степень извлечения Al_2O_3 .

Факт эквивпропорционального извлечения окислов составных частей стекловидного базальта говорит о том, что в базальтовой стекломассе составные компоненты равномерно распределены в общей массе и что базальтовое стекло представляет из себя физически почти однородное вещество.

Разложение стекловидного базальта с образованием макропленок кремнезема происходит вполне закономерно, параболически. Такая закономерность была ранее установлена как для обыкновенных стекол [1, 2], так и для форстеритовых огнеупоров [8].

Полученные макроплетки представляют из себя почти химически чистую кремнекислоту образцов. Спектральный анализ* показывает наличие следующих элементов: Si (очень много), Al (следы), Ti (наличие), Fe (следы), Mg (мало), Zr (наличие). Как видно из данных спектрального анализа, в получаемой макроплетке кремнезема концентрируются Ti и Zr.

На рисунке 8 приведена диаграмма скорости растворения различных по отжигу базальтов в зависимости от времени выщелачивания (последовательность до 21 часа). Процесс выщелачивания проводился периодически: после каждых 7 часов процесс нагрева раствора останавливался и снова продолжался на следующий день, чем устранялось замедляющее влияние диффузии (эффект диффузионного торможения реакции, имеющий место благодаря образуемому слою макроплетки). На абсциссе показано время выщелачивания, на ординате—скорость растворения в $г/см^2$ -час. Кривые изменяются закономерно и при каждом цикле выщелачивания, несмотря на наличие макроплетки, закономерность однообразна. Растворение убывает при каждом новом цикле, но в интервале каждого цикла оно изменяется параболически. Обожженные образцы подвергаются выщелачиванию меньше, чем необожженные. Кривая скорости разложения и растворения обожженных до 700° образцов более плавная, чем у необожженных стекловидных образцов, что говорит о том, что обожженные по структуре рас-

* Спектральный анализ произведен С. Тер-Маркосяном в Арм. ГГУ.

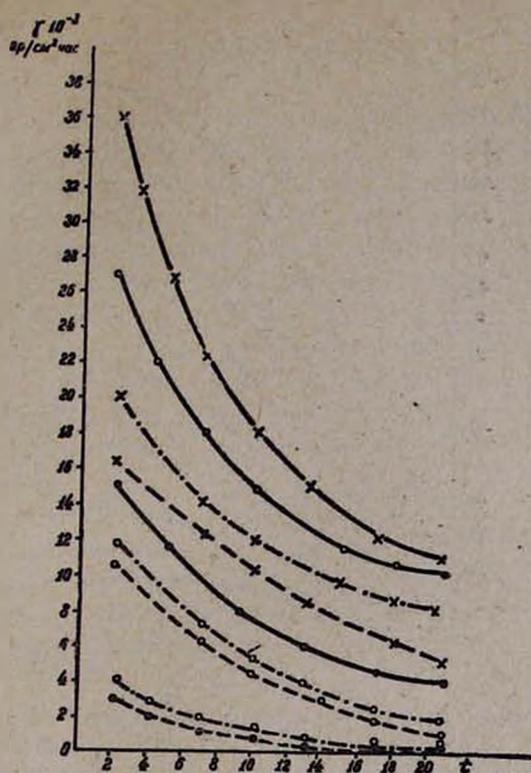


Рис. 8. Зависимость скорости растворения различных базальтов от времени и температуры выщелачивания; сплошными линиями показаны изотермы выщелачивания стекловидного базальта, черточками и одними точками — изотермы выщелачивания стекловидного базальта, обожженного при 500°C и в течение 8 часов, черточками — изотермы выщелачивания стекловидного базальта, обожженного при 700°C и в течение 8 часов; остальные обозначения те же, что и на других диаграммах.

ходятся с необожженными, несмотря на то, что микроскопически в них не замечается новообразований.

На рисунке 9 приведены сводные данные скорости образования макропленок исследованных разновидностей базальтов; они показывают, что извлекаемость составных частей из базальтов зависит больше от температуры выщелачивания, чем от времени. Извлекаемость составных частей обожженных базальтов при 500° отстает от необожженных по изотермам выщелачивания почти на 15° , обожженные же при 700° и выше, а также естественные разновидности базальтов выщелачиванию подвергаются очень мало. Продолжительность выщелачивания 10%-ным раствором соляной кислоты одинаково влияет на исследуемые образцы. После разрушения макропленки, при непосредственном соприкосновении активного реагента с отдельными составными окислами происходит взаимодействие между ними, и образуются

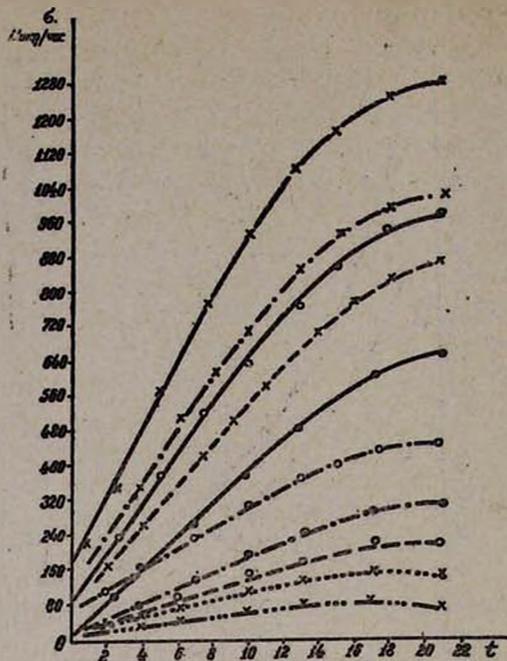
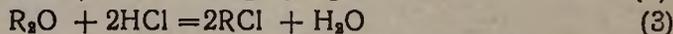
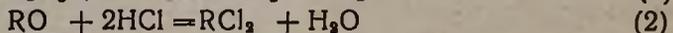
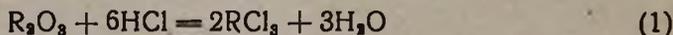


Рис. 9. Зависимость развития макропенки, образующейся на обожженных и не обожженных образцах базальта от времени и температуры выщелачивания: пунктирами показаны изотермы выщелачивания естественного базальта, черточками и тремя точками — изотермы выщелачивания обожженного при 1000°C и в течение 8 часов естественного базальта; остальные обозначения те же, что и на рис. 8.

хлориды, последующее диффундирование которых приводит к дальнейшему взаимодействию и прорастанию кремнеземистой макропенки.

Механизм и кинетика растворения составных частей стекловидного базальта

В начальной стадии выщелачивания происходит разрушение поверхностного слоя стекла стехиометрически по следующим реакциям:



В дальнейшем, по мере продолжения реакции разложения и перехода окислов в раствор, образуется макропенка SiO_2 , которая постепенно возрастает и тормозит процесс растворения составных частей стекловидного базальта. Изменений объема замещаемой породы не происходит. Если для выражения скорости растворения примем формулу инфильтрационной метасоматической зональности, предложенную Коржинским [9], то получим

$$\frac{\sigma}{v} = \varphi \frac{C_0 - C_1}{m}, \quad (4)$$

где σ —толщина слоя макропенки, v —объем раствора, просачивающегося через площадь любого сечения колонки, m —концентрация растворенных компонентов породы в единице объема, C_1 —концентрация прореагировавшего раствора, C_0 —концентрация воздействующего раствора, φ —коэффициент фильтрационного эффекта для данного компонента. Дробь в левой части уравнения представляет образуемую толщину макропенки SiO_2 в результате действия единицы объема раствора, имеющего определенную концентрацию активного реагента. Она соответствует скорости растворения суммы составных частей компонентов стекловидного базальта. Правая часть уравнения представляет произведение коэффициента диффузии и градиента концентрации активного реагента.

Диффузия в указанном случае разложения базальта растворами кислот идет по закону Фика, Шукарева и других [10], согласно которому элементарная масса компонента (dm), диффундирующая в течение времени dt через сечение пористой макропенки SiO_2 (q) объемной площадью, равной единице, выражается так: $\frac{dm}{dt} = \frac{qD}{\sigma v} (C - m)$ или, после интегрирования, $D = \frac{2,3 \sigma v}{t \cdot q} \log \frac{C}{C - m}$, (5)

где m —количество породы, прореагировавшей за время t в г-мол/л, D —коэффициент диффузии, σ —толщина слоя пленки, через который происходит диффузия, q —площадь поверхностного раздела фаз в см^2 , убывающая в зависимости от толщины слоя макропенки (берется арифметическое среднее из начальной и конечной поверхности породы) C —концентрация реагирующего раствора в объеме жидкой фазы в г-мол/л.

В таблице 3 приведены данные изменения концентрации раствора соляной кислоты в зависимости от продолжительности выщелачивания; так как характер изменения изотерм одинаковый, для расчета взяты результаты только двух изотерм.

Из данных таблицы видно, что при постепенном выщелачивании прореагировавшее количество соляной кислоты увеличивается до 5—6-го часа, т. е. эффект диффузионного торможения сказывается только после указанного периода выщелачивания, когда толщина макропенки при 90° доходит до одного мм и количество растворенных окислов становится 24—25 г/л, а при 75° соответственно—0,5 мм и 15—16 г/л, т. е. когда создается соотношение:

$$\frac{\text{концентрация различных окислов}}{\text{толщина макропенки}} = 25 \frac{\text{г/л}}{\text{мм}}$$

Это есть градиент изменения концентрации растворимых веществ че-

Таблица 3

Изменение концентрации прореагировавшего раствора

Время выщелачивания в часах	Концентрация раствора			
	90°C		75°C	
	г/см ² ч · 10 ⁻³	г/мол/л · 10 ⁻³	г/см ² ч · 10 ⁻³	г/мол/л · 10 ⁻³
1	25	6,0	15,0	3
2	37,5	7,0	23,5	4
3	41,0	7,4	25,6	4,7
4	43,0	7,7	27,5	5,0
5	45,0	8,2	28,0	5,1
6	44,0	8,0	29,0	5,2
7	38,0	7,0	29,0	5,2
Среднее	41	7,4	27,0	5,10

рез каждый *мм* слоя макропенки σ . Он в основном зависит от кинетического уравнения диффузии, выраженного формулой

$$K = \frac{D}{\sigma} = \frac{2,3}{t} \log \frac{C}{c-m} \quad (6)$$

Найденные коэффициенты диффузии и ее скорости, в зависимости от времени просачивания реагента и толщины макропенки, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Изменения коэффициента диффузии и ее скорости

Время выщелачивания в часах	Коэффициенты диффузии в см ² /ч.		Скорость диффузии в см ² /ч. см	
	90°C	75°C	90°C	75°C
	D · 10 ⁻³	D · 10 ⁻³	K · 10 ⁻³	K · 10 ⁻³
1	0,09	0,09	3,0	4,0
2	0,07	0,06	1,4	2,3
3	0,04	0,04	0,8	1,2
4	0,04	0,03	0,6	0,8
5	0,04	0,02	0,5	0,5
6	0,05	0,04	0,5	0,6

Данные таблицы показывают, что коэффициент диффузии в начальной стадии выщелачивания не зависит от температуры выщелачивания; такая зависимость появляется лишь после истечения третьего часа выщелачивания, когда уже образовалась макропенка толщиной более 500 микрон. Это показывает, что константа диффузии в определенных пределах является функцией толщины слоя образуемой макропенки. В дальнейшем как коэффициент диффузии, так и ее скорость остаются почти постоянными и равными 0,8—0,5 · 10⁻³ см²/ч. см.

Причина такого резкого сокращения количества прореагировавшего реагента заключается, по нашему мнению, в том, что по мере выщелачивания уменьшается как концентрация реагента, так и его коэффициент активности, т. е. соотношение активной доли хлор-иона с общим количеством находящегося в растворе хлор-иона.

Дробь $\frac{[Cl'] \text{ свободный}}{[Cl'] \text{ связанный} + [Cl] \text{ свободный}}$ постепенно уменьшается до

равновесного состояния при одновременном увеличении тормозящего эффекта диффузионного слоя, в результате чего объем и степень просачивания раствора через единицу площади и единицу времени резко сокращается, доходя от $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$ до $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$ при изотерме 90° и соответственно от $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$ до $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин. см}^2$ при изотерме 75° .

Эквивпропорциональность извлечения из стекловидного базальта и образование скелетообразной макропенки SiO_2 хорошо объяснима с теоретической точки зрения. Сопоставление ряда геохимических параметров и энергии диссоциации окислов стекловидного базальта (см. табл. 5) и энергии хлоридов, образующихся при выщелачивании (см. табл. 6), показывает их согласие с экспериментальными данными извлечения окислов из кремнеземистого скелета базальта. Из этих данных стано-

Таблица 5

Компоненты	Геохимические параметры катионитов [11]			Энергия диссоц. по Снью [12]	Сила простой связи в ккал. [12] при координационном числе:
	R в A°	EK	256 EK в ккал.		
Si ⁴⁺	0,39	8,60	2202	425	106 4
Zr ⁴⁺	0,87	7,85	1793	485	81 6
Ti ⁴⁺	0,64	8,40	2151	435	61 8
Ti ³⁺	0,69	4,65	1191	—	—
Al ³⁺	0,57	4,95	1265	402—317	101—79 4
Fe ³⁺	0,67	5,15	1320	—	53—67 6
Fe ²⁺	0,83	2,12	543	194 [13]	32,2 6
Mg ²⁺	0,65	2,00	538	222	37 6
Ca ²⁺	1,06	1,75	448	257	32 8
K ⁺	1,33	0,36	92	115	13 9
Na ⁺	0,98	0,45	115	120	20 6

вится также очевидной возможность концентрации ряда окислов в тетраэдре кремнезема при постепенном выщелачивании базальта—факт, также согласующийся с нашими экспериментальными данными в отношении циркония и титана.

Известно, что для образования структурной решетки ион должен иметь координационное число 4 или меньше и прочные ковалентные связи с кислородом [12]. Это подтверждается в отношении Al³⁺, который замещает Si⁴⁺ в структурной решетке стекла. Наши данные

Таблица 6

Парциальные энергии образования хлоридов*

Компоненты	Суммарная энергия соединения в ккал/мол [11]	Парциальная энергия соединения в ккал/°% соотношения
SiCl ₄	2329	200
AlCl ₃	1280	240
FeCl ₂	610,4	85
MgCl ₂	603,8	96
CaCl ₂	545,5	98
KCl	164,4	
NaCl	189,4	12

подтверждают это и говорят о возможности вхождения Ti и Zr в структурную решетку стекла.

Предполагаем, что Mg⁺², который также частично остается в слое макропенки кремнезема, имеет двойкий характер; часть его, которая связана с Si⁺⁴, вероятно, трудно поддается извлечению 10%-ным раствором соляной кислоты, так как при выщелачивании он в некоторой степени образует соединения типа Mg₃(OH)₂·[Si₄O₁₀]·nH₂O или 2MgO·3SiO₂·6H₂O, которые допускают в своей структуре твердые растворы гидроалюминосиликатов типа атапулгита Al₂O₃·4,5SiO₂·6H₂O [13] и еще более затрудняют их извлечение из структурной решетки стекла.

В ы в о д ы

1. Взаимодействие соляной кислоты со стекловидным кусковым базальтом приводит к полному разрушению поверхностного слоя и постепенному эквивпропорциональному извлечению почти всех ингредиентов—окислов базальта, без разрушения структуры его кремнеземистого скелета.

2. По мере растворения составляющих компонентов и образования постепенно утолщающегося слоя макропенки кремнезема на ход реакции оказывают влияние диффузионное торможение, толщина макропенки, коэффициент активности кислоты и другие факторы.

3. Утолщение слоя макропенки приводит к уменьшению в 6—7 раз первоначальной скорости диффузии и растворения и в определенный момент разложение и растворение прекращаются; между активным раствором и неразложившейся поверхностью базальта образуется барьер изоконцентрационного состояния.

4. Образование слоя макропенки кремнезема и растворение составных частей базальта происходит в зависимости от времени и температуры выщелачивания параболически и имеет вид $\sigma = k_1 t^{0.7}$ и

* Таблица составлена на основе данных А. Е. Ферсмана [11].

$\gamma = k_2 t^{0.7}$, где соотношение $\frac{k_1}{k_2}$ постоянно и для изотерм 45, 60, 75 и 90° равно 1,66.

Вероятно, это соотношение $K_0 = 1,66$ представляет удельный вес SiO_2 , составляющей кремнеземистый скелет стекловидного базальта.

5. При выщелачивании стекловидного базальта возможно полное извлечение тех компонентов, которые не входят в структурную решетку стекломассы. Катионы, могущие замещать Si^{+4} в структурной решетке стекла, трудно или совсем не поддаются извлечению 10%-ным раствором соляной кислоты.

6. Неполная извлекаемость вышеуказанных катионов хорошо согласуется с их геохимическими параметрами, энергией связи и энергией диссоциации окислов, что подтверждает предположение о том, что Zr и Ti могут быть замещающими элементами в структурной решетке стекла.

Научно-исследовательский институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 10 IV 1958

Ս. Վ. Ս. Բրահամյան

ՀԱՎԱՍԹ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱԾ ԲԱԶԱԼՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱՉՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում VII-րդ: Ապակեմման բազալտի քայքայման և լուծելիության մեխանիզմի և կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Ստատիկ և դինամիկ եղանակներով ուսումնասիրված է բազալտ-ապակու քայքայելու ընդունակությունը 10%-անոց աղաթթվային լուծույթում, 45, 60, 75, և 90°-ում և 1—6, 1—21 ժամ տևողությամբ շրամշակման պայմաններում: Պարզված է, որ թթվային մշակման ժամանակ բազալտ-ապակու սիլիկահողային կմախքից համամասնական քանակով աստիճանաբար դուրս են մղվում համարյա բոլոր օքսիդները և ստացվում է չափազանց ծակոտկեն և մեծ աղսորդի ընդունակությամբ խիստ մաքուր սիլիկահողային կմախք:

Ստացված սիլիկահողային շերտի աստիճանական զարգացումը տեղի է ունենում պարաբոլիկ $\sigma = k_1 t^{0.7}$ հավասարման տեսքով: Դուրս մղված օքսիդների գումարի փոփոխությունը ևս կատարվում է նման պարաբոլիկ օրինաչափությամբ և կարելի է արտահայտել $\gamma = k_2 t^{0.7}$ տեսքով:

Ելնելով ստացված արդյունքներից ցույց է տրված, որ k_2/k_1 հարաբերությունը հաստատուն մեծություն է և հավասար է 1,66-ի: Այս հարաբերությունը մեր կարծիքով հանդիսանում է սիլիկահողային կմախքի մաքուր սիլիկահողի տեսակարար կշիռը: Բազալտ-ապակիները մինչև 500° թրծվելուց հետո նույնպես ենթարկվում են նման քայքայման, սակայն այս դեպքում քայքայման և օքսիդների արտամղումը թրծման շերմաստիճանի բարձրացման հետ զուգընթաց դառնում է աստիճանաբար նվազող: 500°-ից բարձր

զերմաստիճաններում թրծված նմուշների նման քայքայում և օքսիդների նման համամասնական արտածում մեզ չի հաջողվել: Այդ չի հաջողվում նաև բնական բազալտների թթվային ջրամշակման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ օքսիդների արտամղման աստիճանն ավելի շատ կախված է ջերմաստիճանային գործակցից, քան նրա ջրամշակման տևողութունից:

Քայքայման ավելի տևական շրջանում քայքայման և օքսիդների արտամղման ընթացքի վրա սկսում է ներգործել նաև առաջացող սիլիկահեղային մակրոշերտի հաստութունը: Վերջինս հանդիսանում է բազալտ-ապակու քայքայման հակազդակ, մտնականդ երբ նրա շերտի հաստութունը հասնում է 1—2 մմ-ի:

Բազալտ-ապակիների բաղադրիչ օքսիդների համամասնական արտամղումը շատ լավ համապատասխանում է այդ օքսիդների մի շարք գեոքիմիական պարամետրներին՝ կատիոնների կոորդինացիոն կապերի, օքսիդների դիսոցման և քլորիդների առաջացման էներգիաներին: Այստեղից արվել է այն եզրակացութունը, որ Zr և Tl -ը ևս, Al -ի նման, հանդիսանում են սիլիկատային ապակիների կառուցվածքային ցանցում Si^{4+} -ին մասամբ փոխարինող կատիոններ:

Այս աշխատանքի պրակտիկ նշանակութունը կայանում է նրանում, որ բազալտները կարող են հանդիսանալ ժողովրդական տնտեսութւան համար մի շարք արժեքավոր նյութերի ստացման անսպառ աղբյուր:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков, Сб. Строевые стекла. Госхимтехиздат, Москва, 1933; С. К. Дуброво, Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОТН, 1953, 597; 1954, 236, 244; 1955, 403, 603; К. W. Bloggat, J. Am. Cer. Soc. 34, 14 (1951); W. C. Lewengood, J. Am. Cer. Soc. 38, 178 (1955); D. S. Rowland, P. E. Corbin, J. Am. Cer. Soc. 32, 195 (1949); L. Cook, A. Andrew, J. Am. Cer. Soc. 28, 229 (1945); E. F. Dick, G. E. Lorey, R. D. Skinner, H. E. Simpson, J. Am. Cer. Soc. 34, 31 (1951); Сб. переводов из периодической иностранной литературы, Отдел техн. информ. ВНИИС МПСМ, № 4, 115, Москва, 1956.
2. Сорен, Изв. АН СССР, ОТН 1, 3 (1937).
3. S. Anderson, D. D. Kimpton, J. Am. Cer. Soc. 34, 141 (1951).
4. И. И. Китайгородский, Хим. наука и промышленность 1, 52 (1956).
5. П. П. Будников, В. П. Борзоновский, Стекло и керамика 9, 31 (1956).
6. A. D. Dani, Chem. and Industry 4, 482 (1955).
7. А. В. Абрамян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 373 (1957).
8. Г. В. Куколев, Э. И. Симхович, ЖПХ, 28, 353 (1953).
9. Д. С. Коржинский, ДАН СССР 78, 95 (1951); 84, 761 (1952).
10. А. Е. Эдановский, ЖНХ 1, 1279 (1956).
11. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. III, ОНТИ, Ленинград, 1937.
12. K. Sun, J. Am. Cer. Soc. 30, 1 (1947); Сб. переводов из периодической иностранной литературы. Сб. отдела техн. информации ВНИИС МПСМ, № 2, Москва, 1955.
13. J. Stanworth, Soc. Glass Techn. g 32, 146, 150 (1948); Сб. переводов из периодической иностранной литературы. Отдел техн. информации ВНИИС МПСМ, № 3, Москва, 1955; W. Eitel, The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago Press, 1954.