

և վազ չափով դանդաղեցնում են դիքլորբուտենների իզոմերման ռեակցիան։
 Դիքլորբուտենների օքսիդացման մնացած արգասիքները գործնականորեն չեն
 ազդում իզոմերման և օքսիդացման արագությունների վրա։

THE INFLUENCE OF DICHLOROBUTENES OXIDATION PRODUCTS ON THEIR CATALYTIC ISOMERIZATION AND OXIDATION

G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, A. Ts. MALKHASSIAN,
G. T. MARTIROSSIAN and L. V. HAKOBIAN

The influence of the products of liquid-phase oxidation of 1,4-dichloro-2-butene: 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide, 1,3,4-trichloro-2-butanol, 1,4-dichloro-2,3-epoxybutane, HCl, H₂O, CO and CO₂ on oxidation rate of 1,4-dichloro-2-butene by oxygen and on catalytic isomerization of the latter into 3,4-dichloro-1-butene has been studied. It has been shown that 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide catalyzes the oxidation reaction and insignificantly reduces the isomerization reaction rate of dichlorobutenes. Hydrogen chloride and water significantly inhibit the oxidation reaction and moderately reduce the isomerization reaction rate of dichlorobutenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 325.
2. Григорян Г. С., Тамоева А. И., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 28.
3. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Григорян Г. С., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 3, с. 145.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 365 с.
5. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 741.
6. Теория и практика жидкофазного окисления/под ред. Н. М. Эмануэля, М., Наука, 1974, 330 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 501—511 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.022

СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ПОДГОТОВКУ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

М. С. МОВСИСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 X 1990

Приведен анализ литературы по современным способам подготовки стекольных шихт. Показано, что сухой способ полностью исчерпал возможности интенсификации процесса варки стекла и не может способствовать дальнейшему развитию стекольной промышленности.

Проанализированы существующие мокрые способы подготовки шихт: гидротермальный синтез, получение химически активированной шихты, топохимический, золь-гелевый способы и способ соосаждения из растворов. Приведен также парофазный способ подготовки шихты.

Все перечисленные способы повышают реакционную способность шихты, высокую однородность стекла, интенсифицируют процесс стекловарения, позволяют снизить температуру варки и сократить время провара.

Библ. ссылок 94.

Стекольная шихта—это смесь, составленная из сырьевых материалов в заданной пропорции [1]. Большинство пороков стекломассы—полостность, повышенная хрупкость, недостаточная термическая и механическая прочность—возникает на двух производственных стадиях: при подготовке и перемешивании шихты и в процессе варки стекла [2].

Способ подготовки шихты имеет большое значение в производстве стекла. Традиционным является сухой способ получения шихты, который основан на механическом перемешивании исходных размолотых сырьевых материалов в смесителях до достижения более или менее равномерного распределения частиц в шихте [1, 3—5]. Высокая однородность и гомогенность шихты не обеспечивается даже при использовании самого совершенного оборудования [6—8].

Обычными методами повышения однородности шихты, полученной смешиванием исходных материалов, являются: повышение постоянства состава сырьевых материалов, точность дозирования компонентов шихты, степени помола материалов и улучшение их перемешивания [9, 10].

К сухому способу можно причислить и способ приготовления шихт, в котором применяются влажные компоненты (до 10% влагосодержания) [11—16] или некоторые растворимые в воде компоненты в виде концентрированных растворов [17—20], путем разбрызгивания их в смесителе непосредственным введением в шихту [17] или после смешивания остальных компонентов [18].

С целью повышения однородности шихты и скорости её плавления, интенсификации процесса варки стекла и понижения температуры варки в ряде работ предлагается частичная (до 50%) замена кальцинированной соды на каустическую в виде 25—75% конц. растворов [19—24]. Замена соды щелочным компонентом—гидроксидом натрия—обусловлена высокой скоростью его взаимодействия с кварцевым песком. Время варки такой шихты в 1,2 раза короче, чем на основе кальцинированной соды. Использование каустика приводит к значительному уменьшению расхода топлива. Теплопроводность такой шихты выше, что ведет к сокращению времени силикатообразования и плавления. Недостаток замены кальцинированной соды на каустическую заключается в быстром разъедании печного припаса, что приводит к сокращению сроков службы стекловаренных печей.

Для ускорения процесса варки стекла, а также осветления стекломассы рекомендуется в шихту добавлять угольную золу [25, 26]. С целью частичной замены соды в работах [27—31] рекомендуется в состав шихты вводить древесную муку и пылевидные отходы це-

ментной промышленности, а также отходы стекловаренных заводов (стеклобой), что позволяет использовать отходы, загрязняющие окружающую среду, и одновременно сэкономить дефицитное сырье.

Интересен способ приготовления стекольной шихты путем каустификации соды доломитизированной известью в процессе приготовления шихты с последующим перемешиванием полученной каустической соды с остальными компонентами шихты, гранулированием и сушкой [32].

Все перечисленные способы принципиально не изменяют существующий способ подготовки шихты и не решают проблемы получения высокооднородных стекол и понижения температуры варки стекла. Сухой способ приготовления шихты имеет ряд серьезных технологических недостатков. При транспортировке и загрузке шихты в печь частицы отдельных компонентов располагаются соответственно своим размерам и удельным массам, в результате чего происходит расслаивание шихты, что затрудняет гомогенизацию расплава и увеличивает продолжительность варки стекла. Кроме того, при загрузке сыпучей шихты в стекловаренную печь наблюдается сильное пыление, а легколетучие компоненты шихты при попадании в печь испаряются, нарушая состав стекломассы. Для предотвращения пыления и расслаивания шихты при транспортировке и загрузке в стекловаренную печь в работе [33] предусмотрено использовать герметические бучера, заполняющиеся компонентами шихты в расчетном количестве с точностью взвешивания $\pm 0,1\%$, герметически закрывающиеся при помощи специального устройства и вращающиеся со скоростью 7—50 об/мин до получения однородной массы. Но и такой метод не может полностью удовлетворить санитарные условия и экологически не выгоден.

Кроме сказанного, шихта, приготовленная сухим способом, при нагревании претерпевает сложные физико-химические превращения. При загрузке шихты в стекловаренную печь в горячей атмосфере она подвергается термическому разложению. До процесса стеклообразования протекают такие реакции, как расщепление кристаллогидратов, разложение карбонатов, нитратов, сульфатов на оксид металла и ангидриды с одновременным протеканием реакций силикатообразования. Все вышеуказанные реакции эндотермические и сопровождаются поглощением тепла. Процессы разложения и силикатообразования протекают, в основном, в температурном интервале 700—900°, для чего необходимо сжигание огромного количества топлива. Далее при повышении температуры свыше 1000° происходит размягчение силикатов и плавление общей массы, т. е. идет процесс стеклообразования [34].

Из вышеоказанного следует, что в случае проведения силикатообразования в процессе подготовки шихты при низких температурах (до 100°) на варку такой шихты потребуются более низкие температуры, чем при традиционной шихте, или же при варке в одинаковых температурных режимах ускорится процесс варки и повысится производительность стекловаренных печей. В связи с этим весьма перспек-

тивными являются стекольные шихты, полученные мокрым способом.

Приготовление шихты мокрым способом основано на дозировке, перемешивании и измельчении компонентов шихты во влажной среде с дальнейшей грануляцией и сушкой [35]. Предложено готовить шихту измельчением сырьевых материалов, растворением в воде легкорастворимых компонентов, смешением полученного раствора с не растворимыми в воде компонентами с последующей грануляцией смеси [36].

Известны мокрые способы приготовления шихты [37—40], согласно которым, один из компонентов шихты частично или полностью заменен растворимым в воде силикатом (жидким стеклом) в качестве связующего.

В работах [41—42] помол и дозировку компонентов проводят в шаровой мельнице, в которую подаются растворимые в воде компоненты в виде растворов сульфатов натрия и аммония, добавлением в смеситель связующего (жидкое стекло), сушки при 200—500° и грануляции шихты в печи кипящего слоя.

Мокрый способ подготовки шихты имеет ряд недостатков: большие энергетические расходы, связанные с испарением влаги при сушке и грануляции шихты, в отдельных случаях не исключается и расслаивание шихты, в частности, в печи кипящего слоя и др. Мокрый способ, являясь более прогрессивным, чем сухой, из-за сложности технологического оформления и ряда указанных недостатков не нашел практического применения в промышленности.

В связи с этим весьма перспективными являются «нетрадиционные» способы приготовления исходных стекольных композиций, такие, как гидротермальный синтез, получение химически активированных шихт, соосаждение из растворов, топохимические процессы, сокристаллизация, кристаллизация из газовой фазы, получение шихты по золь-гелевому методу и т. п. Эти химические методы коренным образом отличаются от обычной технологии получения шихты.

Рассмотрим практически интересные способы подготовки шихт.

В последние годы разработан метод получения шихты гидротермальным синтезом (ГТШ) [43—51]. Такую шихту готовят на основе природных кремнистых пород, содержащих аморфный кремнезем, типа трепел, диатомит, опока и др.

Сущность метода заключается в двукратной обработке измельченной породы слабыми щелочными растворами в автоклавах при температуре не выше 180°. При этом часть щелочи, взаимодействуя со свободной двуокисью кремния порош, образует жидкое стекло, а другая—разрыхляет поверхность породы, образуя осадок щелочных алюмогидросиликатов. Это так называемый щелочной способ [43—46]. Шихта нового типа, названная «каназитом», имеет повышенную реакционную способность, обусловленную тем, что основными составляющими каназита являются готовые аморфные гидросиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов в тонкодисперсной смеси с аморфным кремнеземом. По щелочному способу синтезируется ГТШ для тарного, листового и оконного стекла.

Согласно кислотному способу получения ГТШ [47—50], предлагается проводить предварительную очистку рыхлых, слабо ецементированных горных пород путем обработки 10% растворами азотной или соляной кислот. Полученная пульпа фильтруется, твердая часть промывается и перемешивается с метасиликатом натрия или жидким стеклом и остальными компонентами. По кислотному способу шихта получается с меньшим содержанием Fe_2O_3 , поэтому может быть использована для выработки сортовой посуды и хрусталя [43].

Трудность получения ГТШ заключается в том, что не разработан промышленный способ приготовления высокомодульного жидкого стекла [51]. Получение низкомолекулярного жидкого стекла приводит к необходимости введения свободного SiO_2 , что нивелирует преимущества гидротермального синтеза.

Несмотря на указанные недостатки, гидротермальный способ приготовления шихты имеет определенные преимущества перед сухим способом, в частности, он позволяет разрушить кристаллическую решетку кремнеземсодержащих пород и смешать компоненты шихты в жидкой среде.

Технология производства химически активированных шихт разработана в Институте общей и неорганической химии АН Армении. Для приготовления таких шихт используют содо-силикатные материалы — ереваниты, являющиеся продуктами комплексной переработки высококремнеземистых пород (нефелиновые сиениты, перлиты, диатомиты, опоки и т. п.) [52, 53].

Аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой в ереваните способствует более быстрому достижению равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$, чем в случае применения кристаллического кремнезема [54]. В работе [55] показано, что сода в ереваните частично связана в виде Si—ONa группировок, придающих ему высокую химическую активность, благодаря которой в процессе приготовления шихты происходит катионообмен между ереванитом и компонентами шихты с образованием различных гидросиликатов преимущественно в аморфном состоянии.

Шихта, полученная на основе ереванитов, свободна от оксидов тяжелых и красящих металлов, поэтому предлагается для варки сортовой посуды [55—58], медицинского [59—60], оптического, технических сортов стекол и листового стекла [61].

Получение ереванитов связано с дополнительными процессами фильтрации, репульпации и очистки, которые энергоемкие, что удорожает шихту. Поэтому разработана технология получения химически активированных шихт, исключая процесс получения ереванитов [62—69]. В основе получения такой шихты лежит щелочно-гидротермальное растворение высококремнеземистой породы с разрушением кристаллической структуры и переводом SiO_2 породы в жидкую фазу с получением щелочно-силикатных растворов. Затем получают химически активированную шихту путем карбонизации щелочно-силикатного раствора с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ смесью

воздуха и углекислого газа, вводом в откарбонизированную пульпу остальных шихтообразующих компонентов с последующим перемешиванием при температуре 50—70°, фильтрацией, грануляцией и сушкой [62].

В способе [63] дошихтовку шихтообразующих компонентов проводят до карбонизации щелочно-силикатного раствора. В работе [64] приведена упрощенная технологическая схема производства химически активированной шихты с сокращенным числом технологических процессов, что снижает себестоимость шихты.

Применение указанной технологии дает возможность ликвидировать на стекольных заводах все дополнительные процессы, связанные с приготовлением шихты, сконцентрировать эти операции на одном заводе по производству шихты—шихтовой базе—и снабжать все стекольные заводы данного региона гомогенной гранулированной химически активированной шихтой.

Большой интерес представляет синтез стекла из шихты, приготовленной способом сосаждения её компонентов из растворов [70—80].

Получение стекол на основе растворов силикатов щелочных металлов, гидроксидов и солей других компонентов представляет собой эффективный метод повышения реакционной способности стекольных шихт, интенсификации процесса стекловарения и получения стекол с высокой однородностью.

Сущность метода заключается в следующем: компоненты, входящие в состав стекла, вводят в виде водных растворов нитратов, карбонатов, ацетатов, добавляя их к щелочно-силикатному раствору. Образовавшийся осадок промывают большим количеством воды для удаления из состава шихты нежелательных элементов, сушат вначале при низких температурах (50—100°), затем прокаливают при более высоких (500—800°) с целью удаления газообразных продуктов термического разложения. Методом сосаждения из растворов приготовлены шихты для стекол составов: фосфатного [75], боросиликатного [76], лантаносиликатного [77], свинцового хрусталя [78] и оптического волокна [79]. Такая шихта варится при температуре на 100—150° ниже традиционной.

Недостаток этого способа заключается в применении очень разбавленных растворов, а фильтрация и промывка—большим количеством воды, что приводит к образованию побочных низкоконцентрированных растворов. Для сбессоливания таких растворов приходится либо выпаривать их, либо выливать в канализацию, что недопустимо. Однако этот метод позволяет получать шихты для варки стекол высокой чистоты.

Для получения многокомпонентных систем используют парофазный метод (метод химического осаждения из газовой фазы). Этот способ включает взаимодействие паров или жидких соединений (органических, галондных, гидридных и т. п.), необходимых компонентов с кислородом при температуре 300—700°. Осаждение слоя стекла производят на нагретую при той же температуре поверхность [81, 82]. При парофазном синтезе существенно ускоряется процесс стеклооб-

разования, снижаются энергетические затраты, повышается однородность стекла. Из приготовленной таким образом шихты можно получить стекло, минуя стадию расплава, путем горячего прессования при температурах, близких к размягчению стекла.

Топохимический метод получения шихты основан на поглощении твердой фазой (гелем аморфной кремнекислоты) необходимых компонентов из растворов. При этом происходит осаждение соединений различных металлов в межмицеллярное пространство геля [83]. В результате реакции образуется аморфное твердое вещество, которое затем подвергают прокаливанию до 450°. Такое стекло отличается высокой однородностью и пониженной температурой варки.

В работах [80, 84] опубликованы методики приготовления многокомпонентных стекольных композиций и металлоорганических соединений методом гидролиза. Метод заключается в гидролизе кремнийорганических соединений, которые при гидролитической поликонденсации образуют силоксановые цепи, склонные к полимеризации. Существенным недостатком описанного метода является неполное выгорание органических веществ, что приводит к окрашиванию конечных продуктов.

Прямое превращение геля в плотное массивное стекло вызвало в последнее время большой интерес к золь-гелевому методу приготовления стекольной шихты. С применением этого метода успешно синтезированы различные стекла и стеклокерамика [85—94].

Приготовление стекол из гелей можно разделить на три стадии: синтез геля, его сушка, превращение геля—стекло. Синтез геля можно осуществить двумя путями: посредством дестабилизации коллоидных растворов или гидролиза и поликонденсации алколюатов металлов [85]. Хотя второй путь является более дорогостоящим, он открывает широкие возможности «манипулирования молекулами» и «проектирования структуры».

В работе [88] рассмотрен механизм образования геля в силикатных системах, образованных из алкоксидов металлов, и доказано существование в гелях полимерных цепей или кластеров и свободного объема, которые определяют структуру геля и процесс его перехода в стекло.

Описан низкотемпературный синтез оксидных стекол [89—91] из алкоксидов металлов с получением монолитного прозрачного стекла. Для предотвращения растрескивания геля в процессе его сушки и получения качественного стекла оксиды с диаметром 0,05—0,5 мкм и не способные образовать коллоидный раствор вводят в золь в виде алкоксидов металлов, после чего проводят перемешивание. Полученную смесь дегазируют, превращают в гель при нагревании, высушивают и прокаливают, в результате чего получается стекло [92].

Для получения стекла золь-гелевым методом в работе [93] используется спиртовой раствор тетраэтоксилана с добавлением порошка стекла и небольшого количества воды с получением золя. С целью гелеобразования золь подогревают до 100°. Затем гель нагревают для испарения воды и спирта и остекловывают при высо-

кой температуре. Порошкообразное стекло внедряется в промежутки между молекулами алкоголятов, образуя стеклообразную структуру при гидролизе. Этим способом могут быть получены стеклообразные плиты.

Для предотвращения растрескивания геля и ускорения процесса сушки геля проводят при давлении 1 атм [94].

Несмотря на большие преимущества золь-гелевого метода, включающего высокотемпературную варку стекла, он не может быть использован в производстве массовых промышленных стекол по причине малопродуктивности и дороговизны. Получение стекол на основе гелей может найти применение в производстве особо чистых стекол со специальными свойствами, вырабатываемых в малых количествах.

Таким образом, приведены основные способы получения стекольных шихт. Наиболее распространенным является сухой способ, дальнейшее совершенствование которого невозможно даже при использовании самого совершенного оборудования. На передний план выдвигаются мокрые способы подготовки шихты, нуждающиеся в усовершенствовании технологии. Одной из разновидностей мокрого способа является способ получения химически активированной шихты, внедрение которого даст мощный толчок дальнейшему прогрессу стекольной промышленности и повышению производительности стекольных заводов.

Такие способы, как парофазный, топохимический, соосаждения из растворов и золь-гелевый, пригодны для получения стекол, обладающих определенными свойствами и вырабатываемых в малых количествах. Из-за дороговизны и сложности технологии они пока не внедряются в промышленность.

ԱՊՍԿՈՒ ԲՈՎԱՆԱԾՈՒՄԻՆԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿԱԿԻՑ ՏԵՍԱԿԱՆ ՀԱՅԱՑՔՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ Ե Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Բերված է ժամանակակից եղանակներով ապակու բովախառնուրդի պատրաստման գրականության վերլուծությունը: Ցույց է տրված, որ շոր եղանակը ամբողջությամբ վատնել է ապակու հիման պրոցեսի ինտենսֆիկացումը և չի կարող բավարարել ապակու արտադրության հետագա զարգացումը:

Անալիզի է ենթարկված բովախառնուրդի պատրաստման հատման թաղանթաները:

Հետազոտված եղանակները բարձրացնում են բովախառնուրդի ռեակցիոն-ունակությունը, ապակու բարձր համասեռությունը, ինտենսֆիկացնում են ապակու հիման պրոցեսը, թույլատրում են իջեցնել հիման ջերմաստիճանը և կարճացնել հիման ժամանակը:

CONTEMPORARY VIEWPOINT ON GLASS CHARGES PREPARATION

M. S. MOVSISSIAN and A. Ts. GUEVORKIAN

Review of the literature on contemporary methods of preparation of glass charges is presented. It has been shown that dry method of preparation of glass charges has completely exhausted itself.

Analysis of wet methods of preparation of the charges: hydrothermal, topochemical the preparation of chemically activated charges' sol-gel methods, cosedimentation from solutions and gas-phase methods are given. These methods increase the reactivity of the charges, give rise to high homogeneity of glasses, intensify the glass making process, decrease the temperature and reduce the period of glass making.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Китайгородский Н. И. — Технология стекла. М., Стройиздат, 1961, с. 336.
2. Фандерлик М. — Пороки стекла. М., Стройиздат, 1964, с. 5.
3. Ефременков В. В., Смирнов В. А. — Стекло и керамика, 1988, № 6, с. 10.
4. Сладков А. С. — Стекло и керамика, 1988, № 7, с. 12.
5. Авт. свид. 582214 (1977), СССР/Богатырев Ю. З., Богатырева В. В. — Бюлл. изобр., 1977, № 44.
6. Firlus, Dob — J. Chemik, 1971, v. 23, № 9.
7. Шукин В. С., Матвеев А. И., Амплеев В. А. — Стекло и керамика, 1973, № 5, с. 20.
8. Михайлова-Богдановская З. А., Севастьянов Р. И., Беспалов В. П. — Стекло и керамика, 1979, № 1, с. 5.
9. Романовский М. Б. — Влияние степени измельчения на процесс варки стекла. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук—М., 1959, 23 с.
10. Лидумс А. К., Эйдук Ю. Я. — Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып. 3, Рига, Стройиздат, 1977, с. 145.
11. Авт. свид. 357155 (1972), СССР/Витюгин В. М., Трофимов В. А., Лотова Л. Г., Смирнов Г. С. — Бюлл. изобр., 1972, № 3.
12. Loodk S., Dusdorf W. — J. Silicatechnik, 1978, v. 29, № 2, p. 42.
13. Пат. 4074991 (1978), США/Stanley F., Joseph E. — Official gazette, 1978, № 2.
14. Авт. свид. 346238 (1972), СССР/Даренский В. А., Мелконян Г. С., Меликсетян Л. А. — Бюлл. изобр., 1972, № 23.
15. Пат. 3294555 (1966), США/Staley M., Krinov S. — Official gazette, 1966, № 12.
16. Doering K., Pohle G. — J. Untersuchung der Intmiching, 1977, Bd. 28, № 2, s. 52.
17. Пат. 2083639 (1971), Франция/Chemische fabrik Kalk. G. M. H. Official gazette, 1971, № 12.
18. Vine J. — J. Glass, 1972, v. 49, № 3, p. 104.
19. Barclay William M. — J. Ceram. Ind., 1967, v. 88, № 4, p. 127.
20. Пат. 4211568 (1980), США/Douglass — Official gazette, 1980, № 7.
21. Свойства и поведение шихт, содержащих NaOH. Тезисы докладов. Научно-технической конференции «Стекло и керамика». София, 1975, с. 108.
22. Филкельштейн Б. И., Саакян Э. Р. — Промышленность Армении, 1978, № 12, с. 42.
23. Новиков Т. И., Абдувалиев Т. А. — В сб.: «Прокладывание и исследование стекла и силикатных материалов». Ярославль, 1976, с. 24.
24. Pluse J. — J. Glasku. tidskr., 1976, v. 31, № 4, p. 69.
25. Manring W. H., Bauer W. S. — J. Amer. Ceram., 1973, v. 52, № 8, p. 617.
26. Пат. 3969122 (1976), США/Miller K. — Official gazette, 1973, № 7.
27. Martin Albert. — J. Canad Ceram. Soc., 1964, № 33, p. 90.

28. Пат. 3753743 (1973), США/*H. Katuta, S. Takahushi* — Official gazette, 1973, № 8.
29. Авт. свид. 700469 (1979), СССР/Витюгин В. И., Трофимов Б. А., Лотова Л. Г. — Бюлл. изобр., 1979, № 44.
30. *Vine J.* — J. Glass, 1971, v. 48, № 9, p. 239.
31. *Staicnescu C.* — J. Ind. uscarb. piel. Confec. piele, 1976, № 23, p. 409.
32. Авт. свид. 1146282 (1985), СССР/Манусович М. И., Панкова Н. А., Левитин Л. Я., Вершинина Н. Д. — Бюлл. изобр., 1985, № 11.
33. Consistently high glass quality stars in the batchplant — J. Glass, 1977, v. 54, № 10, p. 424.
34. Мовсисян М. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 1, с. 24.
35. Пат. 1303114 (1973), Великобритания/*Sanderson* — Abs. of pat. specific, 1973.
36. Авт. свид. 353156 (1972), СССР/Клегг Д. И., Зубей В. А., Кушалышников В. Т. — Бюлл. изобр., 1972, № 33.
37. Авт. свид. 779317 (1980), СССР/Байбурт Л. Г., Бондарев К. Т., Варламов В. П., Жузе Т. Б., Судина Н. К. — Бюлл. изобр., 1980, № 42.
38. Авт. свид. 662493 (1979), СССР/Мелкоян Г. С. — Бюлл. изобр., 1979, № 18.
39. Пат. 3967943 (1976), США/*Charence E.* — Official gazette, 1976, № 7.
40. Авт. свид. 550348 (1977), СССР/Шукун В. С., Савоничев Д. И., Колмакова Т. Л., Суворов В. Н. — Бюлл. изобр., 1977, № 10.
41. Авт. свид. 297589 (1971), СССР/Мелкоян Г. С., Меликсетян Л. А. — Бюлл. изобр., 1971, № 10.
42. Авт. свид. 296720 (1971), СССР/Мелкоян Г. С., Довлатян А. Н., Финкельштейн Б. И., Мовсисян В. А. — Бюлл. изобр., 1971, № 9.
43. Мелкоян Г. С., Финкельштейн Б. И., Каграмян И. С. — Казаниты на основе метасиликата натрия. Труды НИИКС, Ереван, Айастан, 1970, вып. 5, с. 233.
44. Финкельштейн Б. И. — Исследование гидротермального синтеза шихт и варки некоторых стекол щелочных составов на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ереван, 1970, 24 с.
45. Мелкоян Г. С. — Гидротермальный способ получения натриево-кальциевого силиката—сырья для стекольной промышленности. Ереван, Айастан, 1965, вып. 2, с. 25.
46. Мелкоян Г. С. — Казаниты и стекла на их основе. Ереван, Айастан, 1979, с. 5.
47. Мелкоян Р. Г. — Исследование процесса гидротермального приготовления шихты и её использование в стекловарении. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва, ГИС, 1976, 27 с.
48. Мелкоян Г. С., Рохлин Н. Н. — Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1974, вып. 4, с. 10.
49. Мелкоян Г. С. — Мокрый способ приготовления стекольной шихты. Тезисы докладов X конференции силикатной промышленности в Будапеште. М., Стройиздат, 1970, вып. 5, с. 21.
50. Финкельштейн Б. И. — Гидротермальная подготовка стекольной шихты. Межвуз. сб. научных трудов ЕрПИ, 1975, вып. 2, с. 98.
51. Афанасьева В. А., Бондарев К. Т. — Гидротермальный способ приготовления шихты. Труды НИИКС, 1977, № 2, с. 47.
52. Манвелян М. Г. — Химия и технология глинозема. Ереван, НТИ СХ АрмССР, 1964, с. 421.
53. Авт. свид. 72427 (1948), СССР/Манвелян М. Г. — Бюлл. изобр., 1948, № 8.
54. Манвелян М. Г., Костянян К. А., Маргарян А. А. — Изв. АН АрмССР, ОХН, 1963, № 16, с. 191.
55. Геворкян А. Ц. — Разработка технологии получения шихты состава сортового стекла на базе ереванита. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ленинград, ЛТИ, 1984, 28 с.
56. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — В сб.: «Исследование по рациональному использованию сырьевых ресурсов в стекольной промышленности». М., ГИС, 1984, с. 109.
57. Авт. свид. 975592 (1982), СССР/Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С., Караханян С. С., Костянян К. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 43.

58. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 103.
59. Мовсисян М. С., Абрамелян Г. М., Манукян М. Е., Хачатрян А. А. — Стекло и керамика, 1977, № 9, с. 15.
60. Авт. свид. 77931 (1980), СССР/Мовсисян М. С. — Бюлл. изобр., 1980, № 42.
61. Мовсисян М. С., Киракосян Р. М., Геворкян А. Ц. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 127.
62. Авт. свид. 983082 (1982), СССР/Мовсисян М. С., Кирзкосян Р. М., Панкова Н. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 47.
63. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С., Караханян С. С., Киракосян Р. М., Панкова Н. А., Левитин Л. Я. — Бюлл. изобр., 1984, № 45.
64. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Стекло и керамика, 1988, № 12, с. 8.
65. Мовсисян М. С., Панкова Н. А., Шворнева Л. Н., Геворкян А. Ц. — Физика и химия стекла, 1984, № 6, с. 714.
66. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М. — Бюлл. изобр., 1986, № 33.
67. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Стекло и керамика, 1987, № 3, с. 10.
68. Авт. свид. 1475891 (1989), СССР/Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Бюлл. изобр., 1989, № 16.
69. Мовсисян М. С., Шворнева Л. Н., Козлова Л. И., Панкова Н. А. — Стекло и керамика, 1984, № 7, с. 4.
70. Kérösy F. — Bull. of the Amer. Ceram. Soc., 1941, v. 20, № 5, p. 162.
71. Борисенко А. И. — Тонкослойные эмали. М., Стройиздат, 1958, с. 17.
72. Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, № 4, p. 145.
73. Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 6, p. 344.
74. Тыкачинский И. Д., Дайн Э. П., Раевская Е. Г., Гладушко О. А. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 629.
75. Борисенко А. И., Николаева Л. В. — Тонкослойные эмалевые и стекло-керамические покрытия. М., Наука, 1970, с. 68.
76. Амосов А. В., Бушмарин Д. Б., Прохоров Т. И., Юдин Д. М. — Изв. АН СССР, неорг. материалы, 1975, т. 2, № 5, с. 921.
77. Mahher,ee S., Traverse P. — Mater. J. Sci., 1976, v. 11, № 2, p. 341.
78. Козлова Л. И., Шворнева Л. Н., Быков В. И. — Стекло и керамика, 1976, № 8, с. 5.
79. McCarthy S., Traverse P. — J. Amer. Ceram. Soc., 1971, v. 54, № 12, p. 639.
80. Борисенко А. И. — В сб. «Проблемы химии силикатов». Л., Наука, 1974, с. 268.
81. Запорожский А. И. — Новые вопросы производства кварцевого стекла. М., Стройиздат, 1967, с. 87.
82. Прянищников В. П. — Система кремнезема. Л., Стройиздат, 1971, с. 237.
83. Блинов Б. А., Сахаров В. В. — В сб. «Научные труды ВНИИФТРИ». М., 1975, с. 102.
84. Зонн Э. Н., Янчевская И. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 9, с. 2213.
85. Muckensie J. D. — J. Non-Cryst. Solids, 1982, № 48, s. 1.
86. Kamlya K., Sakka S. — Res. Rep. Fac. Eng Mie Unna, 1977, № 2, s. 87.
87. Zarzycki, Prassas M. — J. Mater. Sci., 1982, № 17, s. 3371.
88. Brinker C., Scherer G. — J. Non-Crystalline Solids, 1985, № 4, s. 301.
89. Sakka S., Kamlya K. — J. Non-Crystalline Solids, 1980, № 43, s. 403.
90. Mukherjee S. — J. Non-Crystalline Solids, 1980, № 42, s. 477.
91. Muckensie J. D. — J. Non-Crystalline Solids, 1982, № 48, s. 1.
92. Пат. 61-13518 (1986), Япония/Iitso Menory — Tokke Koхо, 1986, № 8.
93. Пат. 58-215005 (1985), Япония/Motichiro — Tokke Koхо, 1985, № 6.
94. Пат. 61-215558 (1987), Япония/Sadao, Musanova — Tokke Koхо, 1987, № 5.