

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ВЦР

Как известно, проблема удаления нежелательных примесей различных металлов и их оксидов из силикатных (высокремнеземистых, глиноземсодержащих, алюмосиликатных и др.) природных материалов остается актуальной как с точки зрения получения кондиционного исходного сырья для промышленности, так и для синтезирования особо чистых веществ специального назначения. Традиционные химические (кислотное воздействие) и физические (например, магнитная сепарация) методы переработки природных кварцитов и перлитов зачастую оказываются малоэффективными, особенно при удалении малых (до 2 масс.%) примесных элементов и соединений, наличие которых делает непригодными указанные исходные материалы и для получения качественного стекла различного назначения, и для производства огнеупорных веществ (например, динаса). Применение классических химических способов, помимо прочих технологических проблем (аппаратурное оформление, многостадийность, энергоемкость), связано также и с экологической проблемой утилизации кислотных водных растворов, а магнитные методы требуют предварительного превращения примесей в магнитовосприимчивые состояния.

В данном сообщении приведен и показан принципиально отличающийся от существующих подход к комплексному решению указанной проблемы на примере высокоэффективной модификации и удаления нежелательных примесей железа (в частности, его окисленных форм Fe_2O_3 , FeO), а также алюминия (Al_2O_3) из кварцитов Ехегнадзорского и перлитов Арагацкого месторождений, химический состав которых отражен в таблице. Он основан на применении нового метода осуществления гетерофазных процессов химического превращения различного класса твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием

радикально-цепных газофазных реакций (ВЦР-метод) (1,2). Апробация ВЦР-процесса на сырьевых материалах, имеющих в своей структурной основе диоксид кремния SiO_2 , некоторые особенности такого ВЦР-превращения были изучены в [3-7]. Методика эксперимента, примененная в настоящей работе, описана и соответствует приведенной в [3-7].

Таблица

Исходный химический состав использованных кварцитов и перлитов

Материал, Район (место- рождение)	Содержание соединения, масс. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	SO_3	ППП/вЛ
Кварцит, Ехегнадзор- ский (Эртицкое)	95,68± ±98,10	0,61± ±1,70	0,20± ±1,20	—	—	0,22± ±0,32	—	—	—	0,30± ±1,00
Перлит (Арагацкое)	73,50	13,91	0,90	0,50	0,05	0,84	0,28	7,62	0,13	3,64

Исследования осуществлялись на проточных кинетических установках, в обогреваемом и терморегулируемом цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри твердофазным образцом (размерами частиц от 1,6 до 0,005 мм), в который непрерывно поступала (при атмосферном давлении) реагирующая по цепному механизму высокоактивная газовая смесь углеводородов RH (пропан-бутановой фракции) с хлором Cl_2 . При определенных (экспериментально подбираемых) параметрах ВЦР-реакций (объемных соотношениях газовых реагентов в интервале $\text{RH}:\text{Cl}_2 = 1:(10\div 20)$, варьировании значений времени контакта газофазной реакции $\tau_{\text{к}} = 5\div 40$ с и температурном диапазоне $T = 500\div 850$ °C) в реакторе устанавливался фиксированный режим постоянно протекающей цепной реакции с определенной квазистационарной концентрацией непрерывно генерируемых свободных радикалов и атомов. Опыты проводились также на специально изготовленных укрупненных лабораторных установках в металлическом исполнении, с загрузкой образца от 3 до 5 кг. Для анализа твердой фазы до и после превращения применялись различные физико-химические методы: рентгенофазовый, спектрографический, фотоколориметрический, мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии, а также электронной микроскопии.

В описанных условиях протекания сопряженного ВЦР-процесса примеси железа и его оксиды превращаются в безводные хлориды (FeCl_3 , FeCl_2 – в зависимости от параметров реакции) и при температурах процесса сублимируют в газовую фазу, а затем выносятся потоком в специальные приемники-отстойники, конденсируясь и оседая в виде ценного продукта. В ходе гомогенно-гетерогенных ВЦР-реакций, с образованием и удалением

молекул продуктов превращения, структурные поры насыпного образца кварцита и перлита освобождаются от примесей железа и синтезированных продуктов, что (в результате превращения с участием атомов и радикалов) фактически разрушает всю кристаллическую структуру твердофазной частицы и облегчает дальнейший ход ВЦР-процесса. На рис. 1 и 2 для наглядности приводятся полученные с помощью электронной микроскопии снимки образцов частиц кварцита (определенной величины) до и после ВЦР-обработки. Из снимков видно, что частица кварцита в результате ВЦР-реакции сильно разрушается, а его поверхность становится более однородной.

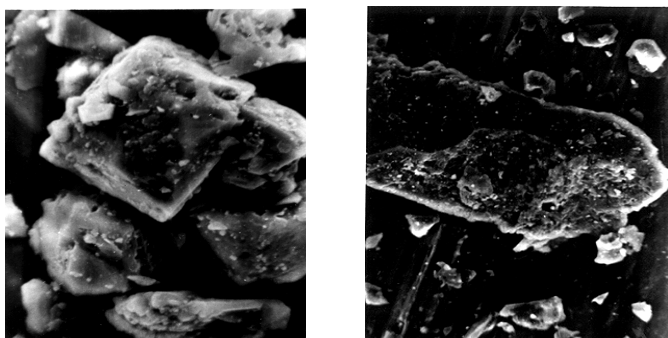


Рис. 1. Частицы исходного кварцита (увеличение в 1500 раз).

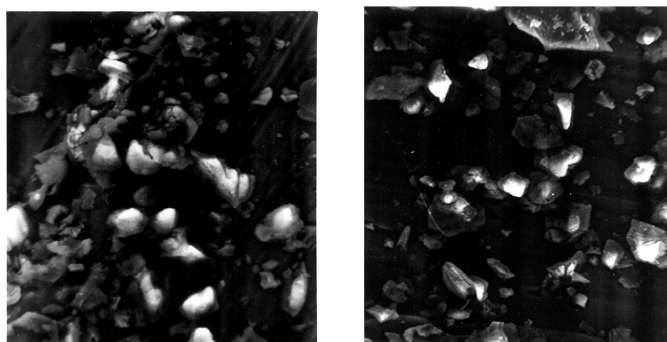


Рис. 2. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение в 1500 раз).

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что ежегнадзорский кварцит и арагацкий перлит методом ВЦР в одну стадию и селективно-направленно подвергаются интенсивному превращению и модификации. Они активируются и обогащаются с глубоким и достаточным извлечением ненужных примесей, существенным изменением кристаллической структуры и поверхности микрочастиц, а также с улучшением ряда других важных физико-химических показателей. В частности, содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3) в обработанном

ВЦР-способом кварците удаётся снизить от 0,2 до 0,025 масс.%. В ВЦР-модифицированных кварцитах в основном обнаруживаются следующие соединения: SiO_2 в нескольких полиморфных модификациях (α -кварц, β -кварц, γ -кристобалит и тридимит в моноклинной сингонии), а в следах – Fe_2O_3 в γ -модификации (оксимагнетит); $\text{FeO}(\text{OH})$ в β -модификации; $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргин); $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит); CaCO_3 (кальций); $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ (вольфрейт); метасиликат магния $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (клиноэнстатит); $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (антигорит). Из переработанных в ВЦР-режиме кварцита и перлита получены опытные образцы высококачественного стекла и хрусталя, изготовление которых осуществлялось под руководством академика К. А. Костянина, за что автор выражает свою благодарность.

Обобщение разноплановых результатов однозначно показывает, что применение ВЦР-метода с целью обработки кварцитов и перлитов позволяет разработать научные основы новых технологических процессов получения высококондиционного сырья для различных видов и типов стекла, а также огнестойких материалов.

**ՇՌԱ-ՄԵԹՈԴՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԲԱՐՁՐԱՍԻԼԻԿԱԶՈՂԱՅԻՆ
ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻ ՀԵՏԵՐԱՖԱԶ ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ**

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Հայաստանի բնական կվարցիտները և պեռլիտները ենթարկվում են բարձրարդյունավետ վերամշակմանը՝ ածխաջրածինների քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցության պայմաններում (ՇՌԱ-մեթոդ): Հետազոտությունները իրականացվել են ՇՌԱ-պրոցեսը բնութագրող չափորոշիչների լայն տիրույթում. գազային ռեագենտների ծավալային հարաբերության $RH:Cl_2=1:(10\div 20)$ սահմաններում, հետերաֆազ փոխարկման իրականացման ջերմաստիճանի $T=500\div 850^\circ\text{C}$ պայմաններում և շղթայական գազաֆազ ռեակցիայի կոնտակտի տևողության $\tau_k=5\div 40$ վրկ արժեքների դեպքում:

CRE METHOD FOR HETERO-PHASE CHEMICAL CONVERSION OF NATURAL HIGH-SILICA AND SILICA-ALUMINA RAW MATERIAL

K. A. MANTASHYAN

It is shown for Armenia natural quartzite and perlite to undergo efficient processing under the effect of chlorination gas phase chain reactions (CRE method). Studies were carried out in a wide range of parameters characterizing the process: the ratio of gaseous reagents in volume, in the limits of $RH:Cl_2 = 1:(10\div 20)$; the temperature of the hetero-phase conversion $T=500\div 850\text{ }^\circ\text{C}$; and the contact time of gas phase chain reaction $\tau_c = 5\div 40\text{ sec}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А. А.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №5, с. 671.
- [2] *Манташян А. А.* // Химическая Физика, 2000, т. 19, №11, с. 83.
- [3] Пат. 1275000 (1994). РФ // Б. И., 1986, №45.
- [4] Пат. 1758003 (1993). РФ // Б. И., 1992, №32.
- [5] *Մանթաշյան Ա. Հ., Մանթաշյան Շ.Ա., Արսենյան Ս.Դ., Մանուկյան Գ. Հ., Արարիշյան Ա.Գ., Մեծընկյան Շ.Յ.*: Գյուտի արտ. 326 A2 (1997), ՀՀ // Արդ. և փափակախոյուն, 1997, № 1(3), էջ 25:
- [6] *Манташян К.А., Арсентьев С.Д., Манукян Г.А., Манташян А. А.* // Химическая наука Армении на пороге XXI века, Конференция, Сборник тезисов, Ереван, 2000, с. 177.
- [7] *Манташян К., Костанян К., Арцруни В., Оганян Р., Манукян Г., Шахбазян А., Арушанян С.* // О некоторых вопросах комплексного исследования нового процесса химической переработки высококремнеземистого природного сырья. Годичная научная конференция ГИУА. Сборник материалов, Ереван, 2000, т. 1, с. 71.

Научно-учебная база химического профиля
ГИУА в ИХФ НАН РА, Ереван

К. А. Манташян

Поступило 31 VII 2001