ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **66, №1, 2013** Химический журнал Армении

УДК 661.887.27:536.717

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. В. БАГРАМЯН[а], А. А. САРКИСЯН[а], А. М. МЕЛИКСЕТЯН[а], А. А. КАЗАРЯН[а] и К. ЛЕОНЕЛЛИ[б]

[а] Научно-производственное и проектное ЗАО «Камень и силикаты»
Армения, 0040, Ереван,ул. Ачаряна, 40а
E-mail:v_bagramyan@mail.ru
[б] Университет Модена, Италия
Italy, 41100, Modena, Via Vignolese, 905/A
Факс: +39 059 2056243 E-mail: leonelli@unimore.it

Поступило 20 VIII 2012

Проведена химическая обработка кремнеземсодержащих пород с применением микроволновой энергии для нагрева реакционной среды. Получены растворы щелочных силикатов различного состава методом микроволновой обработки диатомитов щелочными растворами. Изучено влияние различных факторов на степень извлечения диоксида кремния, силикатный модуль жидкого стекла, скорость реакции. Проведены исследования полученных твердых и жидких фаз. Установлено, что микроволновый нагрев приводит к ускорению процесса и экономии энергии.

Рис. 6, библ. ссылок 19.

Интерес к растворам щелочных силикатов в последние годы значительно возрос, что связано с их ценными свойствами, экологической чистотой производства их применения, негорючестью, дешевизной и доступностью исходного сырья. Растворы щелочных силикатов широко применяются в производстве силикагелей, силикатов, стекла, адсорбентов, цеолитов, катализаторов, вяжущих, моющих средств, керамических флюсов, силикатных красок, жаростойких, огне- и кислотоупорных бетонов и растворов и т.д. [1-3].

Производство силиката натрия традиционным способом включает в себя следующие основные стадии.

а) Совместное сплавление эквивалентных количеств природного кварцевого песка, карбонатов или карбонатов и сульфатов щелочных металлов в стекло

варенных печах при высоких температурах 1400-1500 ℃. В результате получается двухкомпонентное стекло, названное в технике “силикат-глыбой”. В зависимости от соотношения оксидов щелочных металлов и кварцевого песка получаются силикаты состава $Na_2O{\cdot}nSiO_2$ (n=1-3.3).

б) Растворение в воде “силикат-глыбы” во вращающихся автоклавах при высоком давлении и температуре 170-180 ℃ в течение 5-6 *ч*. Далее фильтрацией отделяются нерастворимые примеси от полученного раствора силиката натрия [1-4].

Недостатками традиционного способа производства растворов щелочных силикатов являются высокая энергоемкость, дороговизна и многостадийность производства, наличие выбросов углекислого газа и серного ангидрида в атмосферу. Одним из направлений для улучшения экологической чистоты производства растворов щелочных силикатов является разработка эффективных способов их производства. Таким способом является получение растворов силиката натрия гидротермальным (ГТ) методом, исключающим высокотемпературную варку[5-10]. Фундаментальные исследования низкотемпературного синтеза силикатов проведены в НПиП ЗАО ”Камень и силикаты” [11-12]. Показана возможность получения растворов щелочных силикатов из кремнеземсодержащих горных пород (перлит, диатомит, трепел, опока, кварцит и т.д.) при более низких температурах– 90-200 ℃, по сравнению с традиционной технологией. Синтез растворов щелочных силикатов из кремнеземсодержащих горных пород сокращает технологическую цепочку его производства.

В последние годы перспективным становится микроволновая (МВ) химия – МВ нагрев реакционных смесей, в том числе и при синтезе растворов щелочных силикатов [13-19]. Микроволновый нагрев имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и низкая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия.

Цель настоящей работы–разработка гидротермально-микроволнового метода получения растворов силиката натрия из диатомитов.

Экспериментальная часть

Синтез растворов щелочных силикатов. В качестве сырья для получения растворов щелочных силикатов использовали диатомиты Джрадзорского месторождения РА с содержанием основных компонентов, масс.*%*: SiO_2 – 86.90; Al_2O_3 – 3.30; TiO_2 – 0.15; CaO – 0.95; MgO–1.05; Na_2O +K_2O–0.36; Fe_2O_3 – 1.75; п.п.п.+ вл. – 5.09. Внешне диатомиты представляют собой рыхлые или слегка уплотненные

залежи мучнистого, легко растираемого в порошок пористого материала белого, светло-серого, желтоватого и розоватого цветов. Основная часть месторождений связана с отложениями морских платформенных бассейнов. Диатомиты представляют собой легкую органическую, осадочную породу, состоящую в основном из аморфного кремнезема в виде микроскопических (0.002-0.3 *мм*) панцырей диатомовых водорослей. Панцыри имеют вид полых двухстворчатых чашек различного рисунка. Объемный вес диатомитов в пределах 300-800 *кг/м*^{3}, удельная поверхность – 5-6 *м*^{2}*/г*.

Синтез силиката натрия осуществляли в бытовой микроволновой печи марки CE1073AR фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и тефлоновой мешалкой. Синтез проводили при частоте микроволн 2.45 *ГГц* и мощности 600-900 *Вт*. Параллельно осуществлялся синтез при аналогичных соотношениях исходных компонентов в термостате при температуре кипения и механическом перемешивании. Синтез проводили при временах выдержки от 3 *мин* до 3 *ч*. Полученный раствор силиката натрия отделяли от осадка фильтрацией. Концентрация исходных растворов гидроксида натрия составляла 40-150 *г/л* Na_2O, а соотношение молей оксида натрия раствора и диоксида кремния породы С–0.1-1.0. Время нагрева реакционной смеси при микроволновой обработке до температуры кипения составляет 2-4 *мин* при мощности 600-900 *Вт*, при этом температура реакционной среди поднимается до 110-115^{o}С. Полученные силикатные растворы и осадок после обработки подвергались физико-химическим анализам. За кинетикой процесса следили изменением концентрации диоксида кремния в растворе и осадке в зависимости от времени, исходного количества щелочи и подаваемой мощности микроволновой печи. Проведены также серии экспериментов в университете Модена (Италия) в микроволновой печи марки “ETHOS” фирмы”Milestone”.

На основании проведенных опытов исследованы зависимости:

$$M=f(C);\ gM=f(C);\ M=f(\tau);\ g=f(C);\ g=f(\tau);$$

где М – силикатный модуль (соотношение молей SiO_2 и Na_2O); С – соотношение абсолютного количества щелочи раствора к абсолютному количеству кремнезема породы; g – извлечение SiO_2 из породы в результате щелочной обработки; τ – время обработки.

Методы анализа. В растворе силиката натрия определение SiO_2 проводили весовым методом, растворением силиката натрия в горячей воде, двойным обезвоживанием кремневой кислоты в солянокислой среде, выделением и прокаливанием осадка, отгонкой кремневой кислоты в виде четырехфтористого кремния. Определение Na_2O проводили ацидиметрическим

методом – ацидиметрическим титрованием раствора силиката натрия с применением метилового оранжевого. Силикатный модуль силиката натрия определяли по формуле $M=M(SiO_2)/M(Na_2O)$. Плотность определяли с помощью набора пикнометров.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-6 приведены кинетические кривые взаимодействия диатомита с гидроксидом натрия при микроволновой обработке в зависимости от С и времени обработки.

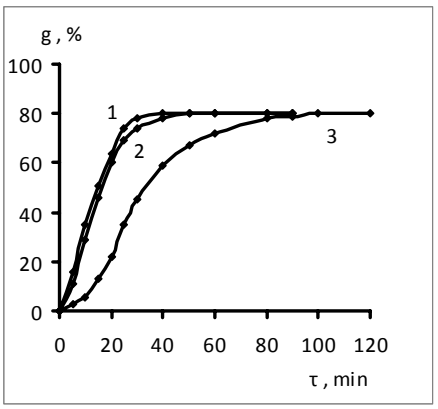

Рис. 1. Зависимость извлечения SiO_2 из диатомита от времени обработки для получения трисиликата натрия: 1 – МВ-обработка (900 *Bm*); 2 – МВ-обработка (600 *Bm*); 3 – ГТ-обработка.

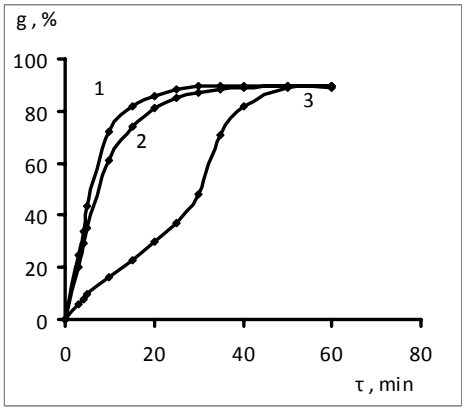

Рис. 2. Зависимость извлечения SiO_2 из диатомита от времени обработки для получения дисиликата натрия: 1 – МВ-обработка (900 *Bm*); 2 – МВ-обработка (600 *Bm*); 3 – ГТ-обработка.

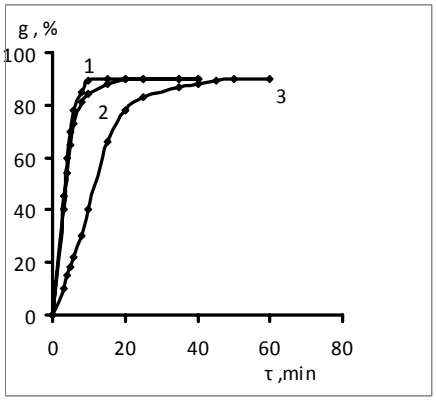

Рис. 3. Зависимость извлечения SiO_2 из диатомита от времени обработки для получения метасиликата натрия: 1 – МВ-обработка (900 *Bm*); 2 – МВ-обработка (600 *Bm*); 3 – ГТ-обработка.

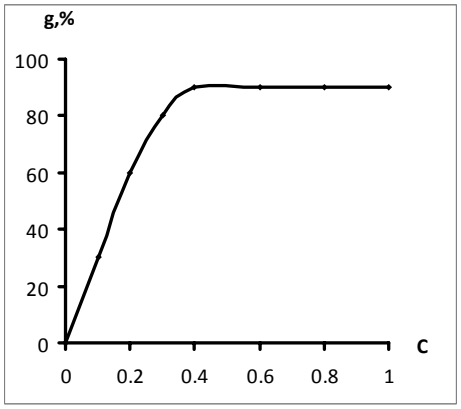

Рис. 4. Зависимость извлечения SiO_2 от С при МВ и ГТ обработках: 1 – МВ-обработка (900 *Bm*); 2 – МВ-обработка (600 *Bm*); 3 – ГТ-обработка.

Как видно из рис. 1-3, для получения растворов силиката натрия с модулями 1-3.3 при одинаковых условиях обработки скорость микроволновой обработки диатомита по сравнению с обычным способом нагрева увеличивается в 2-5 раз, а выход реакции практически не меняется. При получении растворов метасиликата и дисиликата натрия выход SiO_2 составляет 90, а при получении трисиликата натрия–80% от породы.

Изучение зависимости выхода SiO_2 от С и мощности микроволновой печи показало, что с увеличением С при всех выбранных условиях выход SiO_2 увеличивается (рис. 4).

Зависимость силикатного модуля от С показало, что при увеличении С до 0.33 силикатный модуль увеличивается, дальнейшее увеличение С приводит к уменьшению модуля (рис. 5). При увеличении С до 0.33 gM также увеличивается, дальнейшее увеличенее С приводит к уменьшению gM (рис. 6), что обусловлено нехваткой кремнезема породы. Из рис. 4-6 видно, что способ нагрева не влияет ни на силикатный модуль, ни на максимальное извлечение кремнезема из диатомита–все экспериментальные точки лежат на одной кривой.

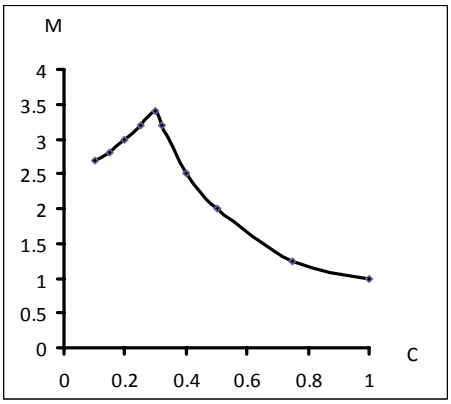

Рис. 5. Зависимость силикатного модуля от С при МВ и ГТ обработках.

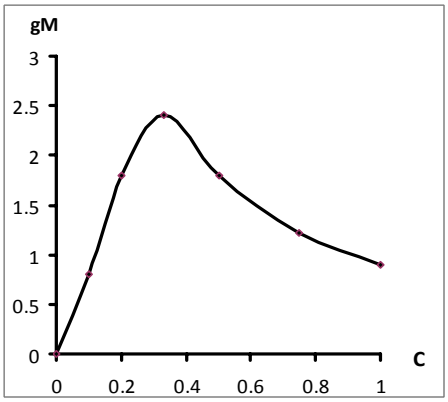

Рис. 6. Зависимость gM от С при МВ и ГТ обработках.

Исследование взаимодействия диатомита с щелочными растворами показало, что при МВ и ГТ обработке абсолютное количество Na_2O в растворе уменьшается на 3-5%. Вследствие взаимодействия образованного силиката натрия и алюминия породы образуется щелочной алюмосиликат. Силикатные анионы в растворе и в осадке идентичны. Если образуется метасиликат натрия, осадок имеет следующий состав: $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$. При образовании трисиликата натрия состав осадка–$Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$. Поскольку содержание алюминия в исследованных образцах диатомита составляет 3.3%, образующийся щелочной алюмосиликат связывает соответственно 4.5-13.5% диоксида кремния, следовательно, мак

симальный выход SiO_2 не может быть больше 94% от содержания кремнезема породы.

Дисперсность породы также влияет на скорость реакций – с увеличением удельной поверхности твердой фазы до определенного значения скорость реакции растет, затем не меняется. Скорость гетерогенных реакций определяется различными стадиями: диффузией, адсорбцией, химическим взаимодействием и т.д. Если скорость реакции мало зависит от температуры, значит определяющим фактором является диффузия реагентов. Скорость диффузии выражается уравнением:

$$dN/dt = kS(N_0 - N),$$

где dN/dt – скорость изменения концентрации в объеме; k – коэффициент растворения; S – величина поверхности соприкосновения фаз; N – концентрация раствора.

У поверхности мелких частиц в пограничном слое концентрация растворенного вещества – силиката натрия, быстро приближается к концентрации насыщенного раствора – N_0. Вследствие этого дальнейшее увеличение дисперсности (S) не приводит к росту скорости реакции.

Полнота перехода кремнезема породы в щелочной раствор зависит также от содержания нещелочных катионов породы (Al, Fe, Ca, Mg, и др.). Степень перехода кремнезема из породы в раствор меняется в зависимости от соотношения содержащихся в исходной породе кремнезема и окислов Al, Fe, Ca, Mg, образующих нерастворимые силикаты: чем выше это соотношение, тем бóльшее количество SiO_2 переходит в раствор.

Таким образом, впервые проведено систематическое исследование возможности использования микроволновой энергии в технологии производства силикатных растворов на основе кремнеземсодержащих горных пород. Исследованы условия получения растворов силиката натрия в условиях МВ-нагрева. Изучены и оптимизированы технологические параметры МВ-обработки диатомитов. Экспериментально установлены скорость разогрева реакционной смеси, а также продолжительность выдерживания пробы для получения силикатных растворов заданного состава. Установлено, что составы промежуточных и целевых продуктов синтеза растворов силиката натрия идентичны независимо от способа нагрева – микроволнового или термического. Показано, что использование энергии микроволнового излучения позволяет значительно интенсифицировать процесс гидротермальной обработки диатомита по сравнению с обычным способом нагрева.

Проведенные исследования показывают эффективность микроволнового нагрева при получении силикатных растворов из кремнеземсодержащих горных пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета науки Министерства образования и науки Республики Армения в рамках проекта 11-1d198.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ք. ԼԵՈՆԵԼԼԻ

Կատարվել է սիլիկահող պարունակող ապարների քիմիական մշակում՝ կիրառելով միկրոալիքային էներգիա ռեակցիոն միջավայրի տաքացման համար: Ստացվել են տարբեր բաղադրության ալկալիական մետաղների սիլիկատների լուծույթներ՝ ալկալիական լուծույթներով դիատոմիտի միկրոալիքային մշակմամբ: Ուսումնասիրվել է տարբեր գործոնների ազդեցությունը սիլիցիումի երկօքսիդի կորզման աստիճանի, հեղուկ ապակու սիլիկատային մոդուլի և ռեակցիայի արագության վրա: Ուսումնասիրվել են ստացված պինդ և հեղուկ ֆազերը: Դիտարկվել է դիատոմիտի և նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի փոխազդեցության մեխանիզմը: Հաստատվել է, որ միկրոալիքային տաքացումը բերում է պրոցեսի արագացմանը և էներգիայի խնայողությանը:

MICROWAVE SYNTHESIS OF ALKALINE METAL SILICATE SOLUTIONS

V. V. BAGHRAMYAN, A. A. SARGSYAN, A. M. MELIKSETYAN, A. A. GHAZARYAN and C. LEONELLI

"Stone and Silicates" Scientific-Industrial
and Projecting Closed Joint-Stock Company
40a, Acharyan Str., 0040, Yerevan, Armenia
E-mail: v_bagramyan@mail.ru
Universita' degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italy
905/A , Via Vignolese, 41100, Modena, Italy
Fax: +39 059 2056243 E-mail: leonelli@unimore.it

The main purpose of this work is the development of hydrothermal microwave method for obtaining solutions of sodium silicate from diatomite.

Systematic investigation of the possibility of usinge microwave (MW) energy in the production technology of silicate solutions based on silica-rock for the first time has been carried. Conditions for obtaining sodium silicate solutions by MW-heating have been revealed. Technological parameters of MW-processing of diatomite have been studied and optimized. Heating rate of the reaction mixture and holding time of the sample at each intermediate stage have been found out experimentally. The dependence of silica modulus and yield of silica on concentration of alkali solution and processing time have been investigated. It has been established that at the synthesis of sodium silicate solutions the composition of intermediate and final products are identical independently of the heating mode (microwave or thermal).

It has been shown that the use of microwave energy allows to raise significantly (2-5 times) the rate of hydrothermal processing of diatomite in comparison with the conventional heating method. At the obtaining of sodium metasilicate and disilicate solutions the yield of

SiO_2 is 90%, and in the case of sodium trisilicate it is 80% of the rock. The interaction mechanism of diatomite and sodium hydroxide solution at hydrothermal and microwave treatment has been revealed.

The studies carried out demonstrate the efficiency of microwave heating for obtaining of silicate solutions from silica-containing rocks. It has been established that microwave heating leads to an acceleration of the process and energy savings.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Григорьев П.М., Матвеев М.А.* Растворимое стекло. М., Стройиздат, 1956, с.534.

[2] *Айлер Р.* Химия кремнезема / пер. с англ., в 2 т., М., Мир, 1982, с. 1106.

[3] *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л., Стройиздат, ЛО., 1991, с. 176.

[4] *Китайгородский И.И.* Технология стекла. М., 1961, с. 621.

[5] *Горемыкин А.В., Пасенчик И.В.* // Строительные материалы, 1997, №4, с. 31

[6] *Агафонов Г.И., Одляницкая В.С., Ицко Э.Ф., Калаус Э.Э., Мнацаканов С.С., Барвинок Г.М., Корнеев В.И.* // Лакокрасочные материалы и их применение, 1985, №4, с.44.

[7] *Балаян М.А., Балекаев А.Г.* // Стекло и керамика, 1988, №9, с. 32.

[8] *Карнаухов Ю.П.* // Строительные материалы, 1994, №11, с. 14.

[9] *Карнаухов Ю.П., Шарова В.В.* // Строительные материалы, 1995, №9, с. 26.

[10] *Гюлбекян Ж.Х., Арутюнян Л.И.* / Особо чистые материалы, адсорбенты на основе природного сырья. Научные труды. М., Серпуховская типография, 1983, с. 172.

[11] *Мелконян Г.С.* Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977, 232 с.

[12] *Баграмян В.В., Мелконян Г.С.* / Сборник научных трудов, Щербинка, ВНИИТЭМР, 1984, с. 119.

[13] *Real C., Alcaliá M.D., Criado J.M.* // J. Am. Ceram. Soc., 1996, v. 79(8), p. 1987.

[14] *Kalapathy U., Proctor A., Shultz J.* // Bioresour, Technol., 2000, v. 73(3), p. 201.

[15] *Kalapathy U., Proctor A., Shultz J.* // Bioresour, Technol., 2002, v. 85(3), p. 217.

[16] *Foletto E.L., Gratieri E., de Oliveira L.H., Jahn S.L.* // Mater.Res., 2006, v. 9(3), p. 246.

[17] *Rungrodnimitchai S., Phokhanusai W., Ungkhaho N.* // Journal of Metals, Materials and Minerals, 2009, v. 19, ¹2, p. 99.

[18] *Берданосов С.С.* // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, ¹1, с. 127.

[19] *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с. 220.