# ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

հայшստանի քիմիական հանդես Химический журнал Армении 73, №2-3, 2020 Chemical Journal of Armenia

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.887.27:536.717

## ЖИДКОЕ СТЕКЛО ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД АРМЕНИИ

### В. В. БАГРАМЯН и А. А. САРГСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна НАН Республики Армения Армения, Ереван 0051, ул. Аргугяна, II пер., д. 10 E-mail: v\_bagramyan@mail.ru

Впервые проведено систематическое исследование использования микроволновой энергии для получения силикатных растворов из кремнеземсодержащих горных пород. Изучены кинетика и механизм взаимодействия породы с растворами щелочей, определены условия получения силикатных растворов заданного состава гидротермально-микроволновым методом. Установлено, что составы промежуточных и целевых продуктов не зависят от способа нагрева – микроволнового или традиционного. Выявлено, что в результате полученные растворимые силикаты и осадки, образованные после обработки породы, имеют идентичные силикатные анионы. Использование энергии микроволн значительно интенсифицирует процесс гидротермальной обработки диатомита, перлита и кварцита в сравнении с обычными способами нагрева. Показана эффективность микроволнового нагрева для получения жидкого стекла из кремнеземсодержащих горных пород.

Рис. 21, библ. ссылок 52.

Жидкое стекло или растворы щелочных силикатов имеют широкое применение в различных сферах: в производстве силикагелей, силикатов, адсорбентов, цеолитов, катализаторов, вяжущих, моющих средств, керамических флюсов, красок, жаростойких, огне – и кислотоупорных бетонов и растворов, в производстве стекла, керамики, в качестве наполнителя в цементных растворах для цементирования скважин, в машиностроении, текстильной промышленности, косметике, медицине и др.

Потребность растворов щелочных силикатов все время растет, что связано не только с их ценными свойствами, а также экологической чистотой производства и применения, дешевизной и доступностью ис-

ходного сырья. Производство растворов силиката натрия традиционным способом включает в себе следующие основные стадии.

1. Совместное сплавление эквивалентных количеств природного кварцевого песка, карбонатов или карбонатов и сульфатов щелочных металлов в стекловаренных печах при высоких температурах – 1450-1500°С. В результате получается двухкомпонентное стекло, названное в технике "силикат-глыбой".

2. Растворение в воде "силикат-глыбы" во вращающихся автоклавах при высоком давлении и температуре 170-180°С в течение 5-6 ч. Далее фильтрацией отделяются нерастворимые примеси от полученного раствора силиката натрия. В зависимости от соотношения оксидов щелочных металлов и кварцевого песка получаются силикаты различного состава – Na<sub>2</sub>O·mSiO<sub>2</sub>, где силикатный модуль m=1.0-3.3 [1-6].

Недостатками традиционного способа производства растворов щелочных силикатов являются высокая энергоемкость и многостадийность производства, наличие выбросов углекислого газа и серного ангидрида в атмосферу. Одним из направлений для улучшения экологической чистоты производства жидкого стекла является разработка других способов их производства. Таким способом является получение растворов силиката натрия гидротермальным (ГТ) методом, исключающий высокотемпературную варку. Разработан ГТ метод получения растворов щелочных силикатов из кремнеземсодержащих горных пород (перлит, диатомит, трепел, опока, кварцит и т.д.) при более низких температурах -90-220°С [7-25]. В последние годы перспективным становится микроволновая (МВ) химия – МВ нагрев реакционных смесей [26-36]. Микроволновый нагрев имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и низкая инерционность нагрева, безградиентный нагрев материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. МВ нагрев особенно эффективен для реакций, осуществляемых в условиях повышенных давлений, при этом достигаются высокие мощности без контакта и, следовательно, без загрязнения реакционной среды. Такие условия приводят к сокращению времени реакций: до несколько минут вместо часов.

Разработан новый – гидротермально-микроволновый (ГТМВ), метод получения силикатных растворов из кремнеземсодержащих пород – перлитов, диатомитов и кварцитов при низких температурах (90-220°С). Сущность разработанного нами нового метода является сочетание микроволнового нагрева с щелочной гидротермальной обработкой горных пород Армении. Изучены кинетика и механизм процессов получения силикатных растворов из кремнеземсодержащих пород ГТМВ методом [37-44]. Определены состав и свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов. Анализировано влияние микроволн на химические процессы.

В общем виде химическая формула натриевого растворимого стекла – Na<sub>2</sub>O·mSiO<sub>2</sub>, где *m* – показывающий количество молеей диоксида кремния. Натриевое жидкое стекло в сильнощелочной среде (pH>10,8) относят к коллоидным структурам [45-47], другие авторы считают [2,3,48,49], что растворы щелочных силикатов представляют собой истинный раствор в виде молекул с гидратной оболочкой, либо в виде отдельных молекул. В зависимости от количественного соотношения оксидов натрия и кремния и величины *pH* авторы [49-51] выделяют три вида соединений: мета-, ди- и ортосиликат натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), где метасиликат натрия (m=1) присутствует при pH > 12,0, дисиликат (m=2) – при  $pH = 10.8 \div 12.0$ , а ортосиликат натрия (m=0.5) в интервале  $pH = 10.9 \div 13.6$  [51-52]. Снижение pH среды приводит к неустойчивости системы и, как следствие, образованию коллоидов. "Избыточный" оксид кремния (при m>2) остается в растворе в виде взвешенного или «свободного» кремнезема, давая «конус Тиндаля» и аномально высокую вязкость раствора.

В данной работе рассмотрены закономерности получения растворов силикатов натрия различными модулями в зависимости от различных факторов ГТМВ методом из кремнеземсодержащих горных пород Армении.

## Экспериментальная часть

Растворы различных силикатов натрия получены ГТМВ обработкой кренмнеземсодржащих горных пород растворами гидроксида натрия.

*Материалы.* В качестве сырья для получения растворов щелочных силикатов использовали диатомит, перлит и кварцит. ГТМВ обработка проведена раствором гидроксида натрия.

Диатомиты – легкие, тонкопористые породы с землистым изломом. Внешне они 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. В их состав входят глинозем, окись железа, глобулярный опал, глауконит, фосфориты, монтмориллонит, вулканический пепел и глинистое вещество. Для получения растворов щелочных силикатов использовали диатомиты Джрадзорского месторождения РА с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO<sub>2</sub> – 86.90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.30; TiO<sub>2</sub> – 0.15; CaO – 0.95; MgO–1.05; Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O – 0.36; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,75; п.п.п.+ вл. – 5,09.

**Перлиты** – природные вулканические силикатные горные породы стекловидного строения с относительно высоким содержанием воды. Перлиты – мелкопористые, стекловидные породы серого, светло-серого, беловатого, бурого, коричневого и других цветов с перлитовой или другой структурой и флюидальной текстурой. Характерно крайне незначительное количество кристаллической фазы (0-4%). Объемный вес перлитов в куске от 750-2100 *кг/м<sup>3</sup>*. Их минералогический состав в основном представлен вулканических включений плагиоклаза (2.5%) и биотита (0.3-0.4%). Перлитовые породы не содержат органических веществ. Исходный материал, использованный в экспериментах, – перлит Арагацского месторождения РА, содержит следующие основные компоненты, масс. %: – SiO<sub>2</sub>-73.7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13.58; Na<sub>2</sub>O – 3.85; K<sub>2</sub>O – 4.14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.82; MgO – 0.4; CaO – 0,8; потери при прокаливании и вода – 2.7.

**Кварциты** – природные кремнеземистые породы с высоким содержанием диоксида кремния. Кварциты принадлежат к метаморфическим породам, образовавшимся из кварцевых песчаников под действием высокой температуры и давления. Они представляют собой массивную, в некоторых случаях слоистую, мелко- и среднезернистую породу, состоящую из зерен кварца, сцементированных кремнеземом. Кварциты – твердые материалы (по Моссу- твердость 7), обладают высокой огнеупорностью. Естественные сколы пород кварцитов голубоватого и белого цветов, отличаются друг от друга по размерам кварцевых кристалликов. В настоящей работе использован кварцит Шахназарского месторождения РА, средний химический состав, масс. % – SiO<sub>2</sub> – 96.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11.71, Na<sub>2</sub>O – 0.3, K<sub>2</sub>O – 0.25, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.68, MgO – 0.03, CaO – 0.22.

Поскольку породы отличаются не только химическим составом, но и структурой, следовательно, и химической активностью, режимы их ГТМВ обработки разные. Микроволновую обработку диатомита осуществляли в бытовой мультимодовой 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  $\Gamma\Gamma u$  и мощности 600 *Bm* при атмосферном давлении. Общий объем использованного раствора – 200-300 *мл*, вес диатомита – 40-60 *г*. Концентрация исходных растворов гидроксида натрия составляла 1.0-3.0 *M*, а соотношение молей оксида натрия раствора и диоксида кремния породы 0.1-1.0. Время нагрева реакционной смеси от комнатной до температуры кипения при микроволновой обработке составляло 3-4 *мин*. Параллельно проводили обработку диатомита при аналогичных соотношениях исходных компонентов в условиях обычного

нагрева при температуре кипения и механическом перемешивании продолжительностью от 3 *мин* до 2 ч. Полученный раствор силиката натрия отделяли от осадка декантацией и фильтрацией.

Для ГТМВ обработки перлита и кварцита потребовались более высокие температуры и давления, поэтому процесс осуществляли в тефлоновых автоклавах в мультимодовом микроволновом аппликаторе (Milestone, ETHOS TC) в микроволновой печи марки "ETHOS" фирмы" Milestone" частотой 2.45 *ГГц* и мощностью 500-600 *Bm* при температрах 50-220°С, давлениях от 1 до 25 *атм* и временах выдержки от 5 *мин* до 4 *ч*. Температура и давление автоматически контролировались устройствами монитора температуры и давления. Концентрация исходных растворов гидроксида натрия составляла 1.3-4.8 *M*, а соотношение молей оксида натрия раствора и диоксида кремния породы варьировалось в пределах от 0.1 до 1.0. Для сравнения проведены также гидротермальные обработки перлита и кварцита в условиях обычного нагрева в электрической печи в автоклавах из нержавеющей стали.

После обработки растворы силиката натрия отделяли от осадка фильтрацией.

Проведены физико-химические анализы полученных силикатных растворов и осадка. За кинетикой процесса следили изменением концентрации диоксида кремния в растворе и в осадке в зависимости от времени, исходного количества щелочи и подаваемой мощности микроволновой печи. На основании проведенных опытов исследованы зависимости M = f(C), M = f(t), g = f(C), g = f(t), g = f(T), где M – силикатныймодуль (соотношение молей SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O в растворе); <math>C – соотношение абсолютного количества щелочи (Na<sub>2</sub>O) раствора к абсолютному количеству кремнезема породы; g – степень извлечения SiO<sub>2</sub> из породы в результате щелочной обработки; t –время обработки.

**Методы анализа.** Определение количеств SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O в растворе и в осадке проводили весовым и экспресс!титрационным методами. Силикатный модуль силиката натрия рассчитывали по формуле  $M = v(SiO_2) / v(Na_2O)$ . Рентгенофазовый анализ твердой фазы (после фильтрации и измельчения меньше 20 *мкм*) проводили на дифрактометре "ДРОН-2" (СиКа -излучение).

## Результаты и их обсуждение

Диатомит. На рис. 1-4 приведены кинетические кривые взаимодействия диатомита с раствором гидроксида натрия в условиях МВ и традиционного нагрева в зависимости от *C* и времени обработки. Как видно из рис. 1-3, для получения растворов силиката натрия с модулями 1.0-3.3 при одинаковых условиях обработки скорость извлечения диоксида кремния микроволновой обработкой диатомита в сравнении с обычным способом нагрева увеличивается в 2-5 раз, а максимальный выход реакции практически не меняется. При получении растворов метасиликата натрия максимальный выход  $SiO_2$  от диатомита составляет 90%, а при получении трисиликата натрия—80%.





Рис. 1. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из диатомита от времени обработки при получении трисиликата натрия; T=100°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.

Рис. 2. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из диатомита от времени обработки при получении метасиликата натрия; T=100°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.



Рис. 3. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из диатомита от C; T=100°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.



Изучение зависимости выхода SiO<sub>2</sub> от C показало, что независимо от способа нагрева, с увеличением C выход SiO<sub>2</sub> растет и с определеённого значения C остается постоянным (рис.3). Как видно из экспериментальны данных, силикатный модуль образующихся продуктов зависит от молярного соотношения C исходных реагентов.

Анализы показали, что при МВ и ГТ обработке диатомита с шелочными растворами абсолютное количество Na<sub>2</sub>O в растворе уменьшается на 3-5%. Из рис. 3-4 видно, что способ нагрева не влияет ни на силикатный модуль, ни на максимальное извлечение кремнезема из диатомита: все экспериментальные точки лежат на одной кривой.

**Перлит.** ГТМВ обработку перлита проводили при давлении 1-25 *атм* и температурах 50-220°С, время выдержки от 5 *мин* до 3 *ч*, частота микроволн – 2.45 *ГГц*, мощность -500-600 *Bm*. Концентрация исходных растворов гидроксида натрия составляла 1.3-4.8 *M*, а соотношение молей оксида натрия раствора и диоксида кремния породы варьировалось в пределах от 0.1 до 1.0. Общий объем использованного раствора – 10-12 *мл*, вес перлита был одинаковым – по 6 *г*, а гидроксида натрия – от 1 до 6 *г*. Температура и давление были автоматически контролированы устройствами монитора температуры и давления.

Для сравнения проведена также гидротермальная обработка перлита в условиях обычного нагрева в электрической печи в автоклавах из нержавеющей стали.

Зависимости количеств растворенного SiO<sub>2</sub> из перлита от времени обработки, температуры и соотношений количеств исходных реагентов при различных способах нагрева (ГТМВ и ГТ) представлены на рис. 5-9 (рис. 5 – концентрация NaOH – 2.1 *M*, температура – 150°С, давление – 5 *атм*; рис. 6 – концентрация NaOH – 4-8 *M*, T= 150°С, давление – 5 *атм*). Из рис. 7,8 видно, что силикатный модуль и максимальное извлечение диоксида кремния не зависят от способа нагрева. Они зависят от соотношений количеств исходных реагентов.

При получении раствора трисиликата натрия максимальное извлечение SiO<sub>2</sub> из перлита составляет 33% (рис.5), а при получении метасиликата натрия – 60% (рис.6). Микроволновый нагрев сокращает время обработки от 100-160 до 20-30 *мин*.





Рис. 5. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из перлита от времени обработки при получении трисиликата натрия; T=150°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.

Рис. 6. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из перлита от времени обработки при получении метасиликата натрия; T=150°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.





Рис. 7. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из перлита от C; T=150°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.

Рис. 8. Зависимость силикатного модуля от C; T=150°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.



Рис. 9. Зависимость извлечения SiO<sub>2</sub> из перлита от температуры обработки при M=3; 1 – ГТМВ обработка, 30 *мин*; 2 – ГТ обработка,160 *мин*.

Кварцит. ГТМВ обработку проводили при температурах 50-250°С. На рис. 10-14 представлены кинетические кривые взаимодействия кварцита с гидроксидом натрия при ГТМВ и ГТ обработках в зависимости от температуры, *C* и времени (при T=220°C). Концентрация исходных растворов гидроксида натрия составляла 2,5-5,0 *M*, а соотношение молей оксида натрия раствора и диоксида кремния кварцита  $\kappa a - 0,1-1,0$ .

При получении растворов трисиликата и метасиликата натрия выходы SiO<sub>2</sub> из кварцита составляют 80 и 92%.





Рис. 10. Зависимость степени извлечения  $SiO_2$  из кварцита от времени обработки при получении трисиликата натрия: T=200°C; 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.

Рис. 11. Зависимость силикатного модуля от времени обработки кварцита: T=200°C;1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.





Рис. 12. Зависимость степени извлечения SiO\_2 из кварцита от С: T=200°C 1 – ГТМВ обработка; 2 – ГТ обработка.





Рис. 14. Зависимость М от С из кварцита; T=200°C; 1 – ГТМВ-обработка; 2 – ГТ –обработка.

Видно, что наблюдается аналогичный характер кинетических кривых. Сравнение кинетических закономерностей получения жидкого стекла (трисиликата натрия) из трех пород представлено на рис.15. Очевидно, что МВ нагрев намного ускоряет процесс образования силикатов натрия.

Анализы показали, что при ГТМВ и ГТ обработках перлита и кварцита, как и в случае диатомита, абсолютное количество Na<sub>2</sub>O в растворе уменьшается. Это можно объяснить механизмом взаимодействия щелочи с породой. Гетерогенная реакция породы с гидроксидом натрия включает различные стадии: адсорбция, диффузия, химическое взаимодействие и т.д. Ионы натрия диффундируют в структуру породы, образуются новые химические связи между ионами натрия и породы, в результате идет перестройка кремнекислородного каркаса и образование различных силикатов с одинаковым кремнекислородным анионом. В щелочной среде алюминий переходит в анионную форму (AlO<sub>2</sub>), и в результате, помимо силиката натрия, образуется натрий-алюминий силикат  $Na_2O Al_2O_3 пSiO_2$ , не растворимый в воде. Таким образом, анализы показали, что во всех случаях силикатные анионы и в растворе, и в осадке идентичны. Если образуется метасиликат натрия, осадок имеет состав  $Na_2O:Al_2O_3:2SiO_2$  (*M*=1). При образовании трисиликата натрия состав осадка – Na<sub>2</sub>O··Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> (M=3).

Зависимость силикатного модуля от C показала, что при увеличении C силикатный модуль увеличивается, дальнейшее увеличение C приводит к уменьшению модуля (рис.5,8,14). Рассмотрим это на примере перлита, в котором содержание диоксида кремния меньше, а алюминия больше, чем в диатомите и кварците. Состав перлита можно представить следующей эмпирической формулой:  $R_2O$ ·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9SiO<sub>2</sub>. Образование силикатов натрия в упрощенном виде можно представить следующими химических реакций:

$$\begin{array}{l} R_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 9SiO_{2\ TB} + 8Na_2 O \cdot H_2 O = 7Na_2 O \cdot SiO_2 + Na_2 O \cdot AI_2 O_3 \cdot 2SiO_{2\ TB} \\ + H_2 O; \ C = 0.89, \ M = 1 \\ R_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 9SiO_{2\ TB} + 3.5Na_2 O \cdot H_2 O = 2.5Na_2 O \cdot 2SiO_2 + Na_2 O \cdot AI_2 O_3 \cdot 4SiO_{2\ TB} \\ + H_2 O; \ C = 0.39, \ M = 2 \\ R_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 9SiO_{2\ TB} + 2Na_2 O \cdot H_2 O = Na_2 O \cdot 3SiO_2 + Na_2 O \cdot AI_2 O_3 \cdot 6SiO_{2\ TB} \\ + H_2 O; \ C = 0.22, \ M = 3 \\ R_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 9SiO_{2\ TB} + Na_2 O \cdot H_2 O = Na_2 O \cdot 2SiO_2 + R_2 O \cdot AI_2 O_3 \cdot 7 \ SiO_{2\ TB} + H_2 O; \\ C = 0.11, \ M = 2 \end{array}$$

Если количество щелочи больше (C>0.22), чем необходимо для образования трисиликата натрия, перестройка силикатного каркаса идет с образованием низкомодульных силикатов. При меньшем количестве щелочи (C<0.1) ионная сила раствора недостаточна для реагирования с имеющимся количеством диоксидом кремния породы с образованием высокомодульного силиката.



Рис.15. Зависимость степени извлечения SiO<sub>2</sub> из диатомита, перлита и кварцита от времени обработки. Диатомит: T=100°C, 1-ГТМВ обработка, 2 – ГТ обработка. Перлит: T=150°C: 3 – ГТМВ обработка 4 – ГТ обработка. Кварцит: T =200°C: 5 – ГТМВ обработка, 6 – ГТ обработка.

Полнота перехода кремнезема из породы в щелочной раствор с образованием силикатов натрия зависит от содержания катионов породы (Al, Fe, Ca, Mg и др.). Поскольку содержание алюминия в исследованных образцах диатомита составляет 3,3%, образующийся щелочной алюмосиликат связывает соответственно 4.5-13.5% (m=1-3) диоксида кремния, следовательно, максимальный выход SiO<sub>2</sub> от содержания кремнезема диатомита не может быть больше 95%, если образуется метасиликат, не больше 84%, если образуется трисиликат натрия.

Таким образом, степень извлечения кремнезема из породы зависит от соотношения содержащихся в исходной породе кремнезема и катионов Al, Fe, Ca, Mg, образующих нерастворимые силикаты: чем выше это соотношение, тем большее количество SiO<sub>2</sub> переходит в раствор. Исходя из этого факта рассчитаны значения максимального извлечения SiO<sub>2</sub> из пород. Согласно теоретическим расчетам, максимальный выход реакций не может превышать: 95 и 84% – при получении метасиликата и трисиликата натрия из диатомита, 60 и 33% – из перлита, 97.5 и 93.4% – из кварцита, соответственно. Эти данные совпадают с экспериментальными.

Дисперсность породы также влияет на скорость реакций. Экспериментально выявлено, что с увеличением удельной поверхности породы (твердой фазы) до определенного значения скорость реакции растет, затем не меняется. В гетерогенных реакциях значительную роль играют адсорбция и диффузия 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.

На поверхности мелких частиц концентрация адсорбированного вещества и в пограничном слое концентрация образовавшегося растворенного вещества – силиката натрия, быстро приближаются к концентрации насыщенного раствора –  $N_0$ . Вследствие этого дальнейшее увеличение дисперсности (*S*) не приводит к росту скорости реакции.

Кинетика растворения диоксида кремния зависит также от вида породы: SiO<sub>2</sub> в диатомите находится в аморфном состоянии, а в кварците – в кристаллическом. В перлите сравнительно большое количество нещелочных катионов. Этим объясняется тот факт, что обработку диатомита можно осуществлять при более низких температурах и давлениях в сравнении с кварцитом и перлитом. На рис.15 приведены кинетические кривые обработки трех пород с получением жидкого стекла. Высокий выход реакции (80%) с образованием жидкого стекла из кварцита обусловлен высоком содержанием кремнезема в породе, однако для этого требуются более высокие температуры. Обработка диатомита более экономична – выход 80% при температуре 100-120°С при атмосферном давлении. Однако существует еще один фактор, который немаловажен в технологии получения силикатных растворов. Это фильтрация.

Фильтрация. Исследованы фильтрационные характеристики полученных систем при отделении раствора силиката натрия от осадка.

Отделение осадков от силикатного раствора проводится вакуумной фильтрацией. В зависимости от породы и условий обработки полученные жидкие фазы представляют собой суспензии, имеют различную вязкость, различны также дисперсности осадков, следовательно, фильтрация идет с различной скоростью. Пульпы, полученные из перлита и кварцита, фильтруются намного быстрее, чем пульпа из диатомита.

Временем фильтрации выбрано время, необходимое для фильтрации пульпы через фильтровальную ткань на воронке Бюхнера. Общее количество пульпы составляло 300 *мл*, фильтруемая поверхность – 117 *см*<sup>2</sup>, давление под фильтром – 0,2 *атм*.

Установлено, что скорость фильтрации зависит от силикатного модуля, концентрации и температуры раствора, от вязкости системы, модуля и структуры осадков.

Зависимости скорости фильтрации от температуры и плотности пульпы, полученной из перлита и кварцита, показаны на рис. 16-19. Зависимость времени фильтрации от температуры раствора при исходном значении плотности раствора  $\rho=1,3$  *с/см<sup>3</sup>* (при 20°С) показывает, что время фильтрации уменьшается с повышением температуры раствора. Оно также сокращается с уменьшением плотности и вязкости пульпы. Время фильтрации при температуре 90°С составляет одну третью часть времени фильтрации при комнатной температуре, из чего следует, что при больших объемах необходима фильтрация в горячем состоянии.

На основании проведенных исследований определены режимы фильтрации раствора силиката натрия, полученные при ГТМВ обработке перлита. Установлено, что эта пульпа легче фильтруется в горячем (T = 80-90°C) и разбавленном состоянии. Синтез разбавленного раствора экономически нецелесообразен, т. к. выход конечного продукта низок, а энергозатраты высоки. Обычно синтезируется плотный раствор, который при необходимости можно разбавить горячей водой перед фильтрацией.





Рис. 16. Зависимость времени фильтрации от температуры пульпы (перлит)



Рис. 18. Зависимость времени фильтрации от температуры пульпы (кварцит)

Рис. 17. Зависимость вемени фильтрации от плотности пульпы (перлит).



Рис. 19. Зависимость вемени фильтрации от плотности пульпы (кварцит).

Фильтрация пульпы, полученной из диатомита, является достаточно сложным процессом. Осадок, образованный при ГТМВ обработке диатомитов, представляет собой мелкодисперсный аморфный порошок. Степень извлечения диоксида кремния высокая; нерастворимые отходы ГТМВ обработки диатомитов составляют 10-15% от исходной породы, однако их удаление из растворов является достаточно сложным процессом. Пульпа, полученная из диатомитов, практически не фильтруется, а часть осадка отделяется путем декантации. Причина в том, что при дроблении диатомит легко и быстро растирается в мелкий порошок, а благодаря химической обработке отходы получаются в тонкодисперсном состоянии, образуя стабильную суспензию, которая почти не фильтруется. Наши исследования показали, что стабильность суспензии зависит не только от качества и количества отходов, но также от силикатного модуля и плотности раствора. Для осуществления фильтрации после завершения реакции раствор разбавляют горячей водой, при этом плотность раствора уменьшается, и фильтрация становится возможной. Изучено влияние плотности и температуры пульпы на скорость фильтрации. Зависимости скорости фильтрации от температуры и плотности пульпы, полученной из диатомита, показаны на рис. 20,21.

Установлено, что разбавление пульпы горячей водой (70-90°С) приводит к ускорению процесса фильтрации, поэтому целесообразно разбавлять полученную смесь после гидротермальной обработки диатомитов до значения плотности 1,15-1,20 г /см<sup>3</sup>.

Таким образом, для фильтрации жидкого стекла, полученного из диатомитов, необходимо также разбавлять пульпу.



Рис. 20. Зависимость времени фильтрации от температуры пульпы (диатомит)

Рис. 21. Зависимость вемени фильтрации от плотности пульпы (диатомит).

Время фильтрации уменьшалось с увеличением температуры, как и ожидалось, а также с уменьшением плотности и вязкости пульпы. Время фильтрации при 90°С составляло одну треть времени фильтрации 189

при комнатной температуре, что свидетельствует о необходимости «горячей» фильтрации в случае больших объемов.

Таким образом, впервые проведено систематическое исследование возможности использования микроволновой энергии в технологии производства силикатных растворов на основе кремнеземсодержащих горных пород.

При получении растворов силиката натрия скорость процесса гидротермально-микроволновой обработки пород в сравнении с гидротермальным методом обработки увеличивается в 4-6 раз, однако выход реакций практически не меняется. Полнота перехода кремнезема из породы в щелочной раствор с образованием силикатов натрия зависит от содержания катионов породы (Al, Fe, Ca, Mg и др.). Степень извлечения кремнезема из породы в раствор зависит от соотношения содержащихся в исходной породе кремнезема и окислов Al, Fe, Ca, Mg, образующих нерастворимые силикаты: чем выше это соотношение, тем большее количество SiO<sub>2</sub> переходит в раствор. Установлено, что составы промежуточных и целевых продуктов синтеза растворов силиката натрия идентичны независимо от способа нагрева – микроволнового или термического. Исходя из этого факта рассчитаны значения максимального извлечения SiO<sub>2</sub> из пород. Расчетные данные совпадают с экспериментальными.

МВ нагрев особенно эффективен для реакций, осуществляемых в условиях повышенных давлений, поскольку бесконтактность поставки энергии в реагирующие жидкости, высокая плотность энергии и короткие времена нагрева приводят к ускоренному протеканию реакций. Давление обеспечивает высокую мощность микроволн для жидкостей, чем возможно при атмосферном давлении, т. к. предел пробоя диэлектрика увеличивается и электрического разряда легко избежать, это сокращает время реакций (минуты вместо часов).

Проведенные исследования показали эффективность микроволнового нагрева при получении силикатных растворов из перлита, диатомита и кварцита.

## **ՏԵՂՈԻԿ ԱՊԱԿԻ ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՌՆԵՐԻՑ**

### Վ. Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ և Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Առաջին անգամ կատարվել է միկրոալիջային էներգիայի օգտագործման Համակարգված ուսումնասիրուԹյուն՝ սիլիկաՀող պարունակող ապառներից սիլիկատային լուծույԹներ ստանալու Համար: Ուսումնասիրվել են ալկալիական լուծույԹների և ապառների փոխազդեցուԹյան կինետիկան և մեխանիզմը: Որոչվել են ՀիգրոԹերմալ-միկրոալիջային մեԹոդով տվյալ բաղագրուԹյան սիլիկատային լուծույԹներ ստանալու պայմանները: Պարզվել է, որ միջանկյալ և նպատակային նյուԹերի բաղագրուԹյունները կախված չեն տաջացման եղանակից `միկրոալիջային կամ ավանգական: Պարզվել է, որ արգյունջում ապառի մչակումից ստացված և լուծելի սիլիկատները, և ձևավորված նստվածջներն ունեն նույնական սիլիկատային անիոններ: Միկրոալիջային էներգիայի օգտագործումը զգալիորեն արագացնում է դիատոմիտի, պեռլիտի և ջվարցիտի ՀիդրոԹերմային մշակման գործընԹացը`տաջացման սովորական մեԹոդների Հետ Համեմատած: Ցույց է տրված միկրոալիջային տաջացման արդյունավետուԹյունը սիլիկատային ապառներից սիլիկատային լուծույթների ստացման Համար:

#### LIQUID GLASS FROM THE ROCKS OF ARMENIA

#### V. V. BAGHRAMYAN and A. A. SARGSYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA 10, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia E-mail: v\_bagramyan@mail.ru

For the first time, a systematic study of the use of microwave energy to obtain silicate solutions from silica-containing rocks has been conducted. The mechanism and the kinetics of the interaction of alkaline solutions with the rocks were studied and the conditions for obtaining silicate solutions of the given composition by hydrothermalmicrowave method were determined. It turned out that the composition of intermediate and target materials did not depend on the method of heating - microwave or traditional. It was established that all the resulting silicates and sediments obtained after the rock processing, had identical silicate anions. The use of microwave energy significantly speeds up the hydrothermal processing of diatomite, perlite and quartzite compared to conventional heating methods. The effectiveness of microwave heating to obtain liquid glass from siliceous rocks has been shown.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Китайгородский И.И. // Технология стекла. М., 1961, 621 с.
- [2] Айлер Р. Химия кремнезема / пер. с англ., в 2 т., М., Мир, 1982, 1106 с.
- [3] Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л., Стройиздат, Л. О., 1991, 176 с.
- [4] Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry 5th edition Oxford Science Publications ISBN 0-9-855370-6. 1984.
- [5] US Pat. 4539191 A, 1985.
- [6] EP Pat. 0363197 A2, 1989.
- [7] Горемыкин А.В., Пасенчик И.В. // Строительные материалы, 1997, №4, с. 31.
- [8] 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.
- [9] Баграмян В.В., Мелконян Г.С. // Сборник научных трудов, Щербинка, ВНИИТЭМР, 1984, с. 119.
- [10] Карнаухов Ю.П., Шарова В.В. // Строительные материалы, 1995, №9, с. 26.
- [11] Гюлбекян Ж.Х., Арутюнян Л.И. / Особо чистые материалы, адсорбенты на основе природного сырья. Научные труды. М., Серпуховская типография, 1983, с. 172.
- [12] Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977, 232 с.
- [14] Volodya Bagramyan, Anahit Sargsyan, Vazgen Bagramyan / XX International Congress on Glass, Kuoto, Japan, (12-18).09.2004, Abstracts, p. 50.

- [15] Khushboo Srivastava, Niharika Shringi, Vijay Devra, Ashu Rani // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2013, v. 2, p. 2936.
- [16] Везенцев А.И., Коломыцев Е.Е., Везенцев А.А., Тарасова И.Д. //Литейное производство, 1994, №7, с. 17.
- [17] Патент РФ 2548097// Б.И., 2015, 10.
- [18] Патент РФ 2549407// Б.И., 2015, 12.
- [19] Патент РФ, № 2660040 // Б.И., 2018, 19.
- [20] Патент РФ, № 2194011 // 2002.
- [21] Edson Luiz Foletto, Ederson Gratieri, Leonardo Hadlich de Oliveira, Sérgio Luiz Jahn // Materials Research, 2006, v. 9, №3, p. 335.
- [22] Samsudin Affandi, Heru Setyawan, Sugeng Winardi, Agus Purwanto, Ratna Balgis // Advanced Powder Technology, 2009, v. 20, p. 468.
- [23] Jaturon Kumchompoo, Wasinee Wongwai, Ratchadaporn Puntharod // Key Engineering Materials Submitted, 2017, v. 751, p. 461.
- [24] Аунг Хтут Тху, Захаров А.И. // Успехи в химии и химической технологии, 2017, т. 31, №1, с.86.
- [25] Hossain S.K.S., Mathur L., Bhardwaj A., Roy P.K. // International Journal of Applied ceramic technology, 2019, v. 13, p. 9.
- [26] Metaxas A.C., Meredith R.J. / Industrial Microwave Heating. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
- [27] *Brittany H.* / Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing, USA, 2002.
- [28] National Research Council / Microwave Processing of Materials. New York: National Academy Press, 1994.
- [29] Leonelli C., Rizzuti A., Viviani M., Nanni P., Corradi A. // Part B, Solid state phenomena, 2007, v. 128, p.21.
- [30] Rungrodnimitchai S., Phokhanusai W., Ungkhaho N. // Journal of Metals, Materials and Minerals, 2009, v. 19, №2, p.45.
- [31] Берданосов С.С. // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, №1, с. 32.
- [32] Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю. / М., Химия, 2003, 220с.
- [33] Edward K. Nyutu, Chun-Hu Chen, Prabir K. Dutta, Steven L. Suib // J. Phys. Chem. C, 2008, v. 112, p. 9659.
- [34] Chandrasekaran S., Ramanathan S., Tanmay Basak // AIChE Journal, 2012, v. 58(2), p.124.
- [35] Satnam Singh, Dheeraj Gupta, Vivek Jain, Apurbba K. Sharma // Materials and Manufacturing Processes, 2015, p. 1.
- [36] Khushboo Srivastava, Niharika Shringi, Vijay Devra, Ashu Rani // International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research, 2015, v. 4, p. 18.
- [37] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Meliksetyan A.M., Ghazaryan A.A, Leonelli C. / 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications, 2012, Kalifornia, Book of Abstracts, p. 98.
- [38] Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К. // Хим.ж.Армении, 2013, т.66, №1, с. 49.
- [39] Баграмян В.В. / Материалы III Международнай конференции по химии и химической технологии, Ереван 2013, с.320.
- [40] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Ponzoni C., Rosa R., Leonelli C. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015, v. 10, p.731.
- [41] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Harutyunyan V.V. // Biolog. Journal of Armenia, 2016, 1, p.45.

- [42] Баграмян В.В. // Вестник Государственного инженерного университета Армении, 2014, т. 17, №2, р. 20.
- [44] Саркисян А.А., Баграмян В.В., Леонели К. / Стелопрогресс-XXI. Сборник научных докладов. Саратов. 2018, с.182.
- [45] Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений. М., Госхимиздат, 1951, 208 с.
- [46] Harman H.C. // Naturforsch, 1974, 29B, 7/8. p. 495.
- [47] Пасынский А.Г. // Коллоидная химия / под ред. В. А. Каргина. М., Высшая школа, 1959, 266 с.
- [48] Матвеев М.А., Зосин А.П., Гуревич Б.И. Химия и технология вяжущих веществ: Комплексное использование сырья Кольского полуострова. Л., 1968, с. 36.
- [49] Жуковский С.С. Прочность литейной формы. М., Машиностроение, 1989, 285 с.
- [50] Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1988, 52 с.
- [51] Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, 287 с.
- [52] Волков, А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник, Минск: Совр. шк., 2005, 608 с.
- [53] Antonino Rizzuti, Anna Corradi, Cristina Leonelli, Roberto Rosa, Roman Pielaszek, Witold Lojkowsk // J Nanopart Res (2010) 12, p. 327.