

УДК 546.28.32:546.46

Н. О. Зулумян, Э. Б. Оганесян, З. Г. Оганесян, С. С. Караханян

О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан

(Представлено академиком К. А. Костаняном 11/II 2002)

Получение форстеритовых огнеупоров с высокой огнеупорностью ($t > 1770^{\circ}\text{C}$) необходимо для процессов, протекающих при высоких температурах. Перспективным сырьем для этой цели могут служить магнезиальные ультраосновные горные породы (дуниты, перидотиты и др.), запасы которых в Армении велики [1]. Однако для обеспечения необходимого форстеритового модуля ($(\text{MgO}/\text{SiO}_2) \geq 1.33$) в породу надо добавить оксид магния.

Известно, что удобным сырьем для производства оксида магния является природный магнезит ($\omega(\text{MgO}) = 47.6\%$), запасы которого в мире ограничены, а у нас вовсе отсутствуют. Сырьем для получения MgO могут служить также серпентиниты - вторичные магнезиальные ультраосновные породы ($\omega(\text{MgO}) = 43\%$), запасы которых в Армении, в частности на северо-восточном побережье оз. Севан, весьма велики [1], тем более, что при их комплексной переработке имеется возможность получать и другие нужные для иных целей продукты.

Вопрос обработки серпентинитов кислотами, в частности соляной, для извлечения магния в виде хлорида или оксида не нов [2-4]. Однако основное внимание авторами уделялось подбору технологических параметров (степень измельчения, разновидность и концентрация кислот, температура и продолжительность реакций и т.п.), совокупность которых могла бы обеспечить возможно максимальные выходы магния из серпентинитов определенного месторождения.

Известно, что все серпентиновые минеральные разновидности, как кристаллические, так и аморфоподобные, а их больше десяти [5], в основном вторичные минералы, образованные преимущественно за счет оливинитов, дунитов, перидотитов или изредка пироксенитов под большим давлением в гидротермальных условиях, ниже 500°C [6], т.е. во всех случаях при формировании серпентиновой силикатной сетки $[(\text{Si}_4\text{O}_{10})^4]_n$ главным образом участвовали орто-и метасиликатные (в виде пироксеновых цепочек) анионы с очень разными отношениями. В силу того, что разложение всех серпентинов протекает в интервале $600 - 800^{\circ}\text{C}$ с дальнейшим образованием форстерита (иногда вместе с энстатитом), происходящим до 830°C в большинстве случаев с резким выделением энергии [7], позволили нам предполагать, что в узком температурном интервале, в промежутке между разложением серпентиновой сетки и образованием упорядоченной кристаллической структуры новых минеральных фаз, разложенная масса находится в очень нестабильном и напряженном состоянии, при котором связь между вновь преобразованными первичными силикатными

анионами и катионами магния крайне неуравновешенная¹. Как нам кажется, этому способствует также присутствие в минерале Fe^{2+} , до температуры разложения серпентинов в основном окисляющееся в Fe^{3+} , что в свою очередь способствует нарушению равновесия сложной системы.

Следовательно, естественно было предположить, что химическая обработка породы, доведенной до такого неуравновешенного состояния, должна обеспечивать большой выход извлеченных веществ при использовании более выгодных технологических условий.

Для проверки вышесказанного были подвергнуты солянокислой обработке образцы, как в исходном, так и термообработанном при 680°C состоянии, взятые из Шоржинского и Джил-Сатанахачского месторождений, где распространены в основном ортохризотиле и частично антигоритовые разновидности [8].

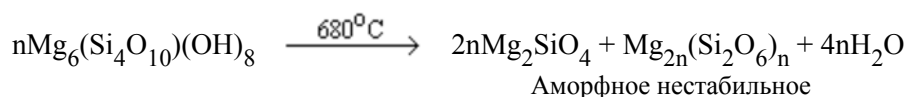
Для этой цели были выбраны три образца, включающих в себя основные разновидности этих месторождений.

Ш-1 - в основном аподунитовый разрыхленный кристаллизованный антигорит с частичным включением ортохризотила и основных карбонатов магния;

Ш-4 - наподобие Ш-3 [8], но более чистый от карбонатных примесей, плотный, опалевидный аподунитовый ортохризотил;

Дж-5 - в основном либо аподунитовый, либо апоперидотитовый разрыхленный, частично кристаллизованный ортохризотил с включениями антигорита и основных карбонатов магния. Результаты химического анализа вышеуказанных образцов приводятся в табл. 1.

[1] Один из вариантов разложения серпентинов можно представить по схеме:



новообразование

Таблица 1

Химический состав исходных (I) и термообработанных (II) образцов

Авторские номера образцов		Компоненты (содержание в %)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	п.п.п	Σ
I	Ш-1	32.00	5.90	3.85	1.68	1.34	35.06	0.41	20.29	100.12
	Ш-4	37.34	0.82	3.85	3.36	0.84	37.00	0.25	16.84	100.05
	Дж-5	35.62	1.08	4.94	1.68	1.00	39.10	0.50	16.57	100.09
II	Ш-1	38.32	7.06	6.85	--	1.60	41.99	--	3.67	99.49
	Ш-4	44.22	0.97	8.98	--	0.99	43.82	--	1.23	100.21
	Дж-5	41.89	1.27	7.99	--	1.17	45.98	--	1.52	99.82

Термообработка была осуществлена при 680°С с двухчасовой выдержкой.

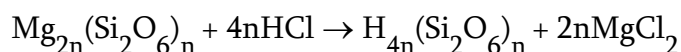
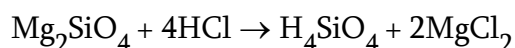
Было обнаружено, что при солянокислой обработке из всех термообработанных образцов во время фильтрации в раствор переходит ощутимое количество кремниевой кислоты (табл.2), которая вместе с хлоридами металлов и HCl образует истинный, вполне устойчивый во времени раствор. Как нам кажется, в раствор переходит преимущественно мономерная форма кремниевой кислоты, растворимость и устойчивость которой во много раз превышает таковые у поликремниевых кислот [9]. На это указывает и то обстоятельство, что поликонденсация молекул полученных растворенных кремниевых кислот в кислой среде начинается при концентрации примерно 6-8 г/л, что свойственно поли-конденсации мономерной или димерной форм кремниевых кислот в подобных условиях [9].

Таблица 2

Степень превращения исходных (I) и термообработанных (II) образцов

Авторские номера образцов		Количество перешедших в раствор компонентов, в %			Степень извлечения, в % по		
		SiO ₂	R ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	R ₂ O ₃	MgO
I	III-1	0.69	7.21	25.64	2.16	63.08	73.14
	III-4	0.74	7.59	33.31	1.98	94.52	90.02
	Дж-5	0.84	6.79	33.37	2.36	88.18	85.34
II	III-1	11.59	7.20	37.50	30.24	51.76	89.31
	III-4	13.14	7.55	39.90	29.72	75.88	91.05
	Дж-5	13.73	7.64	42.55	32.78	83.41	92.54

Из того, что при обработке соляной кислотой из исходных и термообработанных образцов в раствор переходят столь разные количества кремниевой кислоты (табл. 2) и, кроме этого, из последних растворимая кремниевая кислота получается без труда за очень короткий промежуток времени, следует, что в ионообменной реакции участвуют уже сочлененные из серпентиновой силикатной сетки первичные орто- и метакремниевые анионы, неуравновешенно связанные с катионами магния по реакциям:



Отметим, что даже при кипячении шестнадцатичасовая обработка нетермообработанных образцов соляной кислотой переводит в раствор только незначительную часть кремния.

Примерно тридцатипроцентное извлечение кремнезема в виде растворимой кремниевой кислоты указывает, что полиметакремниевые кислоты $\text{H}_{4n}(\text{Si}_2\text{O}_6)_n$ из-за больших линейных размеров не переходят в раствор и в виде активного кремнезема остаются в осадке (табл. 2.). С другой стороны, результаты термокислотной обработки различных образцов указывают на неидентичность извлечения растворимой кремниевой кислоты (табл. 2 (II)), из-за чего можно предполагать, что степень извлечения в первую очередь зависит от количества сочлененных и

находящихся в нестабильном состоянии ортокремниевых анионов. Последнее в свою очередь зависит от первоначального отношения материнских орто- и метакремниевых анионов, условий образования силикатных сеток, их строения, степени серпентинизации самой породы и т.д.

Иначе говоря, для оптимального извлечения растворимой ортокремниевой кислоты, косвенно способствующей повышению степени извлечения магния из породы (см. табл. 2), т. е. для нужного подбора технологических параметров обработки, важно заранее учитывать генетические и морфологические особенности используемых серпентиновых пород.

Несмотря на многокомпонентность маточного раствора, из него без особого труда удастся получать в отдельности $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и поликремниевую кислоту в виде геля. При этом содержание MgO и Fe_2O_3 в полученном порошке (после прокаливании гидроксидов магния и железа (III)) достигает 97-99%. В силикагеле после двукратной промывки сильно разбавленной соляной кислотой содержание примесей не превышает $10^{-2}\%$.

В оставшейся твердой, но очень дисперсной фазе, которая составляет примерно 35 – 45% от исходной термообработанной массы (табл.1; 2, II), активный кремнезем легко обрабатывается гидроксидом натрия с получением различных силикатных материалов, после чего содержание твердой фазы уменьшается до 10 – 15%.

Таким образом, можно констатировать, что термокислотная обработка серпентинитов Шоржинского и Джил-Сатанахачского месторождений позволяет по-новому оценить возможности практического использования серпентиновых пород в качестве сырья для получения оксида магния для производства форстеритовых огнеупоров, синтетического пигмента (Fe_2O_3), активного кремнезема в разных состояниях, что может заменить золь-гель системы, полученные из сложных эфиров ортокремниевой кислоты.

Институт общей и неорганической химии НАН РА

Литература

1. Абовян С. Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ереван. Изд. АН АрмССР. 1961.
2. Дарбинян М. В.- Изв. АН АрмССР. 1945. N4. С. 11-17.
3. Мchedlov-Петросян О. П., Гогичева Х. И., Шапакидзе В. Н.- ДАН СССР. 1948. Т. 63. N4. С. 419-421.
4. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д.- Сообщения АН ГССР. 1968. Т. 49. N3. С. 589-593.
5. Месторождения хризотил-асбеста СССР. М. Недра 1967. 511 с.
6. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. 1966. Т. 3. М. Мир.
7. Термический анализ минералов и горных пород. Л. Недра. 1974.
8. Зулумян Н. О., Оганесян З. Г., Караханян С. С.- Бюл. строителей Армении. 2001. N2(20). С. 32-33.
9. Айлер Р. Химия кремнезема. 1982. Т. 1. М. Мир. 416 с.

Ն. Հ. Զուլումյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Զ. Հ. Հովհաննիսյան, Ս. Ս. Կարախանյան

**Սևանա լճի հյուսիս-արևելյան ափի սերպենտինիտների ջերմաթթվային
մշակման մասին**

Աշխատանքում զետեղված են Շորժայի և Զիլ[Սատանախաչի հանքավայրերի սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների ելային և ջերմամշակված տարբերակների միատեսակ պայմաններում աղաթթվային մշակման արդյունքները: Ցույց է տրված, որ երբ ջերմամշակումը տարվում է ջերմաստիճանային այնպիսի միջավայրում, որի ժամանակ տեղի է ունենում առաջնային օրթո- և մետասիլիկատային անիոններով պայմանավորված ամորֆացված նորագոյացումներ, թթվային մշակման արդյունքում ոչ միայն բարելավվում են մագնեզիումի կորզման ելքերը, այլև ստանում ենք զգալի քանակությամբ թթվային միջավայրում լուծելի սիլիկաթթու, որից ստացված գոլ-գել համակարգը կարող է փոխարինել օրթոսիլիկաթթվի էսթերներից ստացվող նմանատիպ համակարգերին:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս նշված տարածքների սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների ջերմաթթվային համալիր մշակման նպատակահարմարությունը: