

**К.А. МАНТАШЯН, М.М. АБРААМЯН, А.В. ЗАПРОСЯН**

**ПРОЦЕССЫ ГЕТЕРОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПРИРОДНЫХ КВАРЦИТОВ АРМЕНИИ МЕТОДОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ  
ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Показано, что природные кварциты Армении подвергаются эффективному гетерофазному химическому превращению под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) с получением высококремнеземистого сырья с новыми свойствами и характеристиками. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что исходные кварциты методом ВЦР селективно-направленно и интенсивно перерабатываются и модифицируются. Происходит их активация и обогащение с глубоким и достаточным извлечением ненужных примесей, существенным изменением кристаллической структуры и поверхности микрочастиц, а также с улучшением ряда других важных физико-химических показателей.

**Ключевые слова:** природный кварцит, метод ВЦР, гетерофазное превращение, новые материалы.

**Введение.** Проблема удаления нежелательных примесей различных металлов и их оксидов из силикатных (высококремнеземистых, глиноземсодержащих, алюмосиликатных и др.) природных материалов остается актуальной как с точки зрения получения кондиционного исходного сырья для промышленности, так и для синтеза 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 для получения качественного стекла различного назначения и 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 настоящей работе приведены некоторые результаты принципиально отличающегося от существующих подхода 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 природных кварцитов Ехегнадзорского месторождения. 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 неметаллических минеральных материалах, имеющих в своей структурной основе диоксид кремния  $SiO_2$ , некоторые особенности такого ВЦР-превращения были изучены в [3-11].

**Методика исследования.** Методика эксперимента, примененная в настоящей работе, описана и соответствует приведенной в [5-9]. 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-н-бутановой фракции) с хлором  $Cl_2$ . При определенных (экспериментально подбираемых) параметрах ВЦР-реакций (объемных соотношениях газовых реагентов в интервале  $RH:Cl_2=1:(10\div 20)$ , варьировании значений времени контакта газофазной реакции  $\tau_k=5\div 40$  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.

С целью экспериментального моделирования ВЦР-процесса и изучения возможностей его протекания в больших масштабах опыты проводились также на специально изготовленных укрупненных лабораторных установках в металлическом исполнении (рис. 1) с загрузкой образца от 3 до 5 кг. Для анализа состава кварцита до и после превращения, определения структурного и фазового состояний исходного и синтезируемых твердофазных целевых веществ, качественного и количественного изменения физико-химических характеристик, а также идентификации некоторых новых продуктов сопряженного гомогенно-гетерогенного ВЦР-превращения применялись различные современные физико-химические методы исследований: рентгенофазовый, спектрографический, фотоколориметрический (силикатно-фотометрический), меэсбауэровской и инфракрасной спектроскопии, а также электронной микроскопии.

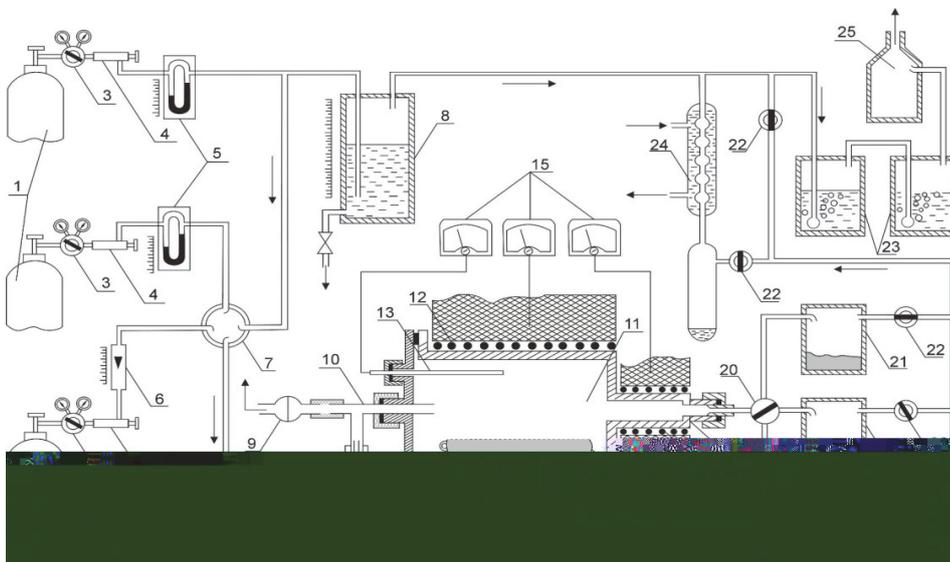
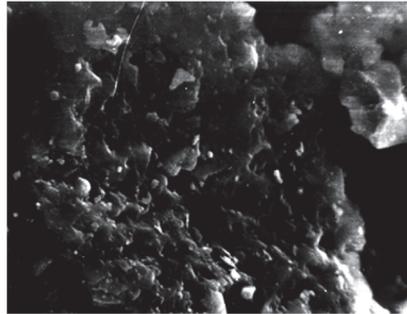


Рис. 1. Принципиальная схема укрупненной экспериментальной лабораторной установки: 1 – баллоны газовых реагентов, 2 – баллон инертного газа, 3 – редуктор, 4 – игольчатый вентиль, 5 – реометр подачи газа, 6 – ротаметр, 7 – цилиндрический смеситель газов, 8 – защитный гидрозатвор хлора, 9 – стеклянная пластинчатая предохранительная мембрана, 10 – входной узел реакторной части, 11 – реактор, 12 – электрический нагреватель реактора, 13 – термopара с кварцевым чехлом, 14 – кварцевая лодочка с навеской образца, 15 – электронные измерительные и регулирующие устройства, 16 – трёхходовой кран, 17 – байпасная линия, 18 – дополнительный обогреватель выходной части реактора, 19 – выходной узел реакторной части, 20 – четырёхходовой кран, 21 – ловушка-отстойник, 22 – кран, 23 – ловушка-барботер, 24 – обратный водяной холодильник с ловушкой, 25 – колонка устройства для выброса в атмосферу

**Результаты исследования и их обсуждение.** В описанных условиях протекания сопряженного ВЦР-процесса примеси железа и его оксиды превращаются в безводные хлориды ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  – 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 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. 2-5 для наглядности приводятся полученные с помощью электронной микроскопии снимки

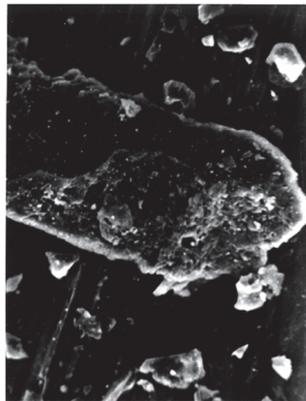
образцов частиц кварцита (определенной величины) до и после ВЦР-обработки. Из снимков видно, что частица кварцита в результате гетерофазного ВЦР-превращения сильно разрушается, а его поверхность становится более однородной.



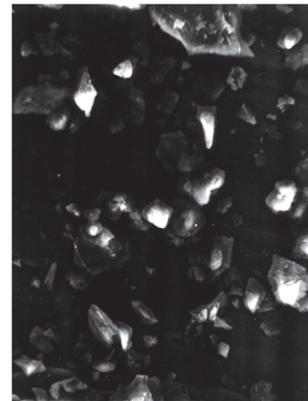
*Рис. 2. Частицы исходного кварцита (увеличение x5000)*



*Рис. 3. Частицы переработанного ВЦР-способом кварцита (увеличение x5000)*



*Рис. 4. Частицы исходного кварцита (увеличение x1500)*



*Рис. 5. Частицы переработанного ВЦР-способом кварцита (увеличение x1500)*

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что Ехегнадзорский кварцит методом ВЦР в одну стадию и селективно-направленно подвергается интенсивному превращению и модификации. Он активируется и обогащается 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в обработанном ВЦР-способом кварците удается снизить от 0,28 до 0,028 масс. % (табл.).



*Рис. 6. Опытный образец хрусталя, синтезированного из ВЦР-переработанного кварцита*



*Рис. 7. Опытный образец стекла, синтезированного из исходного природного кварцита*

В ВЦР-модифицированных кварцитах в основном обнаруживаются следующие соединения:  $\text{SiO}_2$  в нескольких полиморфных модификациях ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц,  $\gamma$ -кристобалит и тридимит в моноклинной сингонии), а в следах –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\gamma$ -модификации (оксимагнетит);  $\text{FeO}(\text{OH})$  в  $\beta$ -модификации;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гидраргин);  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (каолинит);  $\text{CaCO}_3$  (кальцит);  $(\text{Fe},\text{Mn})_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$  (вольфейт); 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). Подтверждено, что структурные микрочастицы кварцита под воздействием цепной реакции сильно разрушаются, изменяются гранулометрические показатели (размеры и форма частиц), а их поверхность становится более однородной и оптимизированной. Происходит одновременное удаление примесей металлов и интенсивная модификация со структурными изменениями и синтезом новых соединений. При определенном гетерофазном ВЦР-режиме в газовой фазе были синтезированы нитевидно-игольчатые образования. Исследование образцов нового продукта-образования показало наличие в образовании также  $\text{Si-O}$  связи. Этот факт требует дальнейшего изучения и может привести к новым научно-практическим результатам.

Из переработанного в ВЦР-режиме кварцита получены опытные образцы высококачественного светлого стекла и хрусталя (рис. 6). Темно-зеленый цвет образца, сваренного из исходного природного кварцита (рис. 7), свидетельствует о наличии примесей железа.

Таблица

Экспериментальные данные по обезжелезиванию природного кварцита методом ВЦР при определенных условиях

№ оп.	Объемное соотношение, RH:Cl <sub>2</sub>	Температура, T, °C	Время экспозиции, T, мин	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, масс.
1	Исходный	природный	кварцит	0.285
2	1:9	740	30	0.041
3	1:9	651	53	0.044
4	1:9	845	57	0.047
5	1:20	700	21	0.046
6	1:20	718	45	0.049
7	1:6	775	64	0.116
8	1:9	520	60	0.110
9	Только Cl <sub>2</sub>	730	35	0.093
10	1:30	855	60	0.074
11	1:7	730	60	0.100
12	1:10	730	60	0.110
13	1:10	600	50	0.048
14	1:10	900	60	0.023
15	1:10	850	60	0.035
16	1:10	850	120	0.028

**Закключение.** Таким образом, совокупность приведенных данных показывает, что фундаментальные вопросы структурных трансформаций, фазовых превращений и синтеза перспективных соединений и материалов с важными новыми свойствами при превращении армянских кварцитов в условиях целевого ВЦР-воздействия приобретают особую актуальность и требуют дальнейшего специального исследования. Обобщение разноплановых результатов однозначно показывает, что применение ВЦР-метода с целью обработки кварцитов позволяет разработать научные основы новых технологических процессов получения высококондиционного сырья для различных видов и типов стекла, а также огнестойких материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манташян А.А. Превращение сульфидов Mo, Cu, Fe и оксидов Fe и Cu под воздействием цепных газофазных реакций // Кинетика и катализ. – 1997. – Т.38, №5. – С. 671-677.

2. **Mantashyan A.A.** Heterogeneous chemical transformation of inorganic compounds under the action of chain gas-phase reactions // *Chemical Physics Reports*. – 2001. – V. 19, № 11. – P. 2163-2181.
3. Патент РФ № 1275000 / **А.А. Манташян, В.А. Мартиросян, Г.Ц. Вардересян, А.В. Запросян.** – 1994 // Б. И., 1986. – № 45.
4. Патент РФ № 1758003 / **А.А. Манташян, В.А. Мартиросян, С.Д. Арсентьев, А.В. Запросян.** – 1993 // Б. И., 1992. – № 32.
5. Բարձրախիլկահողային հումքի նախապատրաստման եղանակ: Գյուտի արտոնագիր ՀՀ № 326 A2 / **Ա.Հ. Մանթաշյան, Կ.Ա. Մանթաշյան, Ա.Դ. Արսենտև, Գ.Հ. Մանուկյան, Ա.Գ. Սուրիաշյան, Կ.Յ. Մեծղումյան.** – 1997 // Արդ. Սեփ., 1997, № 1(3). – էջ 25:
6. **Манташян К.А., Арсентьев С.Д., Манукян Г.А., Манташян А.А.** Переработка ВЦР-способом кварцитов и перлитов Армении с получением высококондиционного сырья // *Химическая наука Армении на пороге XXI века: Сборник тез. хим. конф.* – Ереван, 2000. – С. 177.
7. О некоторых вопросах комплексного исследования нового процесса химической переработки высококремнеземистого природного сырья / **К. Манташян, К. Костанян, В. Арируни, Р. Оганян, Г. Манукян, А. Шахбазян, С. Арушанян** // *Годичная научная конференция ГИУА: Сб. мат.* – Ер., 2000. – Т. 1. – С. 71-74.
8. **Манташян К.А.** Гетерофазный химический способ превращения природного высококремнеземистого и алюмосиликатного сырья методом ВЦР // *Хим. ж. Армении.* – 2001. – Т. 54, № 3-4. – С. 125-129.
9. **Манташян К.А.** Применение метода ВЦР для получения различного типа неорганических соединений и материалов с особыми характеристиками на примере гетерофазного превращения TiO<sub>2</sub> и природного кварцита // *Новые проблемы химической физики, Юб. научн. конференция (с межд. участием): Тез. докладов.* – Ереван, 2002. – С. 74-75.
10. **Mantashyan K., Avetisyan Zh., Hakobyan S., Kocharyan H.** New aspects of synthesis of conditioned materials on the basis of CRE-processing of natural high-silica raw material // *Enikolopov's Readings. Within the Framework of the Anniversary International Scientific Conference of SEUA: Theses.* – Yerevan, 2003. – P. 33-35.
11. **Մանթաշյան Կ.Ա., Կնյազյան Ն.Բ., Մանուկյան Գ.Հ., Աբրահամյան Մ.Մ.** Հայկական քվարցիտների նպատակային վերամշակում բարձրորակ ապակու նոր տիպի հումքանյութի ստացումով // *Հայաստանի բնական հումքից նոր հատկություններով օժտված նյութերի ստացում: Հաշվետու գիտաժողով: Զեկուցումների թեզիսներ.* – Երևան, 2007. – էջ 27-28:

**Կ.Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Մ.Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ա.Վ. ՉԱՊՐՈՍՅԱՆ**  
**ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ**  
**ԲՆԱԿԱՆ ՔՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐԱՖԱԶ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ**  
**ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ՝ ՀԵՌԱՆԿԱՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՈՎ**

Ցույց է տրված, որ շղթայական գազաֆազ ռեակցիաների ազդեցությամբ (ՇՌԱ-մեթոդ) Հայաստանի բնական քվարցիտները ենթարկվում են արդյունավետ հետերաֆազ քիմիական փոխարկմանը՝ նոր հատկություններով և բնութագրերով բարձրսիլիկահողային հումքի ստացումով: Բազմաթիվ փորձնական տվյալները վկայում են, որ ելային քվարցիտները ՇՌԱ-մեթոդով ընտրողական-ուղղորդված և ուժգին վերամշակվում և մոդիֆիկացվում են: Տեղի է ունենում ոչ պիտանի խառնուրդների խոր ու բավարար կորզմամբ նրանց հարստացումը և ակտիվացումը՝ բյուրեղային կառուցվածքի և միկրոմասնիկների մակերեսի զգալի փոփոխմամբ, ինչպես նաև մի շարք այլ կարևոր ֆիզիկաքիմիական ցուցանիշների բարելավմամբ:

**Առանցքային բաներ.** բնական քվարցիտ, ՇՌԱ-մեթոդ, հետերաֆազ փոխարկում, նոր նյութեր:

**K.A. MANTASHYAN, M.M. ABRAHAMYAN, A.V. ZAPROSYAN**  
**PROCESSES OF HETEROPHASE CHEMICAL CONVERSION OF**  
**NATURAL QUARTZITES OF ARMENIA BY THE CHAIN REACTION**  
**EFFECT METHOD TO OBTAIN PROMISING MATERIALS**

It has been shown that natural quartzites of Armenia undergo effective heterophase chemical conversion under the effect of gas-phase chain reactions (CRE-method) to obtain high-silica raw materials with new properties and characteristics. Numerous experimental data indicate that the original quartzites are selectively and intensively processed and modified by the CRE-method. They are activated and enriched with deep and sufficient extraction of unnecessary impurities, a significant change in the crystal structure and surface of microparticles, as well as an improvement in a number of other important physical and chemical indicators.

**Keywords:** natural quartzite, CRE-method, heterophase conversion, new materials.