

КОМПЛЕКСНОЕ СТЕКОЛЬНОЕ СЫРЬЕ "КАНАЗИТ" – БУДУЩЕЕ СТЕКЛОВАРЕНИЯ УКРАИНЫ

*Р.Г. Мелконян, Московский государственный горный университет, Россия
ООО «НПФ КАНАЗИТ», Россия*

Анализ обеспеченности нужд стекловарения кремнеземсодержащим сырьем – основным сырьем - основным компонентом большинства промышленных стекол, свидетельствует о том, что кварцевые пески большинства месторождений по качеству не соответствуют возросшим современным требованиям и без обогащения не могут быть использованы при производстве большинства видов стеклоизделий.

Особенно напряженным является состояние обеспеченности высококачественным песком производства сортовой посуды, хрусталя, оптического и увиолевого стекла и др.

Вследствие ограниченности запасов кварцевых песков и неравномерного их размещения по экономическим районам страны и больших транспортных затрат на их перевозку, встает проблема вовлечения в хозяйственный оборот новых видов недефицитного кремнеземсодержащего стекольного сырья, в том числе горных пород - перлитов, диатомитов, трепелов, опок и др.

Россия, как и раньше СССР, располагает крупнейшей сырьевой базой различных по составу и свойствам кремнистых аморфных пород: перлитов, пемз, обсидиан, опок, трепелов, диатомитов, спонголитов и др.

На территории Украины имеются большие запасы перлитов (Закарпатье), а также горные породы осадочного происхождения (диатомиты, трепела и опоки). В частности, запасы их по категории $A+B+C_1$ и C_2 составляют, в тыс. м³:

1. Диатомиты (одно месторождение) -7447;
2. Трепела (восемнадцать месторождений) - 25.507 и 7654;
3. Опоки (двадцать два месторождений) – 136.342 и 19.476.

По областям Украины аморфные горные породы распределены следующим образом:

- в Харьковской области имеются 6 месторождений опок и одно месторождение диатомитов;
- в Донецкой области имеются 6 месторождений трепелов и два месторождения опок;
- в Винницкой области имеются 7 месторождений трепелов;
- в Луганской области имеются 5 месторождений опок;
- в Львовской области имеются 1 месторождение перлитов и три месторождения опок;
- в Днепропетровской области имеются два месторождения опок;
- в Николаевской области имеются два месторождения опок;
- в Кировоградской области имеются два месторождения трепелов;
- в Хмельницкой, Черновицкой - по одному месторождению трепелов;
- в Черниговской, Запорожской, Сумской – по одному месторождению опок.

А стекольные заводы на территории Украины расположены следующим образом:

1. в Львовской области – 8 заводов;
2. в Донецкой области – 5 заводов;
3. в Киевской и Харьковской областях – 4 завода;
4. в Житомирской, Луганской, Ровенской, Тернопольской областях – 3 завода;
5. в Одесской и Полтавской областях – 2 завода;
6. в Винницкой, Днепропетровской, Ивано-Франковской, Кировоградской, Николаевской, Херсонской областях – по 1 заводу.

Характерной особенностью аморфных горных пород являются, с одной стороны, наличие активной аморфной кремнекислоты, с другой - тонкодисперсная структура, легкость, малая теплопроводность, а также экологическая безопасность при их использовании в процессе природопользования.

Однако химическая неоднородность большинства горных пород и повышенное содержание в них красящих оксидов ограничивают возможность их применения в стекольной промышленности.

Известные способы обработки и усреднения не дают существенных положительных результатов.

Вследствие этого актуальность разработки способа, обеспечивающего возможность применения местных материалов для эффективного и экологически чистого производства ответственных стеклянных изделий, представляется бесспорной.

Одно из главных направлений развития современной экономики – создание и внедрение энергоэкономных технологий, безотходных и малоотходных производств.

Поэтому весьма актуально использование недефицитного сырья и отходов горного производства для их применения в технологии стекла и стекломатериалов. Дело в том, что в процессе обработки сырьевых материалов, в частности кварцевого песка, образуется наиболее опасная пыль свободного кристаллического диоксида кремния – кварца и других модификаций. Экологичность процессов стекловарения в последнее время, в частности, у американских ученых, вызывает большие опасения по поводу использования кристаллического кварца в стекольной и керамической промышленности.

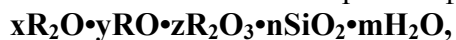
В 1999 г. Международное агентство по изучению рака (МАИР) IARG (International Agency for Research on Cancer) включило кристаллический SiO₂ в 1-ю группу канцерогенных веществ. Поэтому вопрос замены его на экологически безопасное вещество стал важным и необходимым.

Итак, перед нами стояли следующие задачи исследования:

- заменить кварцевые пески в стекольной промышленности на аморфные горные породы (перлиты, трепела, опоки и др.) как менее безопасные в экологическом плане;
- разработать гидротермальный способ приготовления стекольной шихты "*Каназит*" различных химических составов (для производства бесцветных стекол и темно-зеленой тары), позволяющий довести практически до минимума выбросы вредных компонентов в окружающую среду в процессе варки стекла на его основе.

Нами предлагается технология комплексной экологически чистой гидротермальной переработки кремнеземсодержащих горных пород на ряд силикатных продуктов (жидкое стекло, аморфный кремнезем, материалы строительного назначения), а также комплексное стекольное сырье *каназит* различных химических составов (состава хрусталя, темно-зеленой тары и листового и светотехнического стекла и др.).

Каназит - это комплексное стекольное сырье, представляющее собой сцементированные агрегаты силикатных соединений, непосредственно пригодных для стекловарения без каких-либо добавок стеклообразующих компонентов, а также осветлителей и обесцвечивателей. Он обладает высокой дисперсностью, однородностью и химической чистотой. В общем виде состав *каназита* можно выразить формулой:



где x, y, z, n и m – числовые коэффициенты при оксидах.

Создание *каназита* преследовало цель внести коренное изменение в существующий способ приготовления стекольной шихты с переходом от сухого смешивания твердых компонентов к перемешиванию их растворов или суспензий. Предполагалось, что гидротермально-химический способ приготовления шихты должен способствовать ускоренному взаимодействию ее компонентов, с образованием силикатов, так как стеклообразующие компоненты в этом случае взаимодействуют в виде растворов.

Каназит, синтезированный на основе чистых оксидов, образующихся из горных пород и находящихся в фильтрате, может быть применен для производства бесцветных стекол,

получил название *каназит-1*, а *каназит*, полученный непосредственно из горных пород, содержащих в большом количестве красящие примеси, назван *каназит-2*.

Основные преимущества гидротермальной шихты – *каназита* заключаются в следующем:

а) кремнезем в состав *каназита* входит или в аморфной гидратированной модификации, или в виде гидрополисиликатов двух- и трехвалентных металлов (Ca, Mg, Pb, Al и др.). В структуре полученных силикатов химические связи кремнезема Si-O-Si заменены связями Si-O-Me и Si-O-OH, обладающими повышенной свободной энергией, и следовательно, требующими меньших затрат энергии для их разрушения. Так, *каназит* состава калиево-свинцового хрусталя варится при температуре на 200-250⁰С ниже и на 2-3 часа быстрее, чем обычная шихта того же состава;

б) сам способ синтеза *каназита* основан на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов, взаимодействующих друг с другом в процессе синтеза, и обеспечивает его абсолютную гомогенность;

в) содержание красящих примесей в *каназите* можно свести до 10⁻³-10⁻⁴ масс. %, так как исходные растворы (жидкое стекло, растворы азотнокислых солей Ca, Mg, Pb и т.д.) подвергаются глубокой очистке значительно легче, чем твердые вещества;

г) в отличие от обычной шихты компоненты *каназита* почти не улетучиваются.

Синтез каназита-1 различных составов стекол

Основным источником кремнезема для *каназита-1* составов бесцветных стекол являются растворы щелочных силикатов. Однако в этих растворах весовое соотношение кремнезема и щелочей максимально равно 3,8, что не обеспечивает необходимое их соотношение в составе большинства промышленных стекол, где SiO₂:R₂O составляет от 4 до 5. Требуемое соотношение их в *каназите* достигается двумя путями:

а) уменьшением содержания щелочных компонентов в смеси путем фильтрации;

б) увеличением кремнезема в *каназите* путем его добавки извне.

Синтез каназита-1 состава калиево-свинцового хрусталя и темно-зеленой тары

Каназит-1 состава калиево-свинцового хрусталя и темно-зеленой тары можно получить по технологической схеме, представленной на рис. 1.

а) Гидротермальную обработку перлита ведут параллельно – по одной линии натриевой щелочью, а по другой – калиевой щелочью, и в результате получают натриевое и калиевое жидкое стекло, затем на основе взаимодействия последнего с раствором азотнокислого свинца, который после отделения от маточного раствора фильтрацией перемешивают с калиевым жидким стеклом с целью поднятия его силикатного модуля.

Обработка перлита раствором едкого калия имеет целью получение силиката калия, вводимого в состав *каназита* для производства хрусталя.

После обработки перлита раствором едкого натрия получается силикат натрия – основа для приготовления раствора «высокомодульного» силиката свинца [(PbO•SiO₂)•nSiO₂], вводящего в состав *каназита* 37% связанного SiO₂, а также 22% необходимого дополнительного количества кремнезема, получаемого в результате взаимодействия азотной кислоты и силиката натрия.

Как видно из рис. 1, часть размолотого перлита с размерами зерен (-0,25 мм) смешивается с раствором едкого калия с концентрацией 80,6 г/л K₂O (в пересчете на Na₂O) при соотношении жидкой фазы к твердой Ж:Т=1,2:1 и обрабатывается в автоклавах при температуре 200⁰С в течение 60 мин, в результате чего получается калиевое жидкое стекло (K₂O•2,3SiO₂).

Другая часть перлита аналогично смешивается с раствором едкого натра (концентрация Na₂O – 80,6 г/л при соотношении Ж:Т=1,2:1, температура обработки 180⁰С и время обработки 60 мин) для получения натриевого жидкого стекла (Na₂O•3SiO₂).

Полученные растворы натриевого и калиевого жидких стекол фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах при температуре 80-90⁰С.

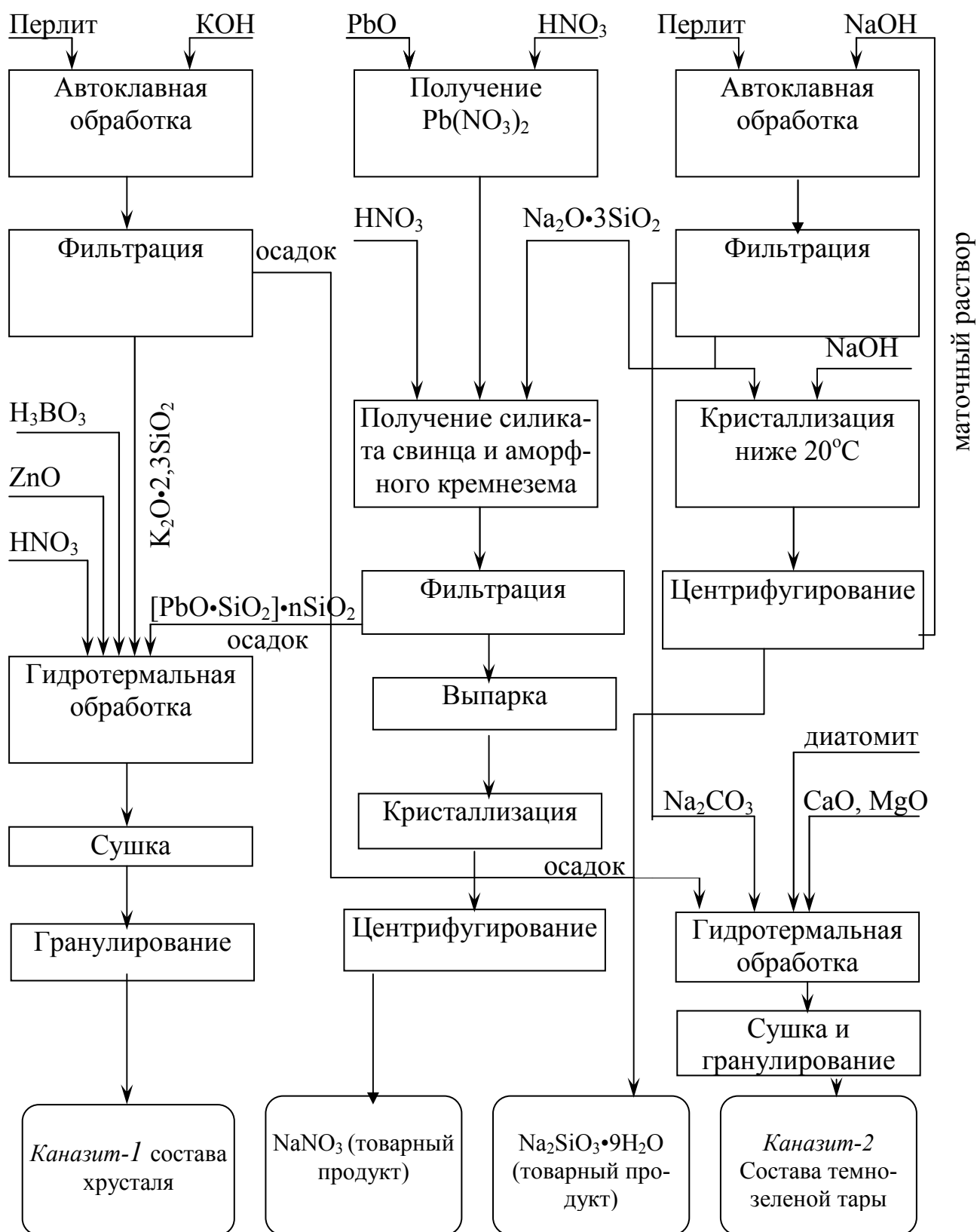


Рис. 1. Технологическая схема получения каназита-1 для производства хрусталя и каназит-2 состава темно-зеленой тары

Калиевое жидкое стекло поступает на синтез каназита, а натриевое жидкое стекло

подвергают взаимодействию с азотнокислым свинцом в присутствии азотной кислоты для получения высокомолекулярного силиката свинца по следующей реакции:



Соль азотнокислого свинца в воде растворяется хорошо (при 100⁰С в 100 г воды растворяется 127,3 г) и в процессе взаимодействия растворов азотнокислого свинца с натриевым жидким стеклом, выпадает силикат свинца с высоким силикатным модулем.

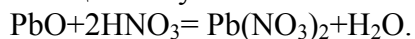
В этом случае повышение силикатного модуля путем карбонизации натриевого жидкого стекла углекислым газом, или применением азотной кислоты для нейтрализации щелочи исключается, так как добавкой полученного высокомолекулярного силиката от 2,3 доводят до 4, т.е. до модуля заданного состава. Введение оксида свинца в *каназит* в виде силиката свинца, обеспечивает химическую однородность *каназита*, значительно снижает улетучивание оксида свинца при варке хрустала и упрощает технологию приготовления *каназита-1* состава калиево-свинцового хрустала.

Однако выпуск азотнокислого свинца в стране ограничен. Его приходится приготавливать на месте потребления на основе азотной кислоты и оксида свинца (PbO).

Исследованием установлен оптимальный режим получения азотнокислого свинца:

Тонина помола PbO – 0,25 мм (100%); температура реакции 70⁰С; концентрация азотной кислоты 15-25%; время обработки 5-10 мин.

Реакция получения азотнокислого свинца приведена ниже:



Итак, калиевое жидкое стекло, высокомолекулярный силикат свинца, а также оксид цинка, борная кислота в количествах, рассчитанных по заданному составу стекла, поступают на синтез *каназита*.

Каназит для производства хрустала с содержанием оксида свинца PbO=24% синтезируется в бак-мешалке при температуре 90-100⁰С и непрерывном перемешивании в течение 30-40 минут из названных выше чистых каназитообразующих компонентов.

Пульпу, полученную после гидротермального синтеза, подвергают сушке в распылительных сушилках при температуре 200-250⁰С, после чего *каназит* с влажностью 32-35% направляется в шнековый гранулятор для гранулирования.

Щелочные алюмосиликаты ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полученные после первой стадии гидротермальной щелочной обработки перлита, отправляются на синтез *каназита-2* для производства темно-зеленой тары.

Химические процессы, протекающие при гидротермальном синтезе *каназита* состава хрустала и темно-зеленой тары, приведены на рис. 2.

Синтез каназита состава листового стекла

Тонкомолотую кремнеземсодержащую породу (диатомит) обрабатывают в непрерывно действующих автоклавах раствором едкого натра с концентрацией 100-200 г/л при соотношении Na₂O раствора к SiO₂ породы, равном 0,25 и температурах 150-200⁰С в течение 1-4 ч. Отфильтрованный раствор силиката натрия, в зависимости от вида породы и режима обработки, может иметь силикатный модуль от 1 до 3,8. Растворы силикатов (жидкие стекла) подвергаются глубокой очистке от вредных красящих примесей (в частности, от Fe₂O₃) по разработанному нами методу с применением магнитного поля. Осветленные растворы карбонизируются: $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{aq} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 + \text{aq}$.

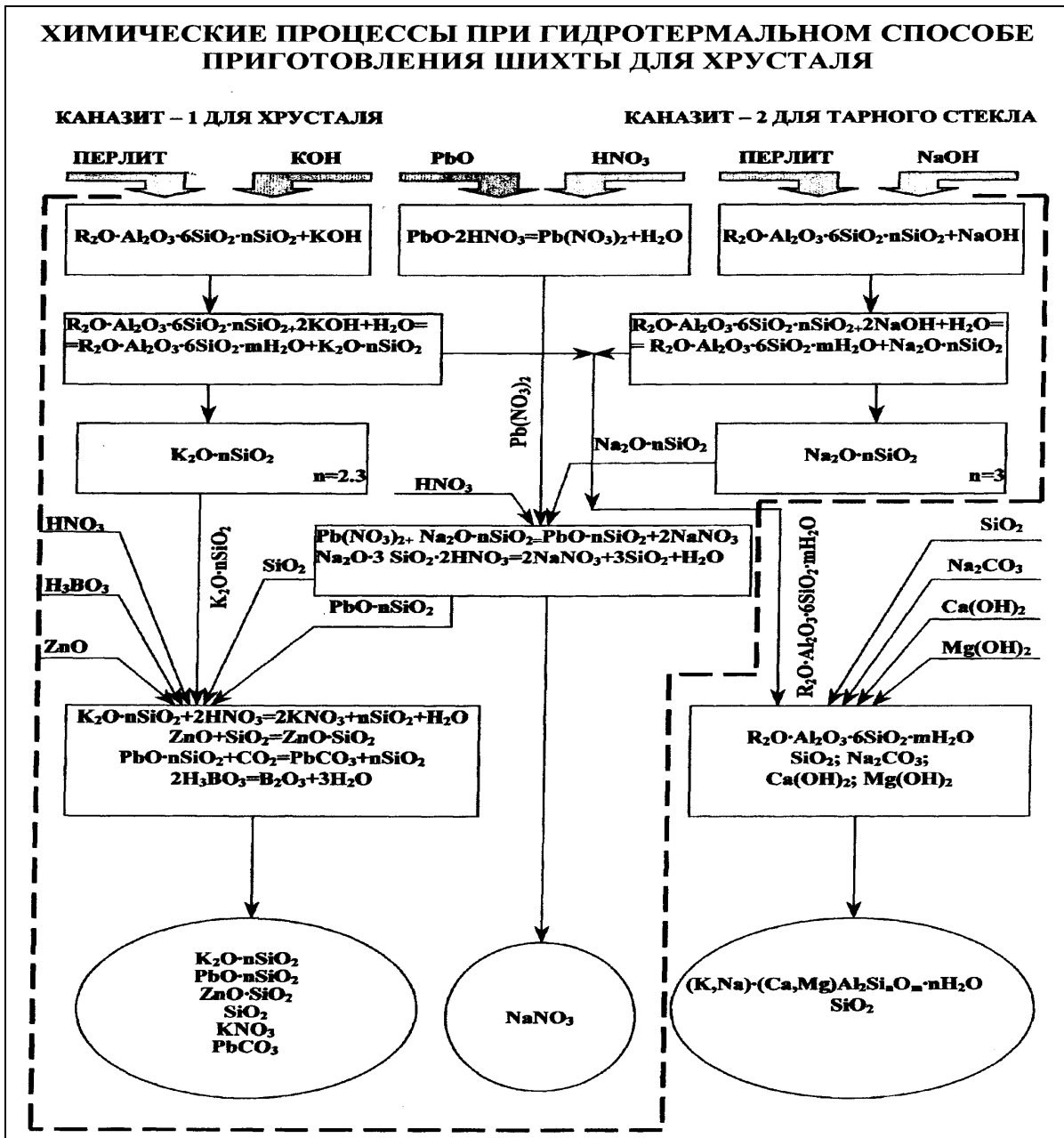


Рис. 2. Химические процессы при гидротермальном способе приготовления шихты для хрусталя и темно-зеленой тары

После карбонизации часть соды в виде раствора отделяют фильтрацией, а осадок ($Na_2CO_3 \cdot n SiO_2$) без сушки отправляют на приготовление *каназита-1* для производства листового стекла химического состава, в % по массе:

SiO_2 -72,0; Al_2O_3 - 1,5; Fe_2O_3 - 0,01; CaO - 9,5; MgO - 3,0 и Na_2O - 14,0.

Содовый раствор каустифицируют обожженным доломитом с регенерацией едкого натра:



Пульпу фильтруют. Раствор едкого натра после выпаривания возвращается в процесс, а осадок (осажденный $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) направляется для синтеза *каназита* состава листового стекла (рис. 3а и 3б).

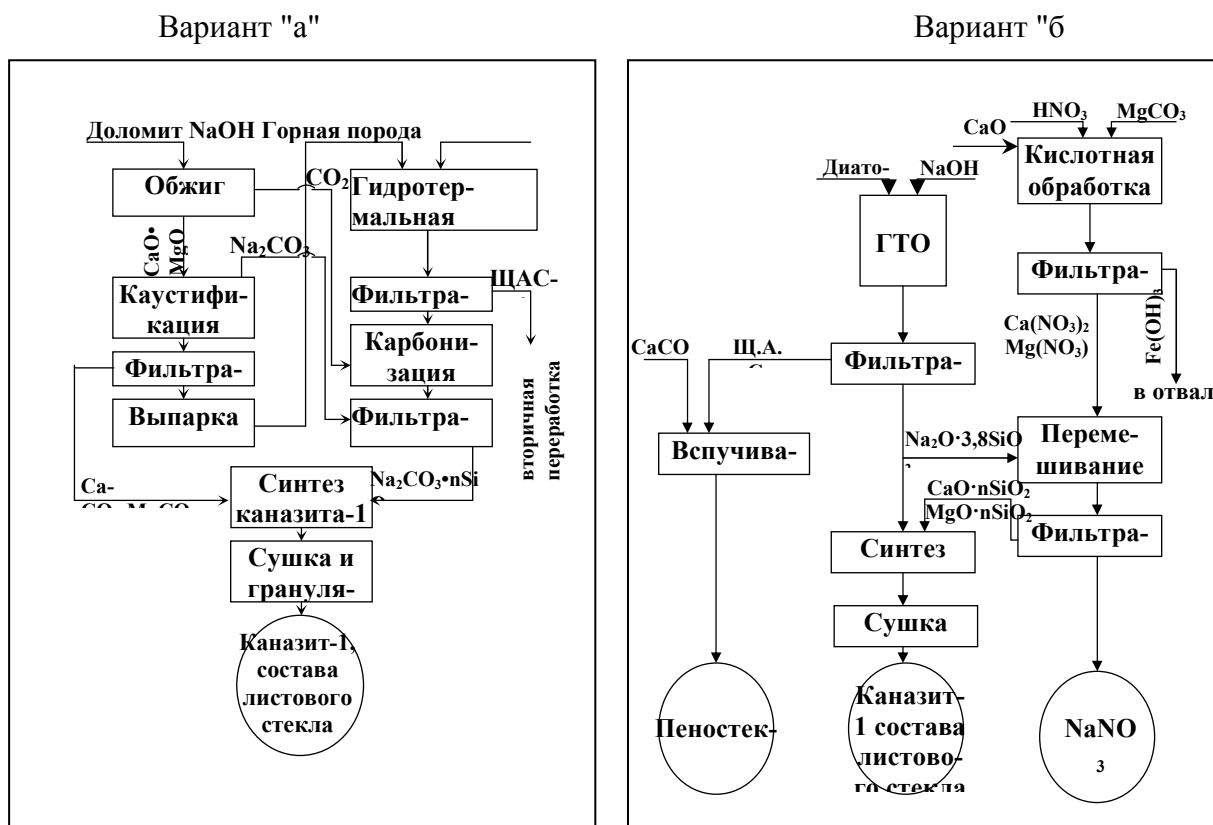
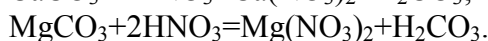
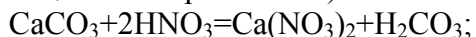


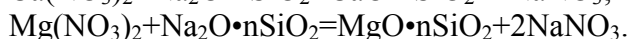
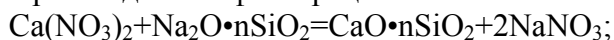
Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства каназита состава листового стекла (вариант "а" и вариант "б")

Исходя из заданного состава стекла в бак-мешалку при непрерывном перемешивании поступают осадки $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (влажные), и затем пульпу насосом подают в распылительную сушилку для сушки и грануляции.

Каназит-1 состава листового стекла можно получить и без обожженного доломита (рис. 3б). Вначале карбонат кальция и магния растворяют в 15-25%-ном растворе азотной кислоты (реакция экзотермическая):



Полученный раствор азотнокислого Ca и Mg подвергают глубокой очистке от красящих примесей путем добавки избытка CaO с доведением pH=7, при котором железо осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и отделяется фильтрацией. Из очищенных растворов жидкого стекла и азотнокислого кальция и магния путем их взаимодействия получают силикаты Ca и Mg, которые отделяют фильтрацией:



Затем по заданному химическому составу на основе натриевого жидкого стекла и высокомолекулярных силикатов кальция и магния синтезируют каназит состава листового стекла. Кремнеземистый модуль каназита можно повысить и добавкой кварцевого песка, желательно тонкомолотого и очищенного от красящих веществ.

Особенностью исследуемого каназита является то, что диоксид кремния находится в нем в аморфном состоянии и, таким образом, все существующие методики для исследования процесса стеклообразования не могут быть применены для исследования его провара. В связи с этим скорость отдельных стадий провара каназита сравнительно с обычной шихтой определялась по визуальной оценке состояния расплава через промежутки времени, отвечающие определенной температуре процесса.

Варки стекол проводились в лабораторной силитовой печи, позволяющей получать

температуру до 1400⁰С. Скорость подъема температуры составляла 300⁰С в час. Для варок использовали корундизовые тигли емкостью 100 мл. Весовое количество шихты во всех случаях было одно и то же и отвечало примерно 2/3 высоты тигля.

Тигли с *каназитом* и обычной шихтой ставили в печь одновременно и вынимали в момент достижения температуры: 355, 450, 600, 700, 750, 860, 885, 915, 1000, 1100, 1200, 1300, и 1400⁰С в случае обычной шихты и 335, 450, 600, 700, 750, 915, 1000, 1100 и 1150⁰С в случае *каназита*. Результаты сравнительных варок стекол состава хрусталя из обычной шихты и негранулированного *каназита* приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты сравнительных лабораторных варок хрусталя из обычной шихты и каназита

Температура, (⁰ С)	Экспозиция, мин	Степень провара	
		Обычная шихта	<i>Каназит</i> (негранулированный)
450	-	Спек рыхлый непрочный. Видны отдельные зерна непрореагировавших компонентов	Сильное вспенивание. Шихта увеличилась в объеме в два раза
700	-	Непрочный спек, шихта легко рассыпается	Плотный спек, начало остекловывания. Значительная усадка
915	-	Плотный спек. Начало остекловывания	Проваренное стекло с наличием большого количества пузырей
1100	-	Неосветленное стекло с частицами непровара	Стекло сваренное, но не полностью осветленное
1150	-	Неосветленное стекло с частицами непровара	Стекло сваренное. Пузыри отсутствуют. Имеется мошка
1150	60	Неосветленное стекло с частицами непровара	Полностью осветленное стекло
1200	-	Основная масса – стекло. Единичные частицы непровара	
1300	-	Значительное уменьшение частиц непровара	
1400	-	Проваренное стекло с наличием большого количества мошки.	
1400	60	Полностью осветленное стекло.	

Образцы, полученные при разных температурах, в дальнейшем измельчались в агатовой ступке до прохождения через сито 10.000 отв/см² и исследовались методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α излучении.

Таким образом, из сравнения рентгенограмм *каназита* и обычной шихты можно заключить, что *каназит*, начиная с температуры 750⁰С, уже практически не содержит кристаллических фаз, в то время как в обычной шихте кристаллические фазы присутствуют до 1200⁰С.

Проведенные лабораторные варки стекол на основе *каназита* показали, что при 750⁰С и

выдержке 5 ч можно получить полуосветленное стекло (рис. 4) с показателем преломления $n_d=1,541$.

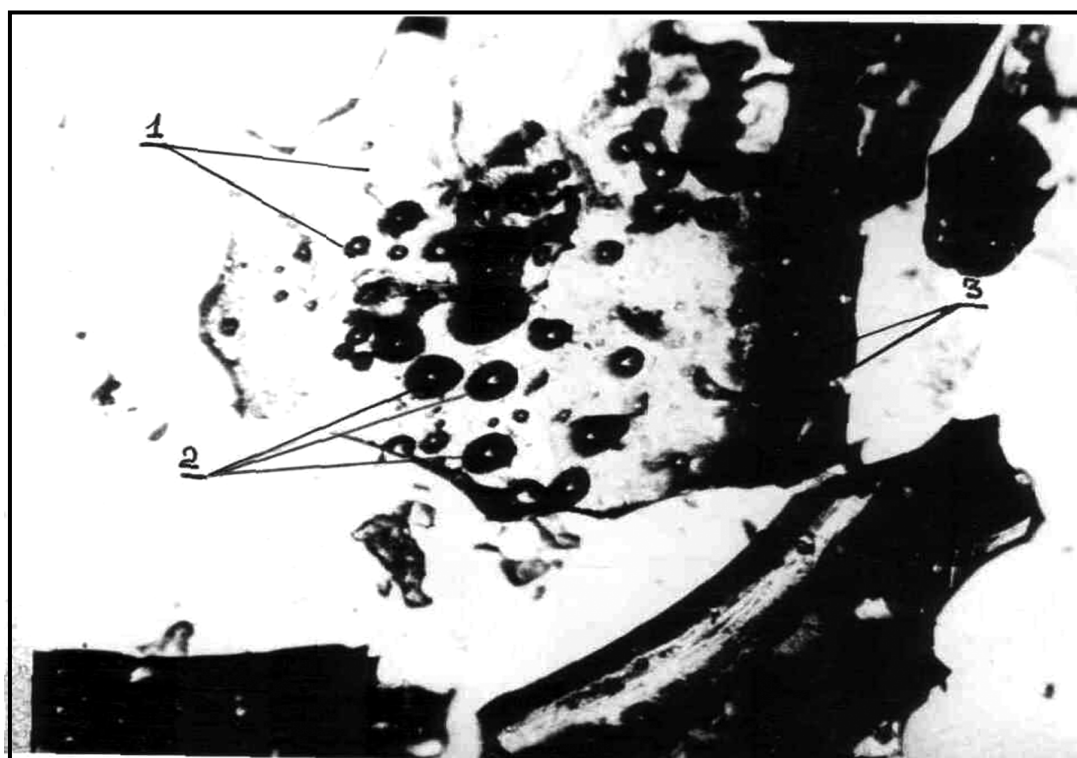


Рис. 4. Микрофотография стекла, полученного из каназита при температуре 750°C
1 – области стекла с показателем преломления $n_d=1,541$;
2 – газовые пузыри;
3 – неосветленное стекло.

Изложенное дает основание утверждать, что новому типу стекольного сырья – каназиту – присуща повышенная реакционная способность, обусловленная тонкодисперсным состоянием компонентов, а также тем, что главные составляющие каназита представлены в виде аморфных гидратированных силикатов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что этап силикатообразования практически полностью пройден в процессе приготовления каназита, что, по-видимому, позволит существенно интенсифицировать процесс варки стекла на его основе.

Оптимальные параметры процесса варки каназита в промышленных печах на Гусевском хрустальном заводе, Ленинградском заводе художественного стекла, Арзнинском хрустальном заводе (Республика Армения), Киевском заводе художественного стекла (Республика Украина), Московском опытном стекольном заводе при Государственном институте стекла (1970-1986 гг.) были отработаны в результате большого числа экспериментальных варок.

В частности, в промышленных условиях на основе опытных варок в горшковой печи МОСЗ ГИС был найден принципиальный путь оптимизации варки каназита. С целью ликвидации сильного вспенивания расплава за счет большого количества газообразных продуктов ($40\text{-}50\%$ H_2O , CO_2 , NO_2 и т.д.) и ускорения процесса осветления стекломассы из каназита, было решено его загрузку производить непрерывно «тонким слоем».

Итак, в результате проведенных научных исследований решена крупная научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение, – замена дефицитного и канцерогенного кварцевого сырья на дешевые широко распространенные горные породы на базе разработанной новой эффективной и экологически чистой технологии их комплексной гидротермальной переработки.

На основании выполненных исследований получены следующие научные и практические результаты:

1. Впервые предложен и научно обоснован экологически чистый способ получения стекол «минуя жидкую фазу», т. е. получение стекол «снизу» на основе комплексной гидротермальной переработки аморфных горных пород.

2. Предлагается замена сырьевых материалов для производства стекла, имеющих кристаллическую структуру, аморфными сырьевыми материалами и продуктами их переработки. В частности, при производстве хрусталя обычным способом, такие сырьевые материалы, как кварцевый песок, свинцовый глет или свинцовый сурик, поташ, оксид цинка и другие, предлагается заменить аморфными кремнеземсодержащими горными породами, калиевым и натриевым жидкими стеклами, силикатом свинца и силикатом цинка, аморфным кремнеземом и др. Предлагается также замена сухого способа приготовления шихты на «мокрый способ», основанный на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов.

3. Впервые предлагается выгодная с экологической точки зрения замена основного ингредиента в стекловарении – кварцевого песка, являющегося канцерогенным материалом I группы, на новые виды сырья, имеющие аморфную структуру, а именно кремнеземсодержащие горные породы вулканического происхождения (пемзы, перлиты и обсидианы) и кремнеземсодержащие горные породы осадочного происхождения (диатомиты, опоки и трепела).

4. Впервые подготовлена карта «Запасы высококремнистых аморфных горных пород Российской Федерации» (М 1:25 000 000), которая вошла в Атлас «Природные ресурсы и окружающая среда в Российской Федерации» (Москва.: НИА-Природа, 2003).

5. Разработан новый энергосберегающий способ варки стекла на основе *каназита*, полученного гидротермальным способом на основе щелочной обработки аморфных горных пород, позволяющий снизить температуру варки стекла на 200-250⁰С по сравнению с обычной шихтой. Выполненный ориентировочный сравнительный тепловой баланс стеклообразования на 1 кг стекломассы, показывает экономию тепла на каназитовом сырье, равную 2934,9 кДж – 2269,2 кДж = 665,7 кДж на 1 кг стекломассы.

Литература:

1. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977. – 240 с.

2. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение – М.: "НИА-Природа". 2002. - 266 с.