

Н. Н. Ермоленко, Л. Ф. Смирнова

СИНТЕЗ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНА И СИЛЬВИНИТОВЫХ ОТХОДОВ СОЛИГОРСКОГО КАЛИЙНОГО КОМБИНАТА

В настоящее время стекольная промышленность СССР испытывает недостаток в щелочных компонентах. Щелочные окислы в стекло вводятся, как правило, при помощи соды и сульфата.

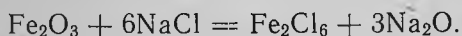
Рядом исследований показано, что щелочные окислы можно вводить в стекло при помощи различных видов горных пород, продуктов попутной добычи и отходов промышленности, в состав которых наряду со щелочами входят также в значительном количестве окислы кремния и алюминия. Наиболее благоприятным материалом для этой цели является нефелиновый концентрат. Однако введение его в известные промышленные стекла ограничивается малым содержанием в них окислов алюминия. В связи с этим и у нас и за рубежом ведутся исследования по синтезу промышленных высокоглиноземистых стекол.

Одним из отходов промышленности, который также с успехом может быть использован в стекольной, являются флотохвосты калийных комбинатов, состоящие из хлоридов натрия и калия.

Флотохвосты Солигорского калийного комбината, кроме NaCl , содержат 3,75—4,69% KCl и 0,41—0,46% нерастворимого остатка [1]. Годовой их выход составляет миллионы тонн.

Хлористый натрий в виде поваренной соли впервые начал вводиться в шихту в России [2]. В. В. Писарев [3] обращал внимание на то, что поваренная соль способствует плавлению стекломассы. Очень вероятно, писал Д. И. Менделеев, что поваренная соль служит для удаления части окиси железа из шихты. Хлор поваренной соли соединяется с железом и дает летучее соединение, а кислород, оставшийся от окиси железа, соединяется с натрием поваренной соли и дает окись натрия, входящую в состав стекла [4]. Это взаимодействие:

хлористого натрия с окисью железа С. П. Петухов [5] записал следующим образом:



Последующие исследования показали, что введение в стекло хлористого натрия [6—12], как и других хлоридов [13, 14], благоприятно сказывается на ускорении варки стекла.

Л. А. Жукина и Ю. В. Разумов [15] исследовали влияние замены окиси натрия от 0 до 10% старобинским сильвинитом (вес. %: NaCl 80,8, KCl 9,5, MgCl₂ 0,63, CaCl₂ 2,45, CaSO₄ 0,35, нерастворимого остатка 5,23) на технологические свойства ряда промышленных стекол. С учетом данных о летучести NaCl в стекольных шихтах [16] количество сильвинита увеличивалось на 60%.

Показано, что введение малых количеств сильвинита (1—3%) способствует улутучиванию окислов железа. Около 20% NaCl + KCl переходит в стекло в окисной форме, около 40% — в виде хлоридов и около 40% улутучивается. Сильвинит способствует ускорению процессов силикато- и стеклообразования.

Настоящее исследование посвящено синтезу стекол на основе нефелинового концентрата и отходов Солигорского калийного комбината без дополнительного введения в них щелочных окислов.

Изучалась система нефелин — хвосты — песок (Н — X — П) с добавками окислов магния (1,3%) и кальция (8,7%), которые вводились в шихту при помощи доломита и мела. Изученная область системы определяется количеством нефелинового концентрата 40—90%, хвостов 0—15% и песка 0—50%. Опытные составы стекол, таким образом, находились в системе SiO₂—Al₂O₃—MgO—CaO—Na₂O—K₂O—RCl в сечении с постоянным содержанием MgO и CaO. Количество окислов магния и кальция было взято на основе опыта изучения системы SiO₂—Al₂O₃—MgO—CaO—Na₂O [17]. Химические составы компонентов шихты показаны в табл. 1. Состав опытных стекол характеризуется следующим содержанием компонентов (вес. %): SiO₂ 35—67, Al₂O₃ 12—26, Fe₂O₃ 1—3, MgO 1,94—20, CaO 9,6—10,6, Na₂O 5—12, K₂O 2—6, RCl 0—15.

Варка стекол велась в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл при температуре 1450°. Все опытные стекла в указанных условиях сваривались. Все они были зелеными или черными в проходящем и черными в отраженном свете.

Табл. 1. Химический состав шихты, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	Сум- ма
Нефелино- вый кон- центрат	43,5	29,5	3,5	0,2	2,5	13,5	6,5	—	99,20
Песок	98,48	0,45	0,05	0,28	0,53	—	—	0,27	100,06
Доломит	3,48	0,41	—	20,38	30,24	—	—	45,3	99,81
Мел	2,6	0,21	—	—	54,08	—	—	42,84	99,93

Изучались следующие свойства стекол: кристаллизационная способность, температура размягчения, химическая устойчивость.

Кристаллизационная способность изучалась в интервале температур 700—1200° градиентным методом. При изучении кристаллизационной способности фиксировалась температура нулевого мениска стекол, характеризующая их выработочную вязкость. Температура размягчения определялась по началу погружения острия стержня в стекло при нагревании. Химическая устойчивость оценивалась по потерям веса фракции порошка с размерами зерен 0,25—0,5 мм, выраженным в процентах к первоначальной навеске, после выдерживания 2 г порошка в течение 1 ч в кипящей воде, 2 N NaOH и 20,24% HCl.

Результаты изучения свойств стекол показаны на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, стекла в области изученной части системы с содержанием сильвинитовых хвостов 0—15, песка 15—50 и нефелинового концентрата 40—80% устойчивы против кристаллизации. Стекла с меньшим содержанием песка и большим содержанием нефелинового концентрата показали поверхностную кристаллизацию в виде пленки и корки, а стекла, составы которых находятся на линии нефелин — хвосты, закристаллизовались полностью.

Температура нулевого мениска опытных стекол в зависимости от состава была в пределах 1100—1200°. Температура начала размягчения стекол находится в пределах 640—720° и зависит от их состава.

Опытные стекла по-разному взаимодействуют с химическими реагентами. Все они мало растворяются в воде и 2 N NaOH. Рис. 2 показывает, что в изученной части системы имеется обширная область стекол, устойчивых против действия воды и щелочи. Потери веса после испытания в этих реагентах составляют менее 1%. Стекла изученной области неустойчивы к действию 22,24% HCl. Потери веса после испы-

таний в кислоте колеблются от 2,5 до 73%. Кислотоустойчивость стекол повышается по мере увеличения в их составе кремнезема (рис. 2).

Стекла, устойчивые против кристаллизации, варились с добавкой окислов марганца. Для этой цели использовался пиролюзит. Опыты показали, что добавка к опытным стеклам окиси марганца в количестве 1 г на 100 г стекла приводит к

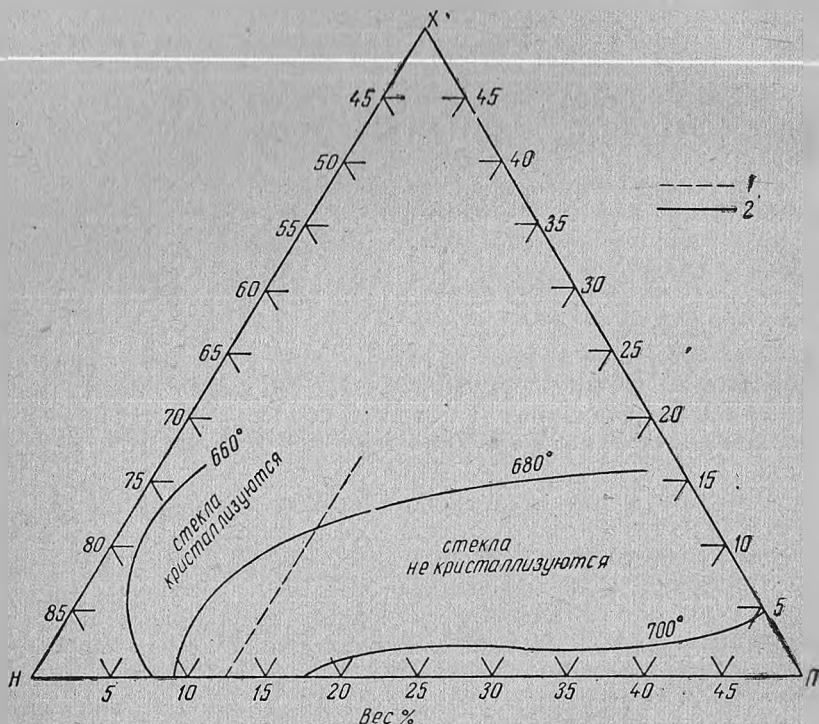


Рис. 1. Граница области стекол, устойчивых против кристаллизации (1), и изотермы температуры начала размягчения (2) стекол системы Н—Х—П.

ускорению их варки и снижению температуры нулевого мениска на 25—75°.

Таким образом, окись марганца можно рекомендовать для введения в такого типа стекла с целью снижения их вязкости и температуры выработки.

Изучение кристаллизационной способности показало, что большинство стекол проявило поверхностную кристаллизацию или опалесценцию при низких температурах (800—1075°),

часть стекол — в интервале 900—1125° и лишь отдельные были устойчивыми против кристаллизации.

Судя по физико-химическим и технологическим свойствам, ряд стекол изученной системы может найти применение для механизированного производства стеклянных облицовочных плиток и других видов изделий. Технология промышленного изготовления черных облицовочных плиток из высокожелези-

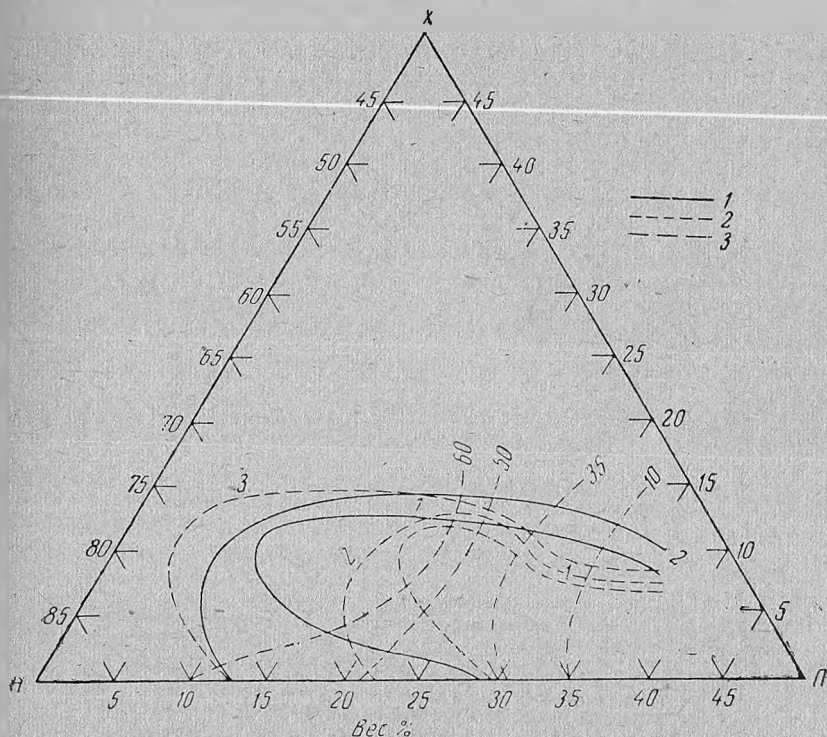


Рис. 2. Химическая устойчивость стекол системы Н—Х—П:
1 — в воде; 2 — в 2N NaOH; 3 — в 20,24% HCl.

стого стекла освоена. Ленинский стекольный завод (Москва) вырабатывает на прессе-автомате черные плитки [18] из стекла состава (вес. %): SiO_2 67,01, Fe_2O_3 10, $\text{MgO} + \text{CaO}$ 5,38, Na_2O 15,65, разработанного в Институте стекла [19]. Окислы железа в это стекло вводятся при помощи пиритных огарков Шелковского химкомбината такого состава (вес. %): SiO_2 15,09, Al_2O_3 1, Fe_2O_3 81, п.п.п. 2,9.

Нами были проделаны опыты по получению из двух составов стекла с содержанием нефелинового концентрата в

шихте 55 и 62,5% глазурованных белых и цветных стеклянных плиток в полупромышленных и промышленных условиях. Варка стекол и изготовление плиток осуществлялись в условиях Проблемной лаборатории стекла Белорусского политехнического института. Нанесение глазури и обжиг плиток проводили на промышленной установке Минского комбината строительных материалов по технологии изготовления керамических глазурованных плиток [20]. Единственным отличием от существующей технологии является то, что стеклянные плитки не проходили утильного обжига. В результате была получена серия разноцветных глазурованных плиток с широкой гаммой цветов.

Выполненное исследование свидетельствует о возможности производства стеклянных облицовочных плиток на основе нефелинового концентрата, отходов Солигорского калийного комбината и других недефицитных материалов без использования таких компонентов, как сода и сульфат натрия.

Литература

1. М. М. Павлюченко и др. «Промышленность Белоруссии», 1966, № 11, стр. 31—32.
2. М. А. Безбородов. Очерки по истории русского стеклоделия. М., 1952.
3. В. В. Писарев. Производство богемского и белого стекла в России, ч. 2. Спб., 1856.
4. Д. И. Менделеев. Стеклянное производство. Соч., т. 17. М., 1952.
5. С. П. Петухов. Стеклоделие. Спб., 1898, стр. 19.
6. S. Lindroth. J. Amer. Ceram. Soc., 1949, Vol. 2, № 6, p. 198—201.
7. А. Г. Рена, Е. П. Данильченко. ЖПХ, 1952, т. 25, № 7.
8. М. А. Безбородов, А. М. Шумилин. Изв. АН БССР, 1954, № 2.
9. А. М. Шумилин. Исследование роли хлористого натрия как добавки и ускорителя варки высокоглиноземистых и содоизвестковых стекол. Минск, 1957.
10. В. П. Смирнов. «Стекло и керамика», 1958, № 7, стр. 40—41.
11. М. А. Безбородов. «Стекло и керамика», 1959, № 10, стр. 7—9.
12. Г. В. Гаврилова. «Стекло и керамика», 1960, № 2, стр. 40.
13. Л. Я. Мазелев. Сб. науч. работ БПИ, вып. 3. Минск, 1952, стр. 241—254.
14. Л. Я. Мазелев. «Стекло и керамика», 1952, № 5.
15. Л. А. Жунина, Ю. В. Разумов. В сб.: Синтез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, стр. 76—88.
16. О. К. Ботвинкин, Т. Е. Голба. «Керамика и стекло», 1933, № 1.
17. Н. И. Ермоленко, А. К. Калечиц, Г. Г. Скрипко. В сб.: Новое в производстве сортовой посуды и тарного стекла. М., 1968, стр. 8—14.
18. М. А. Царицын, М. К. Долгов. «Стекло и керамика», 1965, № 6, стр. 29—31.
19. М. А. Царицын, А. И. Прошкина. «Стекло и керамика», 1958, № 10, стр. 36—39.
20. А. Р. Петухович. «Промышленность Белоруссии», 1964, № 2 стр. 41—42.