

М. Г. Манвелян, К. А. Костанян и А. А. Маргарян

Исследование ереванита как материала для стекловарения

Поведение ереванита при нагревании

Одним из продуктов, который будет производиться на Разданском горно-химическом комбинате, является ереванит. Последний представляет собой гомогенную смесь аморфного кремнезема и соды, получаемую карбонизацией раствора метасиликата натрия. В настоящее время предполагается выпуск двух видов ереванитов: ереванита-10 и ереванита-25, в которых содержание соды составляет соответственно 10 и 25%. Рассматривая ереванит как материал для варки стекла, необходимо отметить два обстоятельства—аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой, которые имеют исключительное значение для ускорения процессов силикатообразования и стеклообразования при варке стекла.

Реакции, протекающие между кремнеземом и содой в ереваните в твердом состоянии, благодаря их дисперсности и аморфности кремнезема происходят более интенсивно, что приводит к снижению температуры начала реакции. Исследование ереванита как материала для стекловарения диктуется не только отсутствием каких-либо литературных источников в этой области, но и практической необходимостью. С пуском Разданского комбината многие предприятия стекольной промышленности Армении целиком перейдут на использование ереванита.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию ереванита при его нагревании в сравнении с данными по исследованию смеси кварцевого песка и соды.

Такое сравнительное исследование проведено методами термического и петрографического анализов, непрерывного определения потерь в весе и изучением в градиентной печи. Последний метод дает возможность определить зависимость температурной границы стеклообразной фазы от состава смеси. Реакция между кристаллическим кварцем и содой изучалась многими исследователями.

По данным Безбородова и Тыкачинского [1], начало реакции между кристаллическим SiO_2 и Na_2CO_3 относится к температуре 380°C , при $680\text{--}700^\circ$ реакция происходит с заметной скоростью, при $790\text{--}900^\circ$ реакция протекает энергичнее, а при 920° и выше выделение CO_2 прекращается. Репа и Данильченко [2] первичным продуктом при реакции между песком и содой считают образование моносиликата:

натрия, и таким образом, стеклообразование начинается лишь после появления бисиликата натрия, в котором растворяется избыток песка.

Первоначальное исследование активности ереванита по сравнению со смесью кварцевого песка и соды при высоких температурах проводилось в градиентной печи. Опыты проводились в следующем порядке: в градиентную печь с двух сторон ставились лодочки, наполненные одна ереванитом; другая — соответствующей смесью песка и соды. Максимальная температура в центре печи составляла 1150° , по длине лодочки в 25 см происходил перепад температуры до 500° . Лодочки в печи держались в течение одного-пяти часов, после чего быстро снимались и охлаждались в воздухе для фиксации границ стеклообразной фазы.

На рисунке 1 приведены результаты исследования ереванита-2 и соответствующей смеси песка и соды в градиентной печи. Как видно из рисунка, температурная граница стеклообразования в ереваните-25 на $140 \pm 10^\circ$ ниже, чем соответствующей смеси песка и соды, что свидетельствует о более интенсивном протекании процессов силикатообразования и стеклообразования в ереваните. Для определения зависимости температурной границы стеклообразования от состава ереванита (от соотношения $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$) нами специально были изготовлены ереваниты различными соотношениями аморфного кремнезема и соды. Одновременно готовились соответствующие смеси песка и соды для сравнительного изучения. На рисунке 2 приведена зависимость температуры стеклообразования от составов ереванитов и смеси кварцевого песка и соды.

Эти кривые составлены на основании графиков рисунка 1, снятых для различных составов ереванитов и смеси кварцевого песка и соды. Время выдержки в градиентной печи, как и в предыдущем случае, составляло 1 час. Каждая кривая является температурной границей стеклообразования, выше которой данная смесь находится в стеклообразном состоянии без присутствия твердой фазы. Как видно из приведенного рисунка, стеклообразная фаза при одночасовой выдержке в ереваните образуется при t на $100-200^\circ$ ниже, чем в соответствующей смеси песка и соды. Кроме того, в обеих кривых имеется место минимума температурной границы, лежащей в области составов с содержанием Na_2O примерно 33%, что соответствует соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Как известно из диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, наименьшая температура ликвидуса соответствует температуре 793° при содержании около 74% Na_2O . Полученная температурная граница стеклообразования (рис. 2) в общем согласуется с диаграммой равновесия $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с той лишь разницей, что минимум границ стеклообразования смещен в сторону малого содержания окис

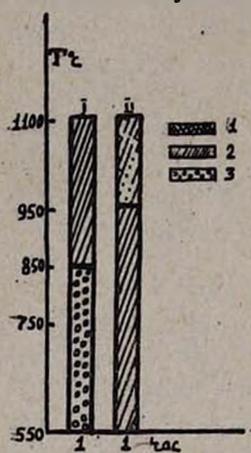


Рис. 1. 1 — стекло;
2 — спек; 3 — шихта.

натрия. Возможно, это обстоятельство связано с высокой реакционной способностью смесей, лежащих в области составов соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Отмеченный некоторый сдвиг минимума границы стеклообразования, полученный нами, можно объяснить влиянием образовавшейся жидкой фазы, которая благодаря своей подвижности изменяет температурное распределение в лодочке.

Выделение CO_2 из ереванита (рис. 3) начинается при сравнительно низких температурах (300—350°). Наиболее энергичный ход реакций между аморфным кремнеземом и содой наблюдается при 400—700°. При тех же условиях в смеси кристаллического SiO_2 и соды (рис. 4) бурный эффект реакции фиксируется лишь при 800—900°. Этот факт также подтверждает

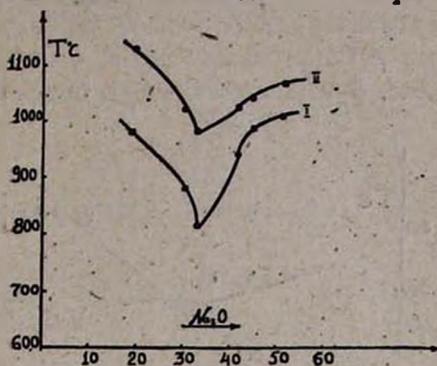


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава ереванита (I) и смеси кварцевого песка и соды (II).

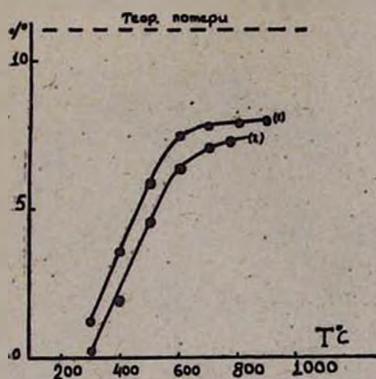


Рис. 3. Кривая потеря веса ереванита при нагревании.

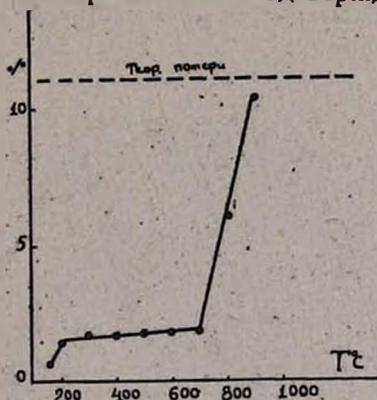


Рис. 4. Кривая потеря веса смеси кварцевого песка и соды при нагревании.

высокую активность аморфного SiO_2 в ереваните по сравнению с кристаллическим кремнеземом в смеси кварцевого песка и соды. На термограмме смеси кварцевого песка и соды (рис. 5) имеет место эндотермический эффект плавления соды [3].

В отличие от предыдущего случая на термограмме ереванита-25 (рис. 6) не наблюдается эффекта плавления соды, следовательно весь Na_2CO_3 реагирует с аморфным кремнеземом в твердой фазе с образованием силикатов, которые в дальнейшем, с повышением температуры, плавятся с образованием стеклообразной фазы. Активное протекание твердофазных реакций между аморфным кремнеземом и содой в ереваните по сравнению с соответствующей смесью песка и соды подтверждается и петрографическими исследованиями продуктов нагре-

вания этих смесей. При одинаковых условиях в ереваните-10 (рис. 7), нагретом до 800° , наблюдаются мелкие отдельные островки аморфного кремнезема, а остальная часть представляет аморфное стекло—результат реакции между содой и аморфным кремнеземом. На микроснимке (рис. 8) соответствующей смеси кварцевого песка и соды наблюдаются

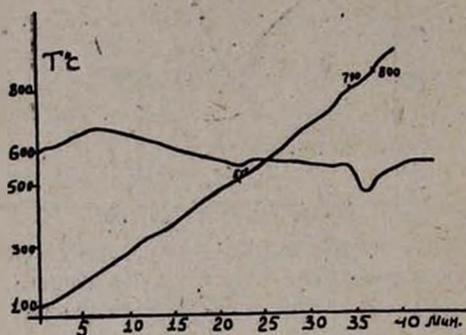


Рис. 5. Термограмма смеси кварцевого песка и соды.

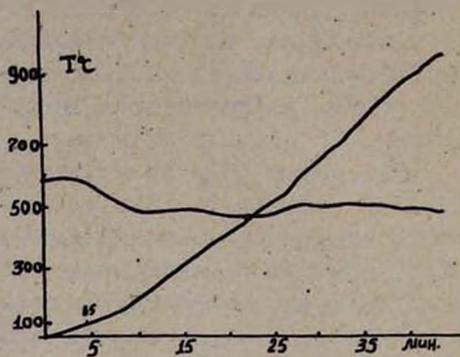


Рис. 6. Термограмма ереванита-25.

зерна кварца, в количественном отношении преобладающие над силикатом.

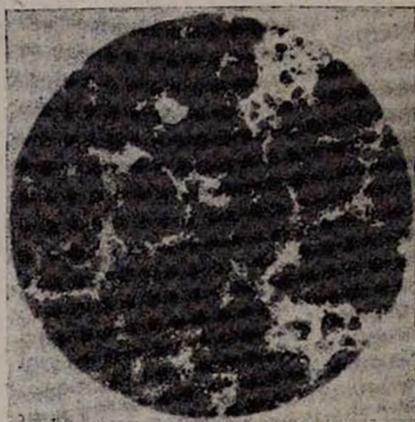


Рис. 7. Микрофотография ереванита, нагретого до 800° .

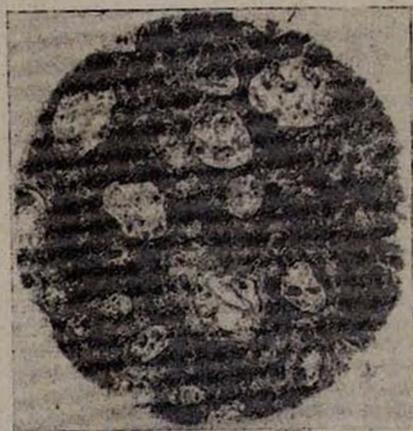


Рис. 8. Микрофотография смеси кварцевого песка и соды, нагретой до 800° .

Таким образом, как показывает проведенное исследование, аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой в ереваните способствуют более быстрому достижению равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, чем в случае кристаллического кремнезема. Последнее обстоятельство имеет важное значение в технологии стекловарения для ускорения процесса варки стекол. Известно, что наиболее медленно протекающей стадией в процессе стеклообразования в силикатных системах является стадия растворения кварцевых зерен в стекле. Этот последний этап в случае ереванита отсутствует—обра-

зовавшийся силикат и аморфный кремнезем, взаимно растворяясь, образуют эвтектические смеси.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 23 I 1963

Մ. Գ. Մանվելյան, Կ. Ս. Կոստանյան և Ս. Ս. Մարգարյան

ԵՐԵՎԱՆԻՏԻ՝ ՈՐՊԵՍ ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՄԱՆ ՆՅՈՒԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Երևանիտը ստացվում է նեֆելինային սիենիտների Մանվելյանի եղանակով կոմպլեքսային մշակման ժամանակ և իրենից ներկայացնում է ամորֆ սիլիկահողի և սոդայի խառնուրդ:

Ներկա ուսումնասիրությունը նվիրված է երևանիտի տաքացման ժամանակ տեղի ունեցող փոփոխություններին, որը կատարված է տաքացման ժամանակ կշռի փոփոխություններին, թերմոգրամային և պետրոգրաֆիական եղանակներով: Տաքացման ժամանակ երևանիտի փոփոխությունը ուսումնասիրված է նաև գրադիենտային վառարանում: Այդ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ երևանիտը ավելի ռեակցիոն ընդունակ է, քան կվարցային ավազ + սոդա սովորական խառնուրդը: Այդ ակտիվության շնորհիվ երևանիտում սոդայի և կավահողի միջև տեղի ունեցող ռեակցիան ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում՝ կարծր ֆազում: Գրադիենտային վառարանում կատարված փորձերի շնորհիվ հնարավորություն է ստեղծվում ապակու առաջացման ջերմաստիճանային սահմանային կտրը արտահայտել կախված երևանիտի բաղադրությունից, որը համընկնում է $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի վիճակի դիագրամի լիկվիդուսի գծի հետ: Տաքացման ժամանակ կշռի փոփոխությունների, թերմոգրամային և պետրոգրաֆիական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ սոդայի և ամորֆ սիլիկահողի միջև ռեակցիան երևանիտում տեղի է ունենում հիմնականում կարծր ֆազում, մինչդեռ կվարցային ավազ + սոդա խառնուրդում կարծրաֆազ ռեակցիայի դերը չնչին է: Վերջին դեպքում ռեակցիան ընթանում է հիմնականում սոդայի հալումից հետո:

Երևանիտի բարձր ռեակցիոն ընդունակությունը կարևոր նշանակություն ունի ապակու եփման պրոցեսը ինտենսիֆիկացնելու համար, որը կարող է հասցնել ապակու վառարանների արտադրողականության բարձրացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Тыкачинский, Сб. научных работ по стеклу. Промстройиздат, Москва, 1950, 45.
2. А. Е. Репа, Е. Д. Данильченко, ЖПХ 25, 115 (1958).
3. Л. А. Жунина, Сб. научных трудов Белорусского политех. ин-та. 88, 3 (1960).