

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**О ПРОБЛЕМАХ РАЗВИТИЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
В РЕСПУБЛИКЕ АРМЕНИЯ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

**МЕЛКОНЯН Р. Г. – д.т.н., профессор МГТУ, иностранный член НАН РА,
академик РАЕН, вице-президент НП «РСН-СТЕКЛО»**

Запланированное развитие многих отраслей промышленности и строительства в Республике Армения требует значительного ускорения темпов роста стекольного производства, увеличения объемов выпуска продукции, расширения номенклатуры и повышения качества стекла, создания новых высокоэффективных видов стеклоизделий.

На территории Республики Армения до распада Советского Союза действовали следующие стекольные заводы:

1. Арзнинский стеклотарный завод (темно-зеленая бутылка),
2. Арзнинский хрустальный завод (хрустальные изделия),
3. Ереванский электроламповый завод (лампы накаливания и стеклодрот),
4. Гагаринский завод светотехнического стекла (изделия светотехнического стекла),
5. Севанский завод "Электростеклоизоляция" (стеклоизоляторы),
6. Октемберянский стеклотарный завод (банки, бутылки),
7. Ленинанский стекольный завод (узорчатое прокатное стекло),
8. Артикский завод "Стекломаш" по изготовлению стекольных форм – комплектов.

Все существующие стекольные заводы до 1990 г. работали на привозном из России кварцевом песке.

В настоящее время из-за отсутствия железнодорожных путей между Арменией и Россией фактически все стекольное производство республики заморожено. Данную проблему в республике решают закупкой из-за рубежа готовых стеклоизделий (листовое, полированное, увиолевое, стеклопакеты, стеклоблоки, стеклотару и т.д.) за большие деньги. При обычной организации процессов приготовления шихты и варки стекла организация его производства связана с рядом трудностей и, в первую очередь, с отсутствием обогащенных кварцевых песков в самой республике.

Основным материалом для ввода в стекло SiO_2 является кварцевый песок. Качество песков оценивают по их химическому и зерновому составу. Главное требование к пескам – максимальное содержание SiO_2 и минимальное содержание окрашивающих примесей (оксиды

железа, титана, хрома и др.). Содержание оксидов железа в производстве различных видов обесцвеченной и полубелой стеклянной тары составляет 0,05-0,3%, а в производстве свинцового хрусталя – не более 0,01-0,02%.

Как известно, главной составной частью большинства промышленных стекол является кремнезем, его содержание колеблется от 55 до 75%. В последнее время экологичность процессов стекловарения вызывает большое опасение специалистов именно в связи с использованием в стекольной и керамической промышленности кристаллического кварца.

В 1999 г. Международное агентство по изучению рака (МАИР) включило кристаллический кремнезем в группу канцерогенных веществ. После того, как в США диоксид кремния, используемый в силикатной промышленности, был квалифицирован как канцероген 1-ой группы, многие государственные организации пересматривают действующие до сих пор нормативы по отношению к действию на человека веществ, содержащих кристаллический кремнезем.

Итак, проблема замены кварцевых песков новыми видами кремнеземсодержащих аморфных горных пород в стекольной промышленности становится очень актуальной. Армения располагает практически неисчерпаемыми запасами высококачественных перлитов Арагац-кого месторождения, а также большими запасами диатомитов.

Перлиты – это вулканическая горная порода, которая в связи со специфическими условиями охлаждения лавы застыла в стеклообразном состоянии. Она является комплексным сырьем для стекольной промышленности – содержит 73% двуоксида кремния, примерно 8 % щелочных оксидов (4% оксида натрия и 4% оксида калия), 14% оксида алюминия. Положительным фактором является её структурная особенность – аморфность.

Используя положительные структурные особенности аморфных горных пород (перлитов, пемз, диатомитов, трепелов и опок), в Ереванском институте НПО "Камень и силикаты" был разработан новый гидротермальный способ переработки горных пород на комплексное стекольное сырьё "каназит" различных химических составов и на ряд силикатных продуктов, в т.ч. материалов строительного назначения (автор способа – заслуженный изобретатель РА, к.т.н. Мелконян Г.С.). По разработанной технологии получено было 25 новых силикатных продуктов, в т.ч. десять различных составов каназита, натриевое и калиевое жидкие стекла, метасиликаты натрия, кальция и магния, четыре типа цеолитов, аморфный кремнезем, наполнители для производства бумаги, стекловолокно, супертонкая стекловата, фильтрующие порошки, глинозем, декоративно-облицовочные строительные материалы (пеноматериалы, пенотуф и др.). Сущность гидротермального способа переработки перлита заключается в обработке измельченной горной породы раствором щелочи при 100-150°C. При первой стадии переработки получается жидкое стекло и щелочные алюмосиликаты.

В задачу исследований входило внесение коренных изменений в существующий способ приготовления стекольной шихты. Сущность способа в основном заключается в переходе от сухого способа перемешивания компонентов шихты к перемешиванию их растворов или суспензий с последующим нагревом полученных смесей с целью создания условий силикатообразования и структурных превращений новообразования.

Комплексная стекольная шихта, приготовленная гидротермальным синтезом, названа автором каназит в честь Канакерского алюминиевого завода "КАНАЗ", где она была впервые получена. Каназит по своим качественным показателям совершенно отличается от шихты, приготовленной обычным способом.

Итак, каназит, в отличие от механической смеси компонентов (при обычном сухом способе приготовления шихты), представляет собой сцементированные агрегаты нескольких силикатных соединений и обладает рядом преимуществ. Он представляет собой тонкодисперсный порошок белоснежного цвета с объемной массой 0,4-0,5 г/см³, высокой степенью однородности и химической чистотой, пригоден непосредственно для стекловарения без каких-либо добавлений стеклообразующих компонентов.

Итак, 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 коренные изменения 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, т. к. стеклообразующие компоненты в этом случае взаимодействуют в виде растворов.

Каназит, синтезированный на основе чистых оксидов, применяемый 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 «Каназит» 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–ОН, обладающими повышенной свободной энергией и, следовательно, требующими меньших затрат энергии для их разрушения. Так каназит состава калиево-свинцового хрусталя варится при температуре на 250-300°C ниже и на 2-3 ч быстрее, чем обычная шихта того же состава.

б) Сам способ синтеза каназита основан на перемешивании растворов или суспензий на уровне наночастиц стеклообразующих компонентов, взаимодействующих друг с другом в процессе синтеза, обеспечивает его абсолютную гомогенность.

в) Содержание красящих примесей в каназите можно свести до 10⁻³-10⁻⁴%, т. к. 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 стекол, где $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}$ 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. «Каназит-1» состава калиево-свинцового хрусталя можно получить по технологической схеме, представленной на рис. 1.

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

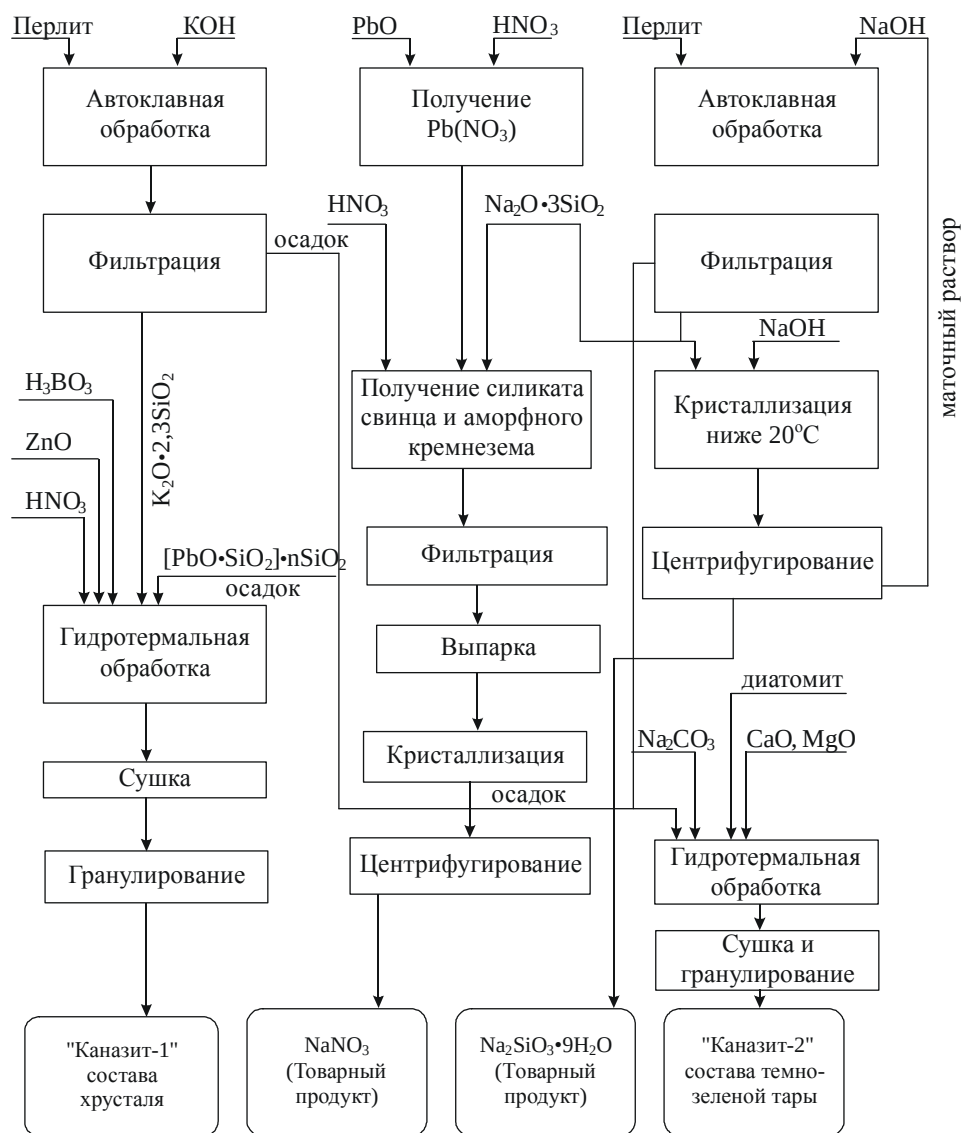


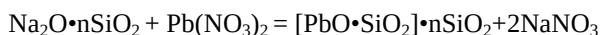
Рис. 1. Технологическая схема получения "Каназита-1" для производства хрусталя.

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 $[(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot n\text{SiO}_2]$, вводимого в состав каназита 37% связанного SiO_2 , 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 ($-0,25 \text{ мм}$) смешивается с раствором едкого калия с концентрацией $80,6 \text{ г/л}$ K_2O (в пересчете на Na_2O) при соотноше-

нии жидкой фазы к твердой ж:т=1,2:1 и обрабатывается в автоклавах при 200°C в течение 60 мин, в результате чего получается калиевое жидкое стекло ($K_2O \cdot 2,3SiO_2$).

Другая часть перлита аналогично смешивается с раствором едкого натра (концентрация $Na_2O - 80,6 \text{ г/л}$ при соотношении ж:т=1,2:1, температура обработки 180°C и время обработки 60 мин) для получения натриевого жидкого стекла ($Na_2O \cdot 3SiO_2$). Полученные растворы натриевого и калиевого жидких стекол фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах при 80-90°C. 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:

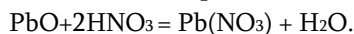


Соль азотнокислого свинца в воде растворяется хорошо (при 100°C в 100 г воды растворяется 127,3 г), и в процессе взаимодействия растворов азотнокислого свинца с натриевым жидким стеклом выпадает силикат свинца с высоким силикатным модулем. В этом случае повышение силикатного модуля путем карбонизации натриевого жидкого стекла углекислым газом или применением азотной кислоты для нейтрализации щелочи исключается, т. к. 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 хрусталя и упрощает технологию приготовления «Каназита-1» состава калиево-свинцового хрусталя.

Однако выпуск азотнокислого свинца в стране ограничен. Его приходится изготавливать на месте потребления на основе азотной кислоты и оксида свинца (PbO). Исследованием установлен оптимальный режим его получения: тонина помола $PbO - 0,25 \text{ мм}$ (100%); температура реакции 70°C; концентрация 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-1».

Каназит для производства хрусталя с содержанием оксида свинца $PbO=24\%$ синтезируется в бак-мешалке при 90-100°C и непрерывном перемешивании в течение 30-40 мин из названных выше чистых каназитообразующих компонентов.

Пульпу, полученную после гидротермального синтеза, подвергают сушке в распылительных сушилках при 200-250°C, после чего каназит с влажностью 31,5 % направляется в шнековый гранулятор для гранулирования.

Щелочные алюмосиликаты ($R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O$), полученные после первой стадии гидротермальной щелочной обработки перлита, отправляются на синтез «Каназита-2» для производства тарного стекла.

Химические процессы, протекающие при гидротермальном синтезе каназита состава хрустали приведены на рис. 2.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СПОСОБЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ ХРУСТАЛЯ

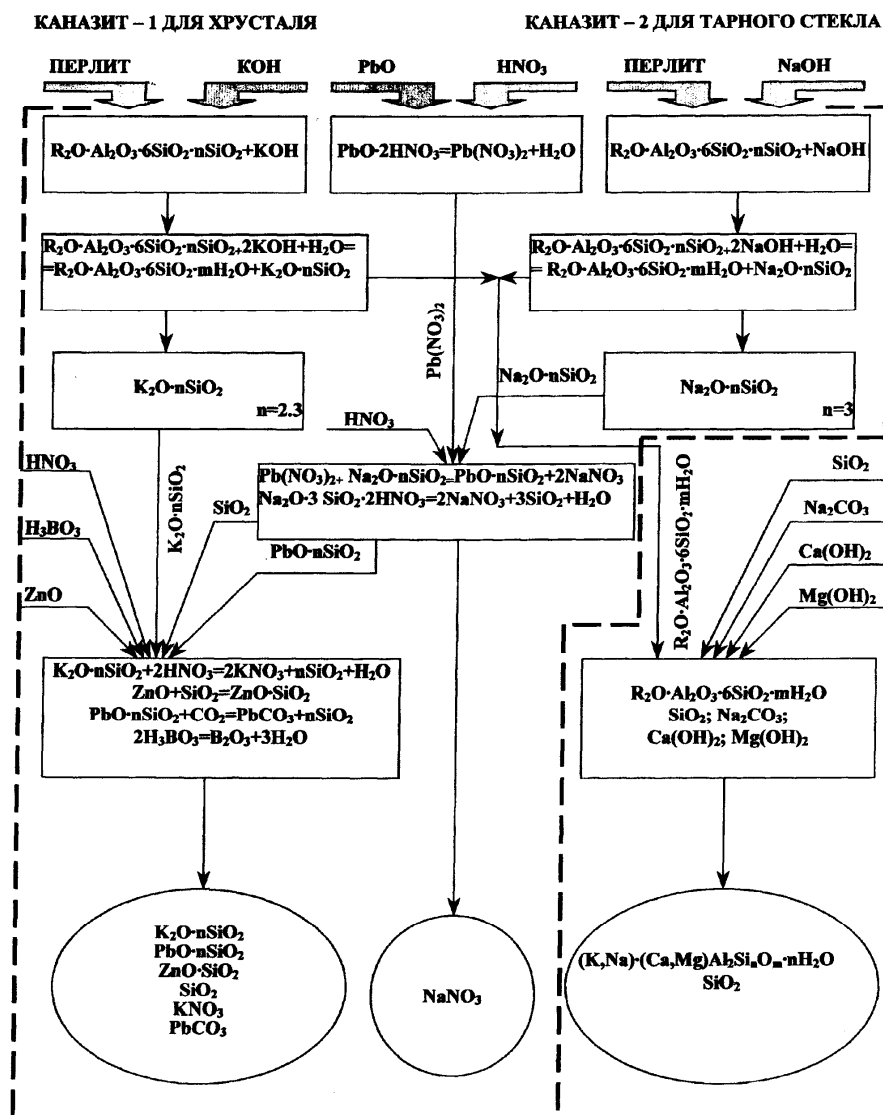
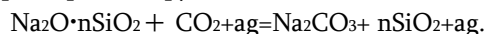


Рис. 2.

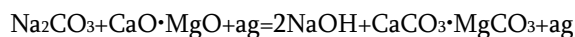
Синтез каназита состава листового стекла. Тонкомолотую кремнеземсодержащую породу (диатомит) обрабатывают в непрерывно действующих автоклавах раствором едкого натра с концентрацией 100-200 г/л при соотношении Na_2O раствора к SiO_2 породы, равном (0,25 мм) и температурах 150-200°C в течение 1-4 ч. Отфильтрованный 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 Fe_2O_3) по разработанному нами методу с применением магнитного поля. Осветленные растворы карбонизируются:



После карбонизации часть соды в виде раствора отделяют фильтрацией, а осадок ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) 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 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) направляется для синтеза каназита состава листового стекла (рис.3^а и 3^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.

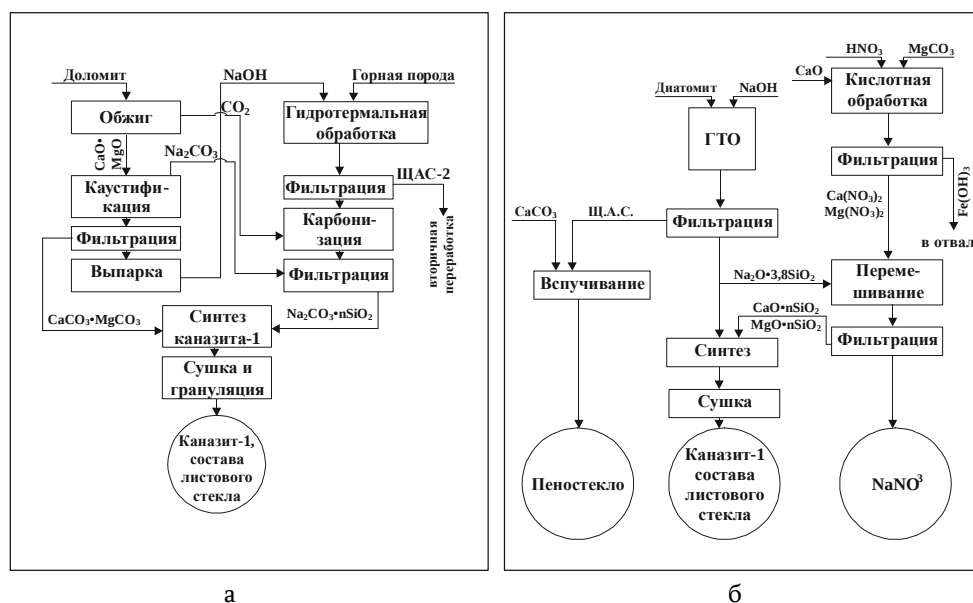
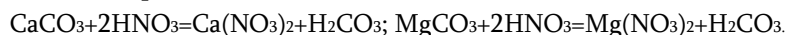
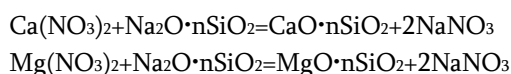


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства каназита состава листового стекла (вариант а и вариант б).

«Каназит-1» состава листового стекла можно получить и без обожженного доломита (рис. 3⁶). Вначале карбонат кальция и магния растворяют в 15-25% 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 Fe(OH)₃ и отделяется фильтрацией. Из очищенных растворов жидкого стекла и азотно-кислого 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 извне добавкой аморфного кремнезема.

Выводы

1. Впервые предлагается научно-обоснованный способ получения стекол «минуя жидкую фазу», т. е. получение стекла «снизу» при гидротермальном способе приготовления шихты.
2. Впервые предлагается замена сырьевых материалов для производства стекла, имеющих кристаллическую структуру, сырьевыми материалами и продуктами их переработки с аморфной структурой. В частности, при производстве хрусталя обычным способом такие сырьевые материалы, как кварцевый песок, свинцовый глет или сурик, поташ, оксид цинка и др., предлагается заменить аморфными кремнеземсодержащими горными породами, калиевым и натриевым жидкими стеклами, силикатом свинца и силикатом цинка, аморфным кремнеземом и т.д.
3. Впервые предлагается замена в стекольной промышленности сухого способа приготовления шихты на «мокрый способ», т. е. на перемешивание коллоидных растворов или суспензий стеклообразующих компонентов.
4. Впервые доказано, что поскольку получение каназита основано на перемешивании каназитообразующих компонентов в коллоидном растворе, т. е. на уровне наночастиц, то сравнительная оценка однородности его в 5,6 раза выше по сравнению с обычной шихтой того же состава, приготовленной сухим способом.
5. Впервые предлагается экологически более эффективная замена основного ингредиента в стекловарении – кварцевого песка, являющегося канцерогенным материалом 1-ой группы, на новые виды стекольного сырья, имеющие аморфную структуру (перлиты, пемзы, диатомиты, трепела, опоки и др.).
6. Впервые доказано, что разработанный гидротермальный способ приготовления стекольной шихты «Каназит» позволит довести практически до минимума выбросы вредных

компонентов в окружающую среду в процессе варки стекла на его основе, в частности, оксид свинца переведен в соединение аморфного трисиликата свинца в водной среде, его улетучивание равно нулю. Это обеспечивает экологичность данного производства.

7. Разработан новый гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «Каназит» на основе аморфных горных пород Республики Армения – перлитов, пемз, диатомитов, и др. – т.е. вулканических стекол.

8. Теоретически обоснована и разработана гидротермально-щелочная технология получения двухкомпонентных силикатов с модулем 1ч4 на основе аморфных горных пород.

9. Впервые разработан гидротермальный способ приготовления стекольной шихты «Каназит» на основе перлитов применительно к производству хрустала с повышенным содержанием оксида свинца ($PbO=24$) и высокой светопрозрачностью ($Fe_2O_3 \leq 0,02\%$).

10. Установлено, что преимущество каназитов различных химических составов обусловлено тем, что в их составе стеклообразующие оксиды присутствуют в виде аморфного кремнезема и готовых силикатов, приготовленных путем высушивания смеси растворов, обладающих высокой химической однородностью. Благодаря составу и тонкодисперсному состоянию компонентов каназиту присуща высокая реакционноспособность, обуславливающая интенсивное протекание процесса стекловарения.

Итак, по разработанной технологии можно получить 25 новых силикатных продуктов, в т.ч. десять различных составов каназита, четыре типа цеолитов, наполнитель бумаги (карбосиликат кальция), аморфный кремнезем, натриевое и калиевое жидкие стекла, метасиликаты натрия, кальция и магния, стекловолокно, супертонкая стекловата, фильтрующие порошки, глинозем, декоративно-облицовочные строительные материалы и др.

Таким образом, аморфные горные породы являются ценным сырьем для стекольной промышленности. Из них можно получить ряд ценных новых продуктов для стройиндустрии, особенно для Республики Армения.

В настоящее время Калужским филиалом Всероссийского института экономики минерального сырья и недропользования (ВИЭМС) подготовлено инвестиционное предложение по внедрению технологической линии производства стекольной шихты из местного не дефицитного сырья – аморфных горных пород, как для России, так и для стран СНГ (в т.ч. для Республики Армения).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мелкоян Р.Г. "Исследования процесса гидротермального приготовления шихты для хрусталя и эффективности ее использования в стекловарении". Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, ГИС, 1976, 24 с.
- [2] Мелкоян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья "Каназит" на основе горных пород и продуктов их переработки. Изд-во "Айастан", Ереван, 1977, 232 с.
- [3] Мелкоян Р.Г. Аморфные горные породы – перспективное стекольное сырье // Горная промышленность, 2000, №3, с. 31-32.
- [4] Мелкоян Р.Г. Синтез активного комплексного сырья "Каназит" на основе гидротермальной переработки горных пород // Горный журнал, 2001, №8, с. 46-49.
- [5] Мелкоян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. (монография) Москва. Изд- во НИИ-Природа, 2002, 260 с.
- [6] Мелкоян Р.Г. "Создание природоохранных технологических процессов получения стекольного сырья и строительных материалов из аморфных горных пород". Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва, МГТУ, 2003, 45 с.
- [7] Мелкоян Р.Г. Экологическая проблема кристаллического SiO₂. // Стекло мира, 2006, №1, с. 67-69.
- [8] Мелкоян Р.Г. Синтез стекольного сырья «Каназит» для производства листового стекла. // Стекло мира, 2006, №6, с. 41-42.
- [9] Мелкоян Р.Г. Сравнительное исследование термических процессов, протекающих в каназите и обычной шихте при нагревании. // Техника и технология силикатов, 2007, №3, с. 12-19.
- [10] Мелкоян Р.Г. О проблемах развития стекольной промышленности в Республике Армения и пути их решений. Сб. трудов Международной конференции по химии и химической технологии (22-25 октября 2007 г.), г. Ереван, ИОНХ, 2007, с. 10-13.