

**МИНЕСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.55:55.055

Набиев Абдумалик Хамроджонович

**Разработка прозрачных стекол с высокими физико-техническими
свойствами на основе местных сырьевых материалов**

Специальность: 5А320404 " Технология силикатных тугоплавких и
неметаллических материалов "

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель

д.т.н., проф. Арипова М. Х

ТАШКЕНТ-2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ.	
I. 1. Характеристика, получение и свойства стекла.....	6
1.2. Роль кварцевого песка в стекольном производстве.....	21
ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	27
2.1 Методы исследования и аппаратура.....	27
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ	31
3.1 Сырьевая база кварцевых песков Республики Узбекистана.....	31
3.2 Исследование фракции кварцевых песков Джеройского месторождения.....	33
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОБОГЩЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ДЖЕРОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	39
4.1 Способы обогащения кварцевого песка.....	39
4.2 Разработка технологии обогащения кварцевого песка Джеройского месторождения.....	45
ГЛАВА V. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА С ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ ВЫТЯГИВАНИЕМ	49
5.1 Выбор оптимального состава прозрачного стекла с горизонтальным вытягиванием.....	49
5.2 Исследование структуры прозрачного стекла.....	54
5.3 Выбор технологической схемы получения листового стекла.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	77

ВВЕДЕНИЕ

За годы независимости одним из приоритетных направлений развития нашей экономики является развитие стекольной промышленности. В настоящее время в Республике имеются заводы по производству листового, тарного, хрустального, автомобильного стекла, такие как АО «Кварц», ООО «АвтоОйна», АО «Asl Oyna», ООО «ONIKS». В Узбекистане уделяется большое внимание развитию высокотехнологичных и современных производств, в частности повышению доли производства продукции на основе местных сырьевых материалов. Так, за последние 3 года объем производства отечественной продукции возрос почти в 2 раза, в частности за январь-июнь 2015 года предприятия стекольной промышленности Узбекистана произвели промышленную продукцию на 251,9 млрд. сумов, что составило 114,5% к соответствующему периоду предыдущего года.

По сравнению с аналогичным периодом предыдущего года крупные предприятия отрасли увеличили производство таких видов продукции, как: стекло листовое 145,9% к январю-июню 2014 года, стекло безопасное (безосколочное) многослойное 118,9%, ампулы стеклянные 8,1%.

В выступлении И.А. Каримова было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «Узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны. Президент Республики Узбекистан подчеркнул, что реализация долгосрочной стратегической цели экономического развития страны выдвигает в качестве основного приоритета продолжение начатой с первых дней независимости политики структурных преобразований и опережающего развития высокотехнологичных современных отраслей и производств, направленной на

повышение конкурентоспособности и укрепление позиций Узбекистана на мировых рынках» [1].

Актуальность работы. В годы независимости и становлением рыночных отношений в нашей Республике произошли коренные изменения во всех отраслях промышленности, в том числе в силикатной, в частности и в стекольной промышленности. В настоящее время интенсивно ведутся промышленное и гражданское строительство, возводятся административные и жилые здания, а это в свою очередь требует большого количества качественных стекольных изделий.

В условиях отсутствия в Узбекистане высококачественных сырьевых материалах ввиду неразвитости промышленного обогащения керамического сырья особую актуальность приобретает изыскание и рациональных способов обогащения существующего природного сырья. Одним из способов является использование и обогащения местных сырьевых материалов.

В связи с этим проблема разработки конкурентоспособных технологий обогащения местных сырьевых материалов с целью получения качественных изделий является **актуальной** на сегодняшний день для Республики Узбекистан.

Цель и задачи исследования – разработка составов прозрачных тарных и листовых стекол на основе местного сырья с высокими физико-техническими свойствами.

Практическая значимость. Разработаны прозрачные тарные и листовые стекла на основе местного сырья с высокими физико-техническими свойствами.

Научная новизна.

- разработана технология комплексного обогащения кварцевого песка.

На основе кварцевого песка Джеройского месторождения разработаны составы и технология получения стекольных изделий, в частности листовых стекол .

Выявлены оптимальные составы для прозрачных стекол с высокими физико-техническими свойствами.

Предмет исследования – прозрачные стекла с высокими физико-техническими свойствами.

Объект исследования –обогащение Джеройского месторождения и кварц-серицитовых пород для разработки составов и технология получения стекольных изделий, в частности листового и тарного стекла.

Апробация – на конференциях «Иновация-2015» и «Иновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» - 2015 г. – Ташкент 23, 24 октября 2015г. Тез. межд. конф. Актуальные проблемы инновационных технологий. – Ташкент, 24-25 апрель 2016г. Тез. межвуз. конф. – Ташкент, 2016г.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 81 страницах компьютерного текста, иллюстрируется 8 рисунками, 14 таблицами. Включает введение, 5 главы, выводы и 56 список использованной литературы из наименований.

ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛО ИЗДЕЛИЙ

I. 1. Характеристика, получение и свойства стекла

Стекло́ считается один из самых древним веществом, благодаря разнообразию своих свойств является универсальным в практике человека. Структурно — аморфно, изотропно; все виды стёкол при формировании преобразуются в агрегатном состоянии — от чрезвычайной вязкости жидкого до так называемого стеклообразного состояния. Температура варки стёкол составляет от +300 до +2500 °С, определяется компонентами этих стеклообразующих расплавов (оксидами, фторидами, фосфатами и других). Прозрачность (для видимого человеком излучения) не является общим свойством для всех видов, существующих как в природе, так и в практике стёкол[2-3].

Название этого материала в разных языках имеет разную этимологию. Романские языки (итал. *vetro*, фр. *verre*, исп. *vidrio*, порт. *vidro*) продолжают латинское название (лат. *vitrum*). Исключением является румынский язык (рум. *sticlă*), который заимствовал название стекла из славянских. Латинское же *vitrum* происходит от пра-и.е. **k'woit-* «светлый» (от него же и англ. *white*) [4]. Германские языки унаследовали слово для стекла (англ. *glass*, нем. *Glas*, голландск., датск., шведск. *glas*) из прагерм. **glasan ~ glazan*, происходящего от пра-и.е. **g'hel-* «блестеть, сиять» [5]. В славянских («стекло», белор. *шкло*, укр. *скло*; ст.-слав. *стъкло*, болг. *стъкло*, макед. *стакло*, сербохорв. *стакло*, словен. *steklo*; чеш. *sklo*, словацк. *sklo*, польск. — *szkło*) — по-видимому, заимствование из готск. *stikls* («кубок», «чаша», «рог», < прагерм. **stikkon* — «втыкать, колоть», ср. англ. *stick*, с тем же значением) [6-11]

Природное стекло, будучи одним из первых естественных материалов, который получил очень широкое применение в быту, и как орудие труда, и как часть разных видов оружия (ножи, наконечники стрел, копий и так далее), — для изготовления украшений и других предметов обихода, — и как различные элементы ритуалов, напр. — ацтекских и майяских; — благодаря своей структуре обладает и недоступным для многих других, традиционных по применению материалов, парадоксальными, казалось бы, свойствами, что использовано было теми же ацтеками, давшими уникальные инструменты.

Именно свойства стекла из-за его хрупкости и аморфности неприменялся для изготовления инструментов, к которым предъявляются требования повышенной прочности, но былой недостаток — сейчас в ряде случаев преодолён, с другой стороны, это отсутствие кристаллической решётки дало ему и преимущество, которое является причиной того, что с первыми в истории медицинскими, хирургическими инструментами по их остроте, возможностям заточки, до сих пор не может сравниться ни один металлический скальпель. Рабочую часть последнего (фаску) можно заточить до определённого предела — в дальнейшем от «пилы» практически невозможно избавиться, в то время как этого порога, например, в обсидиановых скальпелях нет — отсутствие кристаллической решётки позволяет их затачивать до молекулярного уровня, что даёт неоспоримое преимущество в микрохирургии, к тому же они не подвержены коррозии. Настоящий пример, хоть и имеющий отношение к стеклообразным минералам, очень показателен для понимания такого структурного свойства стекла как аморфность. Но сейчас эти свойства используются и при создании прецизионных инструментов из искусственного стекла[12-13]

Независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, стекло обладает физико-механическими свойствами твёрдого тела и сверхвязкой жидкости (течёт при нормальных условиях), сохраняя

способность обратимого перехода из жидкого состояния в стеклообразное (данное определение позволяет наблюдать, что фигурально к стёклам, в расширительном значении, относят все вещества по аналогии процесса образования и ряда формальных свойств, так называемого стеклообразного состояния — на этом она исчерпывается, поскольку материал, как известно, прежде всего характеризуется своими практическими качествами, которые и определяют более строгую детерминацию стёкол как таковых в материаловедении) [14].

Стекло обладает прозрачностью, стойкостью к агрессивным средам, жаростойкостью, прочностью, биоактивностью, управляемая электропроводностью и т. д.). Различные виды стёкол используется во всех сферах человеческой деятельности: от строительства, изобразительного искусства, оптики, медицины — до измерительной техники, высоких технологий и космонавтики, авиации и военной техники. Изучается физической химией и другими смежными и самостоятельными дисциплинами.

В твёрдом состоянии силикатные стёкла весьма устойчивы к обычным реагентам (за исключением плавиковой кислоты), и к действию атмосферных факторов. На этом свойстве основано их широчайшее применение: для изготовления предметов быта, оконных стёкол, стёкол для транспорта, стеклоблоков и многих других строительных материалов, предметов медицинского, лабораторного, научно-исследовательского назначения, и во многих других областях. Для специальных целей выпускают химически-стойкое стекло, а также стекло, стойкое к тем или иным видам агрессивных воздействий.

Плотность стекла зависит от его химического состава. Считается, что минимальную плотность среди силикатных стёкол имеет чистое кварцевое стекло (плавленый кварц) — 2200 кг/м^3 (хотя некоторые боросиликатные стёкла являются менее плотными). Напротив, плотность стёкол (хрусталь, свинцовое

стекло и др.), содержащих оксиды тяжёлых элементов — свинца, висмута, тантала, бария — достигает 7500 кг/м^3 . Плотность обычных натрий-кальций-силикатных стёкол, в том числе оконных, колеблется в пределах $2500\text{—}2600 \text{ кг/м}^3$. При повышении температуры с комнатной до 1300°C плотность большинства стёкол уменьшается на $6\text{—}12 \%$, то есть в среднем на каждые 100°C плотность уменьшается на 15 кг/м^3 .

Модуль Юнга (модуль упругости) стёкол также зависит от их химического состава и может изменяться от $48 \cdot 10^3$ до $12 \cdot 10^4$ МПа. Например, у кварцевого стекла модуль упругости составляет $71,4 \cdot 10^3$ МПа. Для увеличения упругости оксид кремния частично замещают оксидами кальция, алюминия, магния, бора. Напротив, оксиды металлов снижают модуль упругости, так как прочность связей MeO значительно ниже прочности связи SiO . Модуль сдвига $20\,000\text{—}30\,000$ МПа, коэффициент Пуассона $0,25$.

У обычных стёкол предел прочности на сжатие составляет от 500 до 2000 МПа (у оконного стекла около 1000 МПа). Предел прочности на растяжение у стекла значительно меньше, именно поэтому предел прочности стекла при изгибе измеряют пределом прочности при растяжении. Данная прочность колеблется в пределах от 35 до 100 МПа. Путём закаливания стекла удается повысить его прочность в $3\text{—}4$ раза. Другим способом повышения прочности является ионообменная диффузия. Также значительно повышает прочность стёкол обработка их поверхности химическими реагентами с целью удаления дефектов поверхности (мельчайших трещин, царапин и т. д.).

Твёрдость стекла, как и многие другие свойства, зависит от примесей. По шкале Мооса она составляет $6\text{—}7$ единиц, что находится между твёрдостью апатита и кварца. Наиболее твёрдыми являются кварцевое и малощелочное боросиликатное стекла. С увеличением содержания щелочных оксидов твёрдость стекла снижается. Наиболее мягкое — свинцовое стекло.

В области относительно низких температур (ниже температуры плавления) стекло разрушается от механического воздействия без заметной пластической деформации и, таким образом, относится к идеально хрупким материалам (наряду с алмазом и кварцем). Данное свойство может быть отражено удельной ударной вязкостью. Как и в предыдущих случаях, изменение химического состава позволяет регулировать и это свойство: например, введение брома повышает прочность на удар почти вдвое. Для силикатных стёкол ударная вязкость составляет от 1,5 до 2 кН/м, что в 100 раз уступает железу.

Теплопроводность стекла весьма незначительна и равна 0,0017—0,032 кал/(см·с·град) или от 0,711 до 1,339 Вт/(м·К). У оконных стёкол эта число равно 0,0023 (0,96). Стекло — термопластичный материал, при нагреве оно постепенно размягчается и переходит в жидкость. Плавление происходит в некотором температурном интервале, величина которого зависит от химического состава стекла. Ниже температуры стеклования T_c стекло приобретает хрупкость. Для обычного силикатного стекла $T_c = 425—600^\circ\text{C}$. Выше температуры плавления стекло становится жидкостью. При этих температурах стекломасса перерабатывается в изделия.

Стекло может быть получено путём охлаждения расплавов без кристаллизации. Практически любое вещество из расплавленного состояния может быть переведено в стеклообразное состояние. Некоторые расплавы (как то — отдельных стеклообразующих веществ) не требуют для этого быстрого охлаждения. Однако некоторые вещества (такие как металлосодержащие расплавы) требуют очень быстрого охлаждения, чтобы избежать кристаллизации. Так, для получения металлических стёкол необходимы скорости охлаждения $10^5—10^6$ К/с. Стекло может быть получено также путём аморфизации кристаллических веществ, например бомбардировкой пучком ионов, или при осаждении паров на охлаждаемые подложки.

Тогда как значение свойства жидкости (и стабильной, и метастабильной) обусловлено лишь её составом, температурой и давлением, значение свойства неравновесной жидкости или стеклообразного вещества зависит ещё и от структурного состояния. В данном случае заманчиво описывать структуру произвольной жидкости единым параметром. Вследствие того весьма широкое применение у специалистов в области стекла получил предложенный А. Тулом способ описания структурного состояния стеклообразного вещества посредством характеристики так называемой структурной температуры T_f (fictive temperature), то есть такой, при которой исследуемое стекло с заданной структурой находится в равновесном состоянии[3]. Впоследствии выявилась практическая невозможность описания стеклообразного состояния одной величиной структурной температуры и необходимость применения целого спектра таких температур[15]. В настоящее время наряду с релаксационной трактовкой стеклования аморфных веществ объясняется формированием при охлаждении достаточного количества межатомных связей, придающего веществу твердотельные свойства, причём выявлено не только изменение размерности системы связей от фрактальной к трехмерной[16], но также формирование фрактальных структур при стекловании[17].

Вязкость аморфных веществ — непрерывная функция температуры: чем выше температура, тем ниже вязкость аморфного вещества. Обычно расплавы стеклообразующих веществ имеют высокую вязкость по сравнению с расплавами нестеклообразующих веществ[18].

Стёкла, в частности благодаря полимерному строению обладают способностью к гетерогенности. Полимерность стёкол в стеклообразном состоянии придаёт им индивидуальные качества, определяющие, в зависимости от характера этих структурных образований, степень прозрачности и других свойств стёкол. Присутствие в составе стекла соединений того или иного

химического элемента, оксида металла, может влиять его окраску, степень электропроводности, и другие физические и химические свойства.

В зависимости от основного используемого стеклообразующего вещества, стёкла бывают оксидными (силикатные, кварцевое, германатные, фосфатные, боратные), фторидными, сульфидными и так далее.

Базовый метод получения силикатного стекла заключается в плавлении смеси кварцевого песка (SiO_2), соды (Na_2CO_3) и извести (CaO). В результате получается химический комплекс с составом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

В качестве главной составной части в стекле содержится 70—75 % диоксида кремния (SiO_2), получаемой из кварцевого песка при условии соответствующей грануляции и свободы от всяких загрязнений. Венецианцы для этого применяли чистый песок из реки По или даже завозили его из Истрии, тогда как богемские стеклоделы получали песок из чистого кварца.

Второй компонент — окись кальция (CaO) — делает стекло химически стойким и усиливает его блеск. На стекло она идёт в виде извести. Древние египтяне получали её из щебня морских раковин, а в Средние века она приготавливалась из золы деревьев или морских водорослей, так как известняк в качестве сырья для приготовления стекла был ещё не известен. Первым подмешивать к стеклянной массе мел, как тогда назывался известняк, стали богемские стеклоделы в XVII веке.

Следующей составной частью стекла являются оксиды щелочных металлов — натрия (Na_2O) или калия (K_2O), нужные для плавки и выделки стекла. Их доля составляет примерно 16—17 %. На стекло они идут в виде соды (Na_2CO_3) или поташа (K_2CO_3), которые при высокой температуре легко разлагаются на окиси. Соду сначала получали выщелачиванием золы морских

водорослей, а в местности, удалённой от моря, применяли содержащий калий поташ, получая его выщелачиванием золы буковых или хвойных деревьев.

Основной недостаток обычных стёкол — хрупкость. Для того, чтобы расширить гамму свойств стекла, его подвергают закалке (сталинит), создают многослойные композиты (триплекс, плёночные покрытия) и упрочняют методом низкотемпературной ионообменной диффузии. Армирование, вопреки распространённому мнению, ослабляет стекло, делает его более хрупким по сравнению с таким же монолитным стеклом.

Изготовление старинного стекла основывалось на использовании неочищенных природных материалов — песка, золы, соды, бедных загрязнённых минералов. Как результат — стекло часто было мутным и изобиловало включениями. Рецепт прозрачного стекла была известна ещё в древности, о чём свидетельствуют античные флаконы и бальзамарии, в том числе и цветные,— на помпейских фресках мы видим совершенно прозрачную посуду с фруктами. Но вплоть до Средневековья, когда огромное распространение получают витражи, не приходится встречать образцов стеклоделия, выраженно обладающих этими свойствами[19-20].

Смарт-стекло — современный собирательный термин для стёкол, оконных и интерьерных стеклянных конструкций, чьи характеристики и функции выходят за традиционные рамки. Это могут быть стёкла, изменяющие свои оптические свойства (матовость, коэффициент пропускания, коэффициент поглощения тепла и т. д.) при изменении освещенности, температуры или при подаче электрического напряжения, интерьерные панели с функцией обогрева помещения, звукоизлучающие или переключающиеся в режим матового проекционного экрана. Наиболее широкая трактовка понятия «умного» остекления в архитектуре может включать даже, например, окна с механическими системами автоматического проветривания. Под

автомобильным смарт-стеклом, как правило, подразумевается электрохромный триплекс.

Как известно, стекло является аморфным телом, получаемым путем переохладения расплава, независимо от химического состава и температурной области затвердения, и обладающим в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем переход из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Стеклообразное состояние вещества играет важную роль в создании самых разнообразных силикатных материалов, в первую очередь стекла, отличающегося исключительным сочетанием ценных технических свойств и возможностью их регулирования сравнительно простыми путями в широком диапазоне [21].

При создании новых разновидностей стекол исследования разных стеклообразующих систем играют особую роль.

Стеклообразующие системы представляют практический и теоретический интерес в плане получения новых стекол технического назначения и товаров широкого потребления.

Огромный вклад в разработку и внедрение новых стекол и стеклокристаллических материалов был внесен И.И. Китайгородским [22], фундаментальные работы которого послужили основой разработки промышленных технологий массового стекла, пеностекла, шлакоситаллов и других.

При синтезе новых ситаллов всегда имеют в виду, что их свойства определяются, главным образом, свойствами кристаллических образований, которые формируются в процессе ситаллизации, а структура расположением фигуративных точек составов на диаграммах состояния, в связи с чем, составы синтезируемых ситаллов должны находиться в полях кристаллизации определенных фаз как можно ближе к соседним эвтектикам и пограничным

линиям. Чем дальше от пограничных линий или эвтектик будет находиться состав, тем более крупнокристаллической будет его структура.

Положение фигуративных точек составов на диаграммах состояния определяет свойства стекол. Комплексное изучение диаграмм «состав-температура стеклообразования», «состав-свойство» и диаграмм состояния с использованием основных зависимостей свойств стекол от их состава может служить надежным методом синтеза новых стекол [23].

Большое значение в разработке теоретических основ синтеза ситаллов имеют работы, выполненные в МХТИ им. Д.И. Менделеева И.И. Китайгородским [24] Н.М. Павлушкиным и П.Д. Саркисовым [25-27] Р.Я. Ходаковской [28] и др., в которых рассмотрено влияние на процесс кристаллизации стекол стимулирующих добавок и режимов термообработки.

К группе строительных стекол относят шлако-, золо-, петроситаллы, получаемые с использованием шлаков черной и цветной металлургии, зол, горных пород. В зависимости от химического состава используемых отходов, определяющих вид доминирующей кристаллической фазы, ситаллы подразделяются на волластонитовые, пироксеновые (инициаторы кристаллизации - оксиды Cr, Ti, Fe, фториды), мелилитовые (система CaO- MgO- $2Al_2O_3-SiO_2$, инициатор кристаллизации - оксид хрома), пироксен- авгитовые и геденбергитовые (система CaO - MgO - $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$), форстеритовые (система CaO-MgO-SiO₂) и эгириновые ($Na_2O-Fe_2O_3-SiO_2$). Они имеют высокие прочностные характеристики ($\sigma_{изг} = 100-180$ МПа), высокую микротвердость (8500-9000 МПа), относительно низкую истираемость (0,05 г/см³), высокую стойкость к химическим и термическим воздействиям. Применяются в строительстве, горнодобывающей, химической и др. отраслях промышленности.

Для получения бесщелочных стекол многие ученые изучали стеклообразование и свойства стекол в разных системах.

Исследована область стеклообразования в системах $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_3$ и $ZrO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_3$, определены области изменения ТКЛР, плотности и химической устойчивости стекол в зависимости от состава. Получены легкоплавкие бесщелочные стекла с ТКЛР $(45-70)T0^7$ -град¹ [29].

Исследованы стекла в системе $BaO-B_2O_3-SiO_2$ с малым содержанием SiO_2 [30]. Образцы получали плавлением при температуре $1350^\circ C$. Изучено влияние состава стекла на его структуру.

И.А.Стреколовой исследована область стеклообразования кристаллизация в системе $SiO_2-CaO-MgO$. Приведены области составов, характеризующихся различной сложностью к кристаллизации. Рассмотрены продукты и механизм кристаллизации стекол. Показано, что в составах **щ** основе песка-доломита может быть получен стекло- кристаллический материал [31].

Авторы [32] исследовали область стеклообразования и кристаллизации в системе $CaO-TiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$. С помощью ДТА, рентгеновского дифракционного анализа и растровой электронной микроскопии исследовали стеклообразование и образование кристаллических фаз при варке и кристаллизации стекол в системе $CaO-TiO_2-B_2O_3$ с добавками 0,5-10 мол. % Al_2O_3 , содержанием TiO_2 до 40 мол. % и CaO 15-65 мол. %. Добавки Al_2O_3 сдвигают кристаллизацию таких стекол в область высоких температур. Из стекол с меньшим содержанием TiO_2 наряду с рутилом выделяются кристаллы метабората кальция, при повышенной концентрации TiO_2 вместо метабората кальция присутствуют кристаллы метотитаната кальция, при этом боратная фаза отсутствует.

Авторы [33] исследовали особенности стеклообразования в алюмоборосиликатных системах. Получены тугоплавкие алюмосиликатные стекла с добавками P_2O_5 , имеющие пониженную кристаллизационную

способность и полностью соответствующие промышленным составам аналогичного назначения по основными физико-техническими свойствами.

У.Б. Димитриевым [34] изучено стеклообразование в двойных системах, содержащих V_2O_3 или РЬО. Исследовано стеклообразование в ряде двойных систем, в которых стеклообразователями являются V_2O_3 и РЬО $\text{V}_2\text{O}_3\text{—MnO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, РЬО— CuO , РЬО— ZnO . Температура варки стекол составила $900^\circ\text{—}1100^\circ\text{C}$, скорость охлаждения - $10^3\text{—}10^4$ град/с. Установлены границы стеклообразования и определены основные кристаллические фазы.

Авторами [35] изучено стеклообразование в системе РЬО- GeO_2 - P_2O_5 . Описано получение стекол в системах РЬО- GeO_2 , РЬО- P_2O_5 , GeO_2 - P_2O_5 . Приведены ИК-спектры стекол. Сделаны выводы об особенностях структуры стекол в зависимости от расположения катиона относительно структурообразующих полиэдров.

А.И.Зинович [36] исследовал стеклообразование и свойства полученных стекол в системе РЬО- V_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2 . Температура начала размягчения стекол $250\text{—}350^\circ\text{C}$, ТКЛР - $(100\text{—}400)\text{T}0''^7$ град¹, плотность 7240-7920 кг/м³, микротвердость 1670-1820 МПа. Устойчивость стекол к кристаллизации возрастает с увеличением содержание V_2O_3 .

Будов В.В. и др. исследовали стеклообразование и свойства стекол в системе ВаО- ZnO - V_2O_3 . Разработанные свойства стекол следующие: ТКЛР - $(70\text{—}105)\cdot 10^7$ град¹, температура начала деформации $525\text{—}580^\circ\text{C}$. Установлены закономерности изменения свойств в зависимости от состава [37].

Авторами [38] изучены стеклообразование и структура стекол в системе J_2O_3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$. Установлена область прозрачных и ликвирующих стекол. Данными спектров - ИК и Мессбауэра установлено, что структура стекол представлена цепочками (FeVO_3), состоящими из тетраэдрических FeO_4 и

треугольных VO_3 структурных группировок. Полагают, что стекла с высокой концентрацией Fe_2O_3 содержат магнитно-ориентированные микрокластеры.

Ангел Паул [39] исследовал стеклообразование и свойства стекол в системе $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В системе установлена область стеклообразования, которая ограничивается составами, полученными в стеклообразном состоянии закалкой расплавов на воздухе после плавления при температуре 1550°C . Определены основные свойства стекол, которые в зависимости от состава изменяются; плотность 3-4 г/см³, ТКЛР (6,5-11,5) $\cdot 10^{-7}$ град, температура размягчения $730\text{-}790^\circ\text{C}$, микротвердость 5,2-7,3 ГПа.

Исследования, проведенные в системе $\text{SrO(ZnO)-TiO}_2\text{-SiO}_2$ [40] показали, что эквимолекулярная замена SrO на ZnO в количестве 5-10 мол % способствует расширению области стеклообразования, ускоряет процесс варки, проводимый при 1500°C , снижает выработочную вязкость и склонность к кристаллизации при выработке по сравнению с системой $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Для получения ситалла с улучшенными термохимическими свойствами исследованы составы стекол системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ % масс.: $\text{SiO}_2\text{-}39,5\text{-}41,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13,5\text{-}26,3$; $\text{TiO}_2\text{-}12,3$; $\text{BaO}\text{-}19\text{-}35$ [41].

Изучена кристаллизация стекла системы $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Состав стекла 40% $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -60% CaO-MgO-SiO_2 . Первичная кристаллическая фаза представляет собой апатит в виде дендритов и в эллипсоидной форме. При температуре 990°C выкристаллизовывается. В $(\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ и $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и образуется трехслойная структура. Развитие процесса кристаллизации и морфология кристаллов рассмотрены, включая поверхностную кристаллизацию апатита и объемную $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2 - \text{P}(3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ [42].

В системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ получено закристаллизованное стекло алюмосиликатного состава с добавками CaO и Y_2O_3 , содержащее игольчатые кристаллы $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_2)_6$. Это стекло может подвергаться механической

обработке. Кроме этого закристаллизованное стекло имеет более высокую твердость по Виккерсу и модуль упругости и более низкий ТКЛР, чем промышленная обрабатываемая стеклокерамика [43].

В системе фторапатит-анортит-диопсид исследованы фазовые равновесия, установлен эвтектический тип двойных систем, состав и температура плавления эвтектики, установлена кристаллизация в поле тройной системы собственно фторапатита, анортита и диопсида. Синтезированы стеклокристаллические материалы с высокими механическими свойствами и хорошими электроизоляционными характеристиками. Составы вблизи тройной эвтектики обладают хорошими выработочными свойствами, их кристаллизация протекает при низких температурах 850-950°C [44].

Г.Т. Шахмуродяном [45] предложен состав бесщелочного стекла применяемого, в частности, в качестве покрытий полипоровых подложек, используемых в теплопечатающих электронных головках. Стекло содержит (% масс.): SiO_2 -45-55, B_2O_5 -6-8, Al_2O_3 -3-6, MgO 1-3, CaO 3-4, SrO 2-10, BaO 24-33.

Для определения влияния совместного присутствия оксидов бария и кальция на стеклообразование и кристаллизационную способность в стеклах системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ проводили замену BaO и CaO с интервалом 5 мол. %.

Исследована область составов в пределах (% мол.); TiO_2 -12; BaO -5- 25; Al_2O_3 -10-25; SiO_2 -52-62; CaO -5-25. Полученные стекла подвергали принудительной кристаллизации в градиентной печи в интервале 600-1200°C.

Получены стеклокристаллические материалы для изучения процессов кристаллизации стекла подвергали термообработке в интервале 700-940°C через каждый 30°C со временем экспозиции при каждом значении температуры 4 часа [46].

Ю. Димитрев исследовал область стеклообразования и кристаллизация в системе Bi-Sz-Ca-Cu-O. Процессы образования стекла и его кристаллизации в системе изучали на образцах, полученных из расплава при температуре 1000-1350°C и охлажденных со скоростями 10^4 — 10^5 к/с путем прокатки в валках. Исследования проводили с помощью рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа и сканирующей ЭВМ.

Определены границы стеклования в системах Bi_2O_3 -SrO-CuO, Bi_2O_3 -CaO—CuO и Bi_2O_3 —SrO—CaO—CuO. Установлены температуры варки стекол, размягчения, кристаллизации, температурный интервал плавления этих систем. В ряде составов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O обнаружена способность к образованию в стекле сверхпроводящих кристаллических фаз $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{iCu}_n\text{O}_x$ ($n = 1, 2, 3$) в результате термообработки [47].

В системе CaO- Al_2O_3 - P_2O_5 получено трехкомпонентное закристаллизованное стекло. Предложен способ получения трехкомпонентного стекла (%) CaO-10-60, Al_2O_3 -5-35, P_2O_5 - 25-85, содержащего 3% F сверх 100%. F снижает температуру варки стекла, что приводит к уменьшению улетучивания P_2O_5 , облегчает осветление расплава, уменьшает время варки, способствует кристаллизации, повышает прочность конечного продукта [48].

Н. Йосихиро получил стекло содержащее (%) SiO_2 - 45-75, Al_2O_3 -20. CaO - 40 и $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - 2-20. Полученное стекло превращается в порошок, причем 70% составляет фракция с размером частиц < 200 меш. Этот порошок плотно укладывают в форму любой конфигурации и при вибрации 30-180 Гц отформовывают. Полученный материал нагревают до размягчения и плавления частиц, уплотненные частицы при этом кристаллизуются, в основном в виде волластонита [49].

Получено черное закристаллизованное стекло с хорошей механической обрабатываемостью [50]. Стекло содержит (мол. %) SiO_2 - 60-40, Al_2O_3 - 6-16.

Y_2O_3 - 6-16, CaO - 15-30, Fe_2O_3 и CuO - 0,8-2. В процессе охлаждения расплав кристаллизуется с выделением микрокристаллов $Ca_4Y_6(SiO_4)_6$. При необходимости стекло кристаллизуют в процессе термообработки при температурах 900-1400°C. Поглощение может быть усилено приданием стеклу неоднородной поверхности.

Полученное И.К. Немковичом [51] стекло предназначено для использования в толсто пленочной микроэлектронике в качестве связки композиционных резисторов, без драгметаллов, с целью повышения химической устойчивости к воде и кристаллической способности содержит (% , масс.): 14,5-19,5 SiO_2 ; 22-27 B_2O_5 ; 18-20 Al_2O_5 , 28-30 BaO , 1-2 SnO , 1-2 CaO , 1-2 MgO , 1-2 ZrO , 5,5-6,5 Nb_2O_5 . Температура размягчения - 590-620°C, ТКЛР - 57+1 TO^7 град¹, водостойчивость - 0,07-0,57 % .

Бесщелочное стекло, предложенное Матисита Хиросим [52], содержит 75-80 % компонентов в следующем соотношении (% , масс.): SiO_2 54-60, Al_2O_3 10-15, B_2O_3 6-10, CaO 8-15, BaO 4-10, ZnO 1-6, TiO_2 и ZrO_2 0,3-4, MgO 0-2. Это стекло имеет высокую устойчивость к воздействию кислот и может быть использовано в качестве подложек, которые подвергают металлизации и нанесению слоев оксидов и последующему травлению.

1.2 Роль кварцевого песка в стекольном производстве

Кварцевый песок- нецементированная обломочная горная порода, состоящая в основном из зерен кварца. По преобладающей величине зерен он относится к структурной группе псаммитов. Верхний и нижний пределы этой величины не являются общепризнанными, и разные авторы проводят границу между отдельными группами обломков различно.

Верхний предел размера зерен песка повышается до 2,0 мм. В указанных пределах песок обычно делится на три подгруппы: мелкий—с величиной частиц от 0,1 до 0,25 мм, средний -от 0,25 до 0,50 мм и крупный—от 0,50 до 1 мм. Следует отметить, что в составе песков нередко встречаются отдельные включения более крупных обломков (гравий).

Кроме кварца, который является преобладающим минералом, в кварцевом песке обычно присутствуют другие разновидности кремнезема—кремень, а иногда также халцедон и опал.

Примесями в кварцевых песках являются: глинистые минералы, полевые шпаты, слюды, окислы железа (лимонит, гематит, магнетит, ильменит), глауконит, рутил, органическое вещество, а также обломки известняка, сланцев и прочих пород. Некоторые примеси бывают характерны для какого-либо одного генетического типа песка. Так, например, полевошпатовые зерна часто входят в состав четвертичных песков. Слюда обыкновенно содержится в золотых песках. Зерна пирита нередки в песках, лежащих под бурыми углями, каменными углями и торфом. Гипс встречается в песках пустыни. В зависимости от доминирующей примеси, различают пески кварцево-полевошпатовые, кварцевослюдистые и т. п. Пески различных районов нередко характеризуются типичными для них второстепенными минералами, наличие которых зависит главным образом от состава пород, из которых эти пески образовались.

В природе среди других песков кварцевые пески пользуются наиболее широким распространением.

Ф о р м а з е р е н у песков разнообразна. Обычно их делят на окатанные, полуокатанные и остроугольные. Мелкие зерна обычно бывают мало окатаны и даже угловаты. Средние зерна более окатаны, крупные окатаны меньше, чем средние.

Степень окатанности зерен зависит главным образом от происхождения песка. По зерновому составу (кривой распределения) пески представляют большое разнообразие. Встречаются пески, обладающие однородными по величине зернами, которые при просеивании остаются на двух-трех смежных ситах. Чаще пески содержат зерна различной величины, которые распределяются более или менее равномерно на нескольких ситах.

Кварцевые пески являются продуктом механического разрушения и химического разложения горных пород, содержащих кварц. Такими породами являются граниты, гранитогнейсы, гнейсы, песчаники, кварциты и др.

По способу образования пески разбиваются на следующие типы:

а) Элювиальные, оставшиеся на месте разрушения горных пород.

Элювиальные пески характеризуются зернами остроугольной формы. Для них типично присутствие глины, полувыветрелых полевых шпатов. Пески эти, будучи связаны с материнскими породами, образуют постепенные к ним переходы, распространяются на значительном протяжении, обладают большой мощностью.

б) Аллювиальные пески, подвергшиеся переносу и перемыванию текучими водами и отложенные в текучих или стоячих водах (речные, озерные).

Пески эти весьма разнообразны по механическому и минералогическому составу и формам залежей. Зерна речных песков более или менее окатаны, озерных остроугольны. Современные аллювиальные пески отличаются незначительной мощностью, непостоянством состава (колебания в величине зерна и содержании глины)—в зависимости от размеров паводка. Однако в пределах одной и той же реки для каждого месторождения (косы, пляжа) характерен определенный тип песка. Из года в год на одном и том же месторождении откладывается песок с более крупным или более мелким зерном, чем на соседних. Наибольшей мощностью и выдержанностью отличаются древнеаллювиальные пески. Характерным месторождением этого типа является , имеющее запасы в несколько миллионов тонн; здесь добываются

качественные формовочные („кварцевые) и балластные пески.

Древнеаллювиальные и озерные пески служат одним из источников для получения крупнозернистых формовочных („кварцевых“) песков.

в) Делювиальные, образовавшиеся смыванием рыхлого материала со склонов оврагов и речных берегов. Они представляют собой делювий, или древних песков или четвертичных отложений. На их составе отражается состав исходных материалов. Залежи этих песков отличаются непостоянством состава и небольшими запасами.

г) Флювиогляциальные пески очень разнообразны по минералогическому составу, отличаются непостоянством залегания и быстрым изменением гранулометрического состава и содержания глины. Зерна грубо окатаны, имеют различную величину, доходя в некоторых случаях до размера гальки. Помимо крупнозернистых, встречаются пески с очень тонким зерном и значительной примесью глины, часто достигающие значительной мощности. Среди отложений этого типа встречается много хороших формовочных (глинистых) песков. Одним из наиболее крупных месторождений является Репинское (близ Коломны). Повидимому, к этому же типу относится месторождение тамбовских песков, которые являются первоклассным формовочным материалом.

е) Эоловые, образовавшиеся в результате деятельности ветра. В пустынях они называются барханами, у берегов морей дюнами. Песчинки состоят из хорошо окатанных зерен кварца, которые отсортированы ветром по величине зерен. Преобладают частицы размером от 0,1 до 0,25 мм. Месторождения этого типа разрабатываются для стекольной промышленности в Полесье, Белоруссии, Поволжье и в Центрально-Промышленном районе.

ж) Морские, отложившиеся в прибрежных частях морей (современные и ископаемые, разного возраста). Пески эти отличаются однородностью, ничтожным содержанием глины, высоким содержанием окиси кремнезема и незначительным— окиси железа, Зерна обычно хорошо окатаны. Пески эти

распространяются на значительном пространстве и отличаются большей мощностью.

з) Оподзоленные пески, образовавшиеся в верхних горизонтах разнообразных по происхождению песков, в результате процесса оподзоливания. Находятся они под лёссом, торфяниками, болотами. Залегают в виде отдельных линз и гнезд, отличаются незначительной мощностью.

Кварцевые пески встречаются в самых разнообразных по возрасту отложениях—от силурийских до четвертичных.

Кварцевый песок представляет собой сырье, широко применяемое в различных отраслях промышленности и строительства.

Наибольшее количество песка потребляют: а) стекольное производство, б) производство растворимого стекла, в) фарфоро-фаянсовое производство, г) производство динаса, д) производство строительного кирпича, е) литейное производство (формовочные пески), ж) производство портландцемента, з) производство силикатного кирпича, и) приготовление бетона, к) приготовление цементно-бетонных покрытий в дорожном строительстве, л) испытание цементов (нормальный песок), м) приготовление асфальтовых смесей, и) производство кровельных рулонных материалов, о) паровозные песочницы на железнодорожном транспорте, п) в качестве абразивного материала, р) фильтрование водопроводной воды, с) приготовление основания под дорожные покрытия, т) железнодорожный балласт.

а) Стекольное производство. Стекло получается сплавлением кварцевого материала, щелочи и извести. Из кварцевых материалов чаще всего применяется кварцевый песок (реже кварцит или кремень). Песок входит в смесь в количестве 65—70%.

К кварцевым пескам предъявляют особые требования например: Американские заводы предъявляют к стекольным пескам следующие требования (табл. 1.2.1).

Требование к кварцевому песку

Таблица 1.2.1

Сорт стекла	Содержание в масс.% Fe_2O_3
Оптическое стекло	0,014-0,016
Химическое стекло	0,02
Белая бутылка и посуда	0,03 -0,04
Зеркальное стекло, но обычно не выше	0,05 -0,15 0,10
Некоторые заводы оконного стекла требуют песок с содержанием Fe_2O_3 не более	0,03

Выводы по литературному обзору

Анализ литературных источников показал, что для получения прозрачных стекол к сырьевым материалам предъявляют особые требования, например: требования SiO_2 не менее 98%; содержание красящих окислов должны составлять не более 0,03%

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы исследования и аппаратура

При изучении строения стекол существуют модельные методы. К ним относятся метод ЭДС, электродный, масс-спектрометрический метод и метод ядерного магнитного резонанса. И если первый имел применение уже на начальных этапах развития электрохимии, второй обязан своим происхождением стеклянному электроду, который нашёл полноценное применение одновременно и в качестве объекта исследования (материал стеклянного электрода), и в качестве прибора, дающего информацию не только о протекании процессов в веществе, из которого он состоит, но и косвенную — о его строении.. В числе первых, кто начал исследовать стекло методом ЯМР был американский физик Ф. Брэй. Сейчас арсенал модельных методов пополнился благодаря использованию конфокальной оптической микроскопии, позволяющей наблюдать расположение микрометровых коллоидных частиц объёмно. Атомы, образующие стекло, в опыте имитируются частицами коллоидного геля, взвешенными в полимерной матрице. Об экспериментах под руководством П. Рояла сказано в следующем разделе[53-54]

Изучение структуры монокристаллических веществ даже в настоящее время требует совершенствования экспериментальных методов и теории рассеяния. Теория М. Лауэ, закон Брэгга-Вульфа и рентгеноструктурный анализ идеальных кристаллов преобразовали законы кристаллографии Е. С. Фёдорова в законы, опирающиеся на понимание структуры и точных координат атомов базиса монокристалла: кинематическая — для идеального несовершенного (мозаичного) кристалла, и динамическая — для монокристалла — предоставляют значения интегральной рассеивающей способности, которые в этих случаях не пребывают в соответствии с экспериментальным значениям для реальных, значительно более сложных кристаллов. И для материаловедения наиважнейшими являются как раз эти отклонения от идеальной структуры,

изучаемые через дополнительное рассеяние рентгеновских лучей, не подразумеваемое ни кинематической, ни динамической теориями рассеяния идеальных кристаллов[53].

Именно решению вопроса о среднем порядке, о возможной структурной упорядоченности такого рода, посвящены опыты, проводимые под руководством П. Рояла, которые должны подтвердить гипотезу Ч. Фрэнка полувековой давности, в соответствии с которой запираение атомов в структуре стекла происходит в процессе взаимопроникновения икосаэдрических группировок — 20-гранных стереометрических фигур с пятикратной симметрией. Предварительные результаты опытов с очень упрощённой моделью стекла позволяют предположить справедливость этой гипотезы[54].

Рентгенографический анализ. Фазовый состав синтезированных соединений и материалов определяли рентгенографическим анализом. Дифракционные картины получены по методу порошка на установке Shimadzu на $\text{Cu K}\alpha$ излучении. Съёмка рентгенограмм осуществлялась с шагом 0,02 град, напряжение 30 кВ, ток 30 мА. В расчетах и при идентификации фаз использовали данные, приведенные Михеевым [55], а также базы данных WWW-МИНКРИСТ [56].

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС) — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 400-4000 см⁻¹ путем прессования пробы в таблетках бромида калия.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений. Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр (дисперсионный или с преобразованием Фурье).

Оптические свойства стекол и других прозрачных материалов (оптических ситаллов, прозрачной керамики) являются результатом взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Излучение оптического диапазона охватывает следующие длины волн: от 180 до 400 нм – ультрафиолетовая

область; от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50000 нм – инфракрасная область.

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла и многие оксидные материалы на основе SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

Оптическую плотность (пропускание) измеряют относительно эталона, пропускание которого принимают за 100%, а оптическую плотность — равной нулю. Спектрофотометр UV-2700 (Shimadzu, Япония) комплектуется приставкой с интегрирующей сферой, позволяющей снимать спектры диффузного отражения твердых образцов в области 220-1400 нм. Образцы для получения спектров отражения прессовали в виде дисков диаметром 20 мм, в качестве стандарта использовали сульфат бария.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Сырьевая база кварцевых песков Республики Узбекистан.

В нашей Республике исследовано 96 месторождений кварцевого и кварц-полевошпатового сырья [54]. К сожалению кварцевый песок этих месторождений не отвечают требованию ГОСТа для прозрачного стекла.

Кулантайское месторождение кварцевого песка по своим физико-химическим свойствам близко к пескам Джеройского месторождения. Имеет достаточно высокое содержание SiO_2 , невысокое Fe_2O_3 , Al_2O_3 и R_2O , но по содержанию TiO_2 значительно превосходит пески Джеройского месторождения. Поэтому, основываясь на химическом и минералогическом анализах этих песков, можно сделать вывод, что пески Кулантайского месторождения могут быть рекомендованы для проведения глубокого обогащения с целью получения кварцевого концентрата.

Керменинское месторождение кварцевого песка значительно отличается от рассмотренных ранее содержанием всех основных оксидов. По своим запасам это месторождение превосходит и Джеройское, и Кулантайское. Наличие Al_2O_3 до 5,2%, K_2O до 1,9%- и MgO до 0,6% характеризует присутствие полевых шпатов до 12%, что подтверждается минералогическим и химическими анализами. Наличие двух таких минералов, как кварц и полевой шпат, даст возможность судить об этих песках как о кварц-полевошпатовом сырье, пригодном после обогащения для силикатной промышленности.

Акмурдское месторождение кварцевых песков характеризуется высоким содержанием глинозема, достигающим в средней пробе до 3,5%, оксид железа до 1% и довольно низким содержанием кремнезема, не превышающим 85%. Несмотря на то, что запасы этого месторождения определены и утверждены, подробному исследованию этот песок не подвергался. Низкое содержание SiO_2 и высокое содержание Fe_2O_3 свидетельствуют о возможно больших трудностях

в обогащении с целью доведения содержания SiO_2 и Fe_2O_3 до кондиционных и поэтому не может быть рекомендовано как перспективное сырье для производства прозрачного стекла..

Майское месторождение кварцевых песков — разрабатываемый карьер, используемый в стекольной промышленности. Пески этого месторождения делятся на два горизонта: верхний — белые мощностью 12—15 м и нижний — желтые мощностью до 30 м. приблизительно в 10 раз уступают желтым. В настоящее время запасы белого песка почти исчерпаны. Желтые пески по своим характеристикам значительно уступают белым и содержат большое количество глинистых примесей, полевые шпаты, достигающее до 2%, находящееся в примазках и гидроксидных пленках. Однако пески этого месторождения, в том числе и желтые, могут быть рекомендованы к обогащению для получения Кварцевого концентрата.

Чиялинское месторождение кварцевого песка отличается от всех рассматриваемых ранее значительно большими запасами и, судя по химическому составу, может быть отнесено к кварц- полевошпатовому сырью. Наличие полевых шпатов в этих песках доходит до 30%. При решении вопросов обогащения этих песков для получения кварцевых и полевошпатовых концентратов могут быть комплексно решены проблемы обеспечения стекольной и керамической промышленности.

Карнабское месторождение каолинизированных гранитов представляет несомненный интерес как сырье для керамической промышленности и в связи с низким содержанием SiO_2 , не может быть рассмотрено как источник сырья для производства стекла.

Тозбулакское месторождение жильного кварца является наиболее подходящим для производства прозрачного стекла из всех месторождений кварцевого сырья Узбекистана. Высокое содержание SiO_2 , низкое Fe_2O_3 и TiO_2 , отсутствие полевых шпатов и Cr_2O_3 делает возможным применение этого сырьевого материала для получения всех видов стекол, кроме оптических и, без

обогащения. Однако из-за высокой твердости исходного продукта могут возникнуть большие трудности в добыче сырья и получении кварцевого концентрата нужного гранулометрического состава. Кроме того, необходимо отметить также, что месторождение не имеет крупных запасов, подъезд к нему крайне затруднен и потому возникнут дополнительные трудности с организацией карьера.

3.2 Исследование фракции кварцевых песков Джеройского месторождения

Химический состав сырья определен по стандартной методике. Проведенный анализ свидетельствует о высоком содержании оксида кремния SiO_2 – 98,8% , низким содержанием оксида Na и K, сумма которых — 0,6%, оксида титана — 0,06%, оксида алюминия—0,15%, а также не очень высоким содержанием Fe_2O_3 — 0,09%. Высокое содержание SiO_2 и низкое Al_2O_3 и CaO говорят о практическом отсутствии полевых шпатов, что подтверждается минералогическим анализом , по содержанию Cr_2O_3 песок почти кондиционен.

Таблица 3.2.1.

Химический состав кварцевого песка масс. %

Массовое содержание оксидов, %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	п.п.п
До обогащения								
98,8	0,15	0,09	0,17	-	-	0,2	0,4	0,19

Минералогический анализ показал, что основную массу породы составляет обломочный кварц. Содержание полевого шпата доходит до 1,8 %; глинистые 1,0; гидроокислы железа 0,09 %. (табл. 3.2.1).

Нами были исследованы гранулометрический, химический и минералогические анализы кварцевого песка Джеройского месторождения.. По

исследованию гранулометрического состава 60% песка представлено фракцией 0,5-25 мм, относящиеся к классу среднезернистых песков. Данные гранулометрического состава приведены в табл. 3.2.2.

Таблица 3.2.2.

Гранулометрический состав песка

Месторождение	Выход, %, фракция, мм						
	0,8	0,8-0,5	0,5-0,4	0,4-0,3	0,3-0,2	0,2-0,16	0,16-0,05
Джеройское	0,2	2,8	4,6	19,74	49,66	16,48	6,52

Как видно из таблицы наличие в песке мелкой (0,01 мм.) и крупной (1 мм.) фракций способствует стекловарению.

Таблица 3.2.3.

Минералогический состав песка

Минералы	Содержание, масс.%. Джеройское
	Кварц
Полевые шпаты	Ед.зн
Слюды	Ед.зн
Обломки руд	Ед.зн
Хлорит	-
Магнетит	Ед.зн
Пиркон	Ед.зн
Турмалин	Ед.зн

Вредные примеси встречаются редко в виде зерен. с целью получения кварцевых и полевошпатовых концентратов после обогащения могут быть рассмотрены Керменинское и Чиялнское месторождения кварцевых песков.

По гранулометрическому составу проба кварцевого песка Майского месторождения несколько отличается от проб других месторождений распределением фракций в классах крупности (0,5—0,4—0,32—0,2—0,16—0,1 мм). (турмалин, рутил).

Химический состав кварцевого сырья приведена в табл.3.2.3. Как видно из таблицы химический состав кварцевых песков приведенных месторождений

Среди исследованных месторождений рассматриваемого сырья особый интерес представляет песок месторождения Джеройского месторождения, так как в них не содержатся примеси железа, такие как значительно сложнее, чем минералогический состав жильного кварца, и поэтому разработка технологии их глубокого обогащения была затруднена из-за различного содержания в них таких основных минералов, как кварц, полевые шпаты, глинистые, гидроксиды железа и минералы тяжелой фракции

Химический состав кварцевого сырья

Таблица 3.2.4.

Месторождение	С о д е р ж а н и е , %														
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	CO ₂	As ₂ S	n.n.n
Джеройское	98,72	0,05	0,04	-	-	0,15	0,17	-	0,4	0,20	—	-	-	-	0,19
Керменинское	87,2	0,89	0,07	0,2	0,004	5,22	0,56	0,64	1,94	0,58	0,01	0,07	0,22	0,04	2,14
Чиялинское	75,86	0,93	1,15	0,1	—	11,34	1,47	0,25	4,89	2,70	—	0,16	0,86	—	0,86
Курганчинское**	96,9	0,052	—	0,02	0,004	1,09	0,34	0,08	0,56	0,08	—	0,05	—	—	0,3
Майское (белый)	94,2	0,18	—	0,06	0,001	2,79	0,39	0,20	1,2	0,2	0,004	0,09	0,06	—	0,54
Кулантайское	96,7	0,20	0,03	0,68	0,003	1,62	0,44	0,23	0,22	0,10	0,01	0,08	0,22	0,02	0,44
Новоселовское	98,72	0,032	—	0,045	—	0,63	0,11	0,15	0,11	0,06	—	—	—	—	0,14
Гозбулакское* (белый)	98,73	0,031	—	0,003	—	0,46	0,1	0,14	0,05	—	—	—	—	—	0,1
Гозбулакское* (серый)	98,2	0,21	—	0,001	0,001	0,56	0,1	0,03	0,16	0,1	0,02	—	—	—	0,2

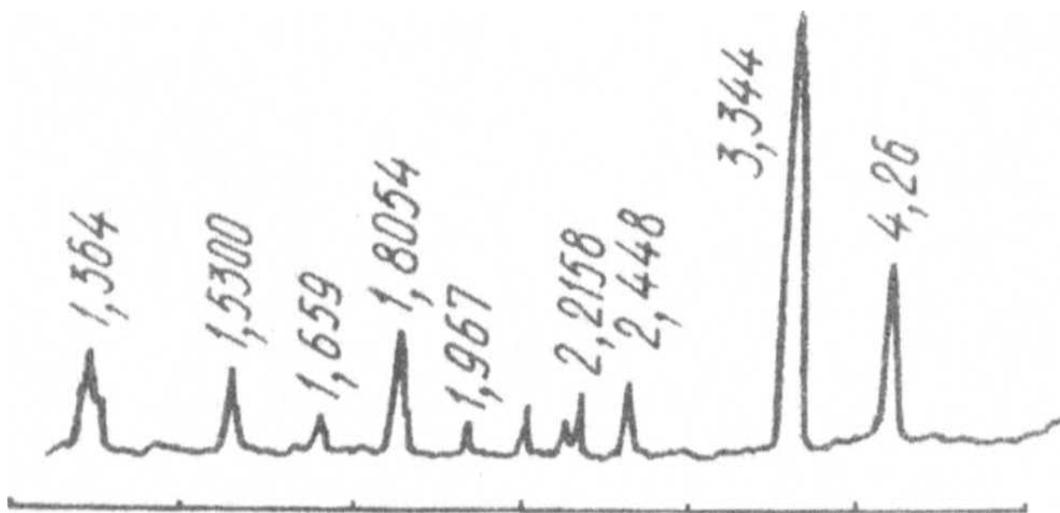


рис. 3.1.1. Дифрактограмма кварцевого песка Джеройского месторождения

Джеройские пески, содержащие полевые шпаты в меньшем количестве, чем Ксрменинские можно обогатить по более простой схеме. В этой схеме флотация полевых шпатов заменена их измельчением в процессе оттирки с последующей отмывкой на концентрационном столе. Майские пески, содержащие около 10% полевых шпатов, обогащались путем сухой оттирки, солянокислотной обработкой, катионной флотацией и сухой магнитной сепарацией. Особенностью солянокислотной обработки этих песков являлось разбавление HCl смесью HF, H₂SO₄ и H₂O, выбрасываемой из агрегатов химической полировки хрустальных изделий в соотношении 1 : 1 . При этом наблюдалось значительно более активное растворение пленок оксидов железа с поверхности кварцевых зерен.

Таким образом, рассмотрев существующие источники кварцевого сырья Узбекистана с целью применения его для варки прозрачного стекла можно сделать следующие выводы:

1. В нашей Республике имеющиеся месторождения кварцевого и кварц-полевошпатового сырья не отвечают требованию ГОСТа для прозрачного стекла. Для получения прозрачного стекла следует их обогащения .

2. Особое внимание заслуживают Джеройское месторождение кварцевых песков, а также месторождение Тозбулакского жильного кварца, как природно-чистое кварцевое сырье, продуктом обогащения которого может быть кварцевый концентрат;

3. Джеройское месторождение содержит высокое содержание SiO_2 и низкое Al_2O_3 и CaO говорят о практическом отсутствии полевых шпатов, что подтверждается минералогическим анализом, по содержанию Cr_2O_3 песок почти кондиционен. Таким образом, очевидно наличие кварцевого сырья достаточно высокого качества, вполне пригодного для обогащения с целью получения кварцевого концентрата для варки прозрачного стекла.

Природный минерал пиррофиллит – гидратированный алюмосиликат, его химическая формула $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллохимическая – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Он принадлежит к группе глинистых слоистых минералов (филлосиликатов) в соответствии с классификацией, основанной на кристаллографической структуре. К ним относятся каолинит, галлуазит, пиррофиллит, монтмориллонит, слюда, иллит [21]. Плотность пиррофиллита 2.8–2.9 г/см³, излом неровный, цвет белый, иногда с желтоватым или зеленоватым оттенком; встречается в природе в виде пластинчато-лучистых и сплошных скоплений.

Минерал химически инертен к действию сильных кислот и щелочей, что обусловлено образованием поверхностных защитных пленок, препятствующих проникновению реагента вглубь кристаллов в период реакции [22].

Как известно, при нагревании происходят следующие превращения пиррофиллита: конституционная вода удаляется полностью в интервале 700–900°C; продуктом полной дегидратации является метапиррофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. При 1150°C метапиррофиллит разлагается с образованием муллита и кристобалита.

Конечными продуктами высокотемпературных превращений являются огнеупорные соединения – муллит и кристобалит, типичные для всех обожженных алюмосиликатов: каолинита, кианита, андалузита, силлиманита, топаза и др. [23].

Использование в керамической промышленности определяется рядом ценных технологических свойств пирофиллита и минералов, содержащихся в его породе [24, 25]. Низкая твердость обуславливает хорошую механическую обрабатываемость. Высокая химическая инертность к действию сильных кислот позволяет использовать породы для получения кислотоупоров, причем кислотоупорность изделий достигает 98.8–99.9%. Введение пирофиллита в составы стекла позволяет снизить температурный коэффициент линейного расширения, повысить высокую механическую и термическую стойкость стекла. Отмеченные технологические характеристики определяют возможности использования пирофиллитового сырья при разработке новых составов стекол [26–28].

Средний химический состав породы следующий, мас. %: 76,07 SiO₂; 19,36 Al₂O₃; 0,42 Fe₂O₃; 0,14 TiO₂; 0,32 CaO; н/об. MgO и Na₂O; 0,10 K₂O; 3,30 п.п.п.

Рентгенографическое исследование исходной и термообработанных образцов породы показало [29, 30], что основными составляющими породы являются пирофиллит и кварц, имеются также слабые рефлексы серицита и каолинита. Рассчитанный минералогический состав породы включает 67% пирофиллита, 31% кварца, менее 1% серицита и около 1% каолинита.

В результате обезвоживания пирофиллита и перестройки его критсалической решетки, которая сохраняется до 1200°C. При этой же температуре появляется муллит. Наличие кристобалита отмечается при 1300°C. Начиная с 1350°C фиксируется переход кварца в аморфную стеклообразную фазу.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОБОГЩЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ДЖЕРОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

4.1. Способы обогащения кварцевого песка

За границей кварцевый песок обогащают разными способами. К кварцевому песку предъявляют жесткие требования так, способы обогащения кварцевого песка Британские стекольные завода заключается глубоким обогащением, применяющие пески согласно техническим условиям, приведены в табл. 4.1.1

Требование к кварцевому песку

Таблица 4.1.1

Назначение песка	Содержание в %	
	SiO ₂ не менее	Fe ₂ O ₃ не более
Песок светлый для простых белых бутылок и банок	98	0,0
Белый, промытый для прозрачного стекла	98	0,05
Белый, промытый для зеркального и листового стекла .	99	0,05
Для оптического стекла белый, промытый промытый	более 99	менее 0,05

Требования немецких заводов менее строги. Ниже приводятся анализы наиболее известных мытых песков в США, Англии, Таблица 4.1.2.

Во всех приведенных технических условиях основным требованием для стекольных песков помимо высокого содержания SiO_2 является содержание железа, которое определяет пригодность песка для того или иного сорта стекла. Железо входит в состав песка в виде окиси.

Химический состав кварцевых песков, масс.%

Таблица 4.1.2

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O},$ Na_2O	П.п.п
США								
Pennsylvania Glass Sand Co	99,82	0,014	0,012	-	Следы	Следы	-	-
Berkeley Springs (Зап. Виргиния)	99,88	0,006	0,094	-	0,011	0,011	-	-
Kentucky Tip-Top	99,14	0,02	0,23	-	0,21	0,08	-	0,52
Англия								
Lynn (промытый 2 раза)	98,22	0,06	0,56	-	0,16	0,02	-	0,33
Waes	98,13	0,03	0,41	-	0,16	-	Следы	0,28
Германия								
Нивельштейн	99,89	0,008	0,01	0,03	-	-	0,01	0,04

I								
Хоэнбокка (промытый 6 раз)	99,92	0,014	0,04	0,03	-	-	0,02	0,05

закуси и является самой вредной примесью. Закисное железо придает стеклу зеленоватый оттенок, окисное — желтый. Во время варки стекла атмосфера в печи бывает большею частью восстановительная, вследствие чего стекло получается с зеленоватым оттенком. При малом содержании железа зеленоватое стекло можно обесцветить прибавкой незначительного количества перекиси марганца, окиси никеля, или селена, которые окрашивают стекло в дополнительный к зеленому красный или розовый цвет. Полное обесцвечивание стекла удастся при содержании в нем окиси железа не более 0,1%.

Однако с усилением той или иной окраски стекло становится менее прозрачным, так как задерживает часть проходящих через него лучей. Поэтому песок, содержащий более 0,1% окиси железа, при применении обесцвечивающих веществ не может дать хорошего, в полнее бесцветного стекла, даже если бы остальные материалы совсем не содержали железа.

При изготовлении стекла, для которого допускается окраска в зеленый и желтый цвет, могут применяться пески с более высоким содержанием железа.

Предельное содержание железа должно устанавливаться в каждом конкретном случае.

Другими примесями, нередко встречающимися в стекольных песках, являются глинозем, окись кальция, щелочи, окислы титана и хрома и органическое вещество. Глинозем, который входит в состав глины, является обычной примесью в песке. Наблюдения практиков, а также произведенные в последнее время исследования показали, что при замене части извести глиноземом стекло приобретает ряд положительных качеств. Поэтому на многих стекольных заводах глинозем вводится в состав стекла в количествах

больших, чем это делалось раньше. В простом бутылочном стекле содержание глинозема иногда доходит до 10%.

Окись кальция, которая также является частой примесью кварцевых песков, обычно присутствует в хороших песках только в десятых долях процента. В таком количестве, она не оказывает вредного влияния на стекло, так как не превышает нормы, которая предусматривается составом шихты для обыкновенных сортов стекла.

Если содержание окиси кальция в песке больше 0,5%, но не выше нормы, то желательно, чтобы оно было по возможности постоянным и заводам не приходилось бы подбирать рецепты для каждой партии.

Окись магния в хороших песках содержится в таком малом количестве, что ею обычно пренебрегают.

Щелочи в незначительном количестве часто присутствуют в песках, но они не принимаются во внимание, так как входят в состав шихты всех обыкновенных сортов стекла.

Окислы титана и хрома являются вредными примесями, так как окрашивают стекло.

Органические вещества встречаются в виде растительных остатков, обычно примесь их незначительна и не нормируется. Для некоторых специальных видов стекла она нежелательна.

Величина зерен имеет важное значение для стекольных песков, так как она оказывает большое влияние на скорость и равномерность варки стекла.

Необходимо, чтобы зерна были по возможности одного размера, т. е. чтобы не было слишком мелких и слишком крупных зерен. При варке стекла растворение зерен песка идет с их поверхности. Поверхность же зерен тем больше, чем мельче зерна, поэтому мелкие зерна растворяются быстрее; когда масса мелких зерен уже превратится в стекло, более крупные зерна еще не успевают раствориться и стекло получается с „камнем“. Слишком мелкий песок имеет тот недостаток, что он дает в стекле очень мелкие пузырьки, которые трудно

удалить, так называемую „мушку". Кроме того, при применении в ваннных печах мелкий песок частично уносится тягой в регенераторы и дымоходы.

Поэтому хороший стекольный песок должен содержать максимальное количество зерен диаметром 0,10~0,50 мм. Некоторые первоклассные пески на 95% состоят из зерен диаметром 0,10— 0,25 мм.

Однако в том случае, если песок более мелкозернистый, чем это требуется техническими условиями, но месторождение является единственным источником снабжения завода, необходимо иметь в виду, что такой песок может быть использован путем некоторого изменения и усложнения технологического процесса. Опыт американских заводов и исследования Института стекла показали, что мелкие пески могут дать вполне качественное стекло. Институт стекла применял магнитогорский пылевидный песок (марша- лит), который на 90% проходил через сито с 10000 отв/см^2 и получал положительные результаты: стекло легко проваривалось и дегазировалось (не давая „мушки*").

Форма зерен песка не нормируется, так как она не оказывает существенного влияния на качество стекла. Остроугольные пески имеют, правда, большую поверхность и потому быстрее растворяются, однако это имеет значение только в начале варки, пока зерна не сплывились снаружи, после чего они ведут себя так же, как и округлые зерна.

Американские пески, несмотря на округлую форму, отличаются высоким качеством, и американские заводы требуют только, чтобы песок соответствовал установленным нормам по химическому составу и величине зерна.

Содержание железа является основным фактором при оценке стекольного песка. Однако при решении вопроса о пригодности песка какого-либо месторождения для этой цели необходимо учитывать весь комплекс технико-экономических условий эксплуатации данного месторождения.

На месте потребления не всегда удастся найти песок требуемого качества, поэтому в ряде случаев приходится прибегать к переработке в целях получения

желаемого- материала. Переработка эта может производиться следующим образом:

- разделением песка на фракции по величине зерен путем просеивания его через сита;
- удалением из песка мелких частиц путем промывки водой;
- отделением материалов, содержащих железо, при помощи магнитной сепарации.

В простейшем случае просеивание производится вручную через наклонно поставленные сита-грохота для отделения крупных частиц: дресвы, щебня, гравия, крупного песка. Такое отсеивание крупных зерен производится на стекольных заводах. Просеиванию подвергаются также пески, применяемые для приготовления бетона и для песочниц, паровозов. В некоторых случаях просеивание производится на механизированных установках в специальных наклонно-поставленных ситах-барабанах, стенки которых представляют собой пояса сит с разными отверстиями.

Удаление мелких частиц производится обычно путем (промывки песка. Такой переработке подвергаются в некоторых случаях пески, употребляемые для песочниц паровозов. Для этого пользуются аппаратами разных конструкций, начиная с простейших и кончая сложными комбинированными. Принцип действия этих аппаратов заключается в том, что песок перемещается водой по ступенчато расположенным лоткам или же песок тщательно перемешивается в водяной или песчаной ванне специальными лопатками, гребнями, ковшами, установленными на оси барабана-ванны.

Переработка песка путем промывания применяются некоторыми стекольными заводами. Под действием струи воды песок взмучивается, промывается, причем глина и мелкий песок удаляются в верхний вырез, помещающийся в воронке.

Для переработки формовочных песков необходимо существования обогатительных фабрик. Должно производиться промывание песка и затем

просеивание его через сита. Для удаления из песка минералов, содержащих железо трудных минералов или силикатов железа, применяют магнитную сепарацию.

Заграницей переработка песка применяется в широких размерах. Лучшие сорта стекольных и формовочных кварцевых песков готовятся промывкой и сортировкой. Промывают в бассейнах или механических мойках многократного действия: винтовых или водоструйных (системы Керлинга). После промывки пески сушат в огневых или паровых сушилках и сортируют на барабанных, вибрирующих или сотрясательных ситах, отбирая ' песок определенной величины. В результате такой переработки получается песок с однородным зерновым составом и содержанием окиси железа значительно меньшим, чем в исходном материале.

Так, промывкой песка можно снизить содержание Fe_2O_3 с 0,19 до 0,03%. На предприятиях гидравлическая переработка песков из слабосцементированных песчаников дает снижение Fe_2O_3 с 0,043%, до 0,025 %, а в Миссури - с 0,075 до 0,031 %.

4.2 Разработка технологии обогащения кварцевого песка Джеройского месторождения

Очистка кварцевых песков отбрасывает немного или микродоза примеси от кварцевых песков, техника разделения высокого уровня сложности получена концентратами кварцевых песков и кварцевыми песками высокой чистоты, технологии чистоты кварцевых песков в Китае и за границей заключают промывку, классификационное обесшламывание, промывку, магнитное обогащение, кислотное выщелачивание, выщелачивание микробов и так далее.

Промывка

Промывка с помощью механической силы и силы трения между минеральными частицами отбросит плёнчатое железо поверхности кварцевых

песков, грязевые руды с примесью и минеральные агрегаты, которые не образовались мономерами.

Флотация

Слюды и обогащение кварца трудные, под условием кислотности применяют коллекторы анионов или под щелочным условием используются анионо-катионные коллекторы для флотации, что достигнет хороших результатов. В общем после промывки, обесшламывания, магнитного обогащения и флотации, чистота силикаренита составит более 99%, чтобы удовлетворить потребности технических силикаренитов.

Кислое выщелачивание

Разбавлённая кислота дает прекрасный результат для сброса железа и алюминия, а для этого используется кислое выщелачивание с концентрированной серной кислотой и царской водкой для сброса титана и хрома. Контролируют разные факторы в соответствии с требованием конечного содержания кварца, постараются снизить концентрацию, температуру и дозу кислот, чтобы осуществить чистоту кварца под условием низкой себестоимости обогащения руд.

Грохочение

Технологию грохочения для классификации-сухого магнитного обогащение-промывка сильного действия лекарств-флотацию, и в конце концов SiO_2 97.62% Fe_2O_3 0.24 Al_2O_3 1.11% дают хорошие результаты с технической и экономической точкой зрения.

Характеристика обогащения кварцевых песков

Таблица 4.2.1

Сравнение перед реконструкцией и после реконструкции	Технология	Показатели концентрата песка
Перед реконструкцией	грохочение для классификации- сухое магнитное обогащение- промывка	SiO ₂ -97.62% Fe ₂ O ₃ -0.24% Al ₂ O ₃ -1.11%
После реконструкции	грохочение для классификации- сухое магнитное обогащение- промывка сильного действия .	SiO ₂ -99.4% Fe ₂ O ₃ -0.052% Al ₂ O ₃ -0.048%

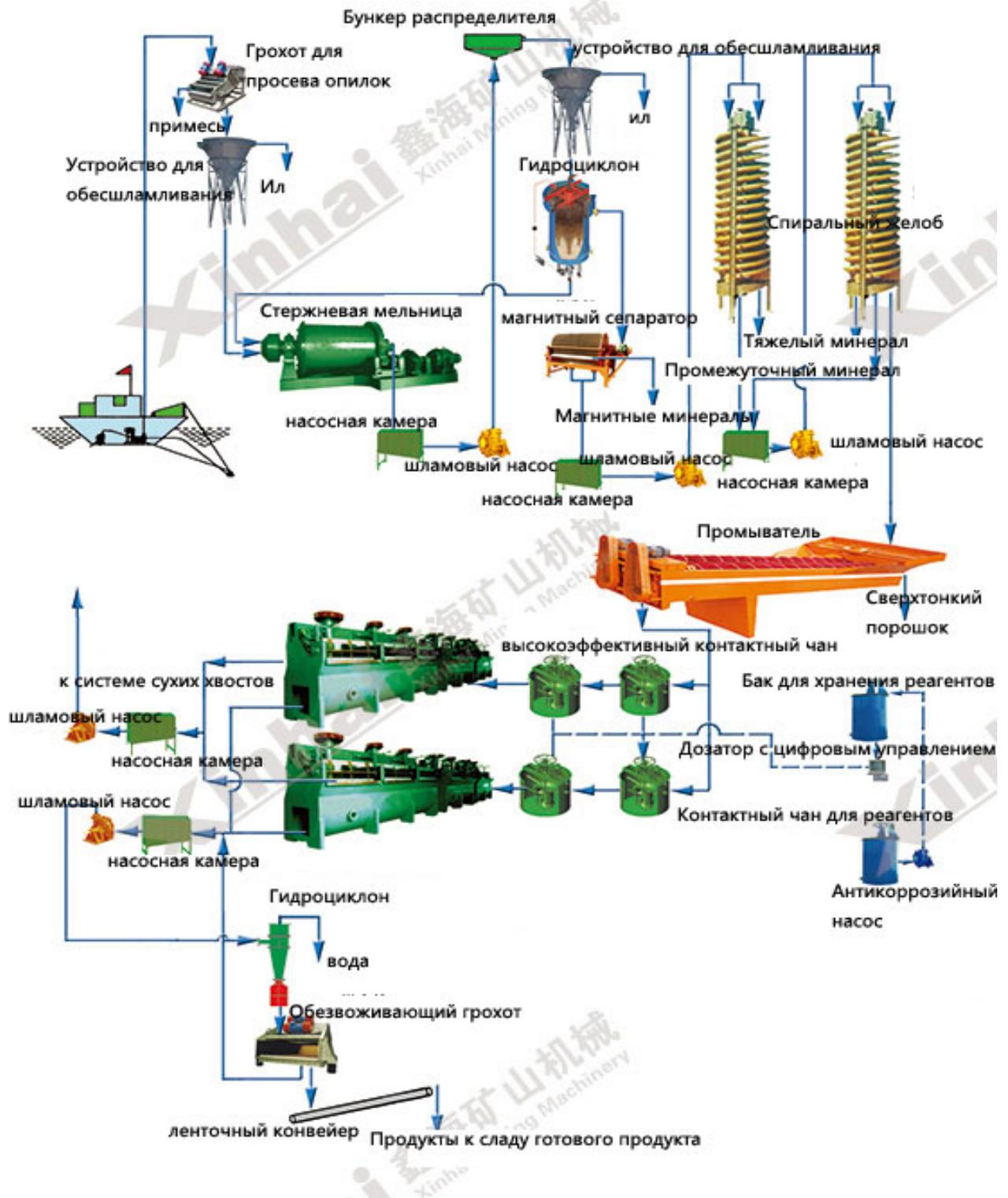


Рис. 4.2.1 Технологическая схема глубокого обогащения кварцевого песка

ГЛАВА V. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА С ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ ВЫТЯГИВАНИЕМ

5.1 Выбор оптимального состава прозрачного стекла с горизонтальным вытягиванием

Проблема получения прозрачного стекла на основе местных кварцевых песков особенно остро встала после обретения независимости. В Узбекистане имеется более ста месторождений кварцевых песков. Отсутствие перерабатывающей промышленности, позволяющей обогащать многочисленные месторождения кварцевых песков, не способствовало решению этой проблемы. Химический анализ кварцевых песков некоторых месторождений позволил предположить о возможности получения на основе природных кварцевых песков прозрачного стекла.

Нами исследована возможность получения прозрачного стекла на основе кварцевого песка Джеройского месторождения. Разработана схема обогащения песка, включающая процессы магнитного воздействия и оттирки (рисунок). Химический состав кварцевого песка этого месторождения до и после обогащения приведен в таблице 5.1.1.

Химический состав кварцевого песка

Таблица 5.1.1.

Массовое содержание оксидов, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п
До обогащения								
98,8	0,15	0,07	0,18	-	-	-	0,4	0,19
После обогащения								
98,84	0,15	0,03	0,18	-	-	-	0,4	0,19

Таблица 5.1.2.

Химический состав стекла

Химический состав				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Na ₂ O
1	72	2	11	15
2	71	3	11	15
3	72	4	11	13
4	72	6	11	11

Использованная схема обогащения кварцевого песка позволила снизить содержание оксида железа до 0,03 %, доведя марку до ВС-03 0-С по ГОСТ 22551-77.

Разработан состав- стекольной шихты на основе местных сырьевых ресурсов.

Химический состав сырьевых компонентов шихты приведен в таблице 5.1.3.

Таблица 5.1.3

Химический состав сырьевых компонентов стекольной шихты

Наименование	Массовое содержание оксидов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	NO ₂	CO ₂	п.п.п.
Доломит	1,5	0,12	0,23	32,4	18,5	-	-	-	-	-	43,6
Известняк	1,0	0,12	0,10	54,2	0,6	-	-	-	-	-	44,4
Сода	-	-	-	-	-	-	-	58,5	-	41,5	-
Сульфат натрия	-	-	-	-	-	-	-	43,5	-	56,5	-
Селитра	-	-	-	-	-	-	-	35	65	-	-
Глинозем содержащий	-	95,93	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-

ОТХОД											
-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Разработанная схема обогащения кварцевого песка и шихтовый состав внедрены на стекольном заводе «ASIL OYNA». Это позволило повысить прозрачность стекольных тарных изделий.

Таблица 5.1.4.

№	Наименование компонентов	1	2	3
1	Кварцевый песок (джерой)	700	800	-
2	Кв. песок (пролетарский)	-	-	895
3	Сода кальцинированная	212	299,4	260
4	Доломит	112	223,0	138
5	Сульфат натрия	5,3	0,5	7,0
6	Уголь	-	0,5	-
7	Глинозем	8,6	3,0	-
8	Селен	-	0,015	0,015
9	Кобальт	-	0,004	0,0018
10	Натрий нитрат	-	1,5	17
11	Мел	74	-	-
12	Портахром	-	-	-

13	Шихта	1115,96	1327,9	1317,02
14	Вода	43	40,0	70
15	Стеклобой возврат	-	200,0	-
16	Стеклобой привозной	-	-	450

Химический состав сырьевых компонентов, используемых в АО «Кварц»

Таблица 5.1.5

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	NO ₂	SO ₃	CO ₂	П.П. П
Кварцевый песок (Джерой)	98,8	0,15	0,07	0,18	-	-	-	0,4	-	-	-	0,19
Доломит	1,5	0,12	0,23	32,4	18,5	-	-	-	-	-	-	43,6
Известняк	1,0	0,12	0,10	54,2	0,6	-	-	-	-	-	-	44,4
Сода	-	-	-	-	-	-	-	58,5	-	-	41,5	-
Сульфат натрия	-	-	-	-	-	-	-	43,5	-	-	56,5	-
Селитра	-	-	-	-	-	-	-	35	65	-	-	-

Гранулометрический состав сырьевых компонентов

Кварцевый песок полностью проходит через сито №081
Доломит и известняк полностью проходит через сито №1,6
Сода техническая и сульфат натрия полностью проходит через сито №1,2
Гранулометрический состав кварцевого песка

Таблица 5.1.6.

№ сита	Остаток после обработки
850	0,265
600	0,942
425	3,088
150	94,289
75	1,344
Дно	0,072

Таблица 5.1.7.

Физические свойства опытных стекол

Физические свойства стекла	Индекс стекла		
	1	2	3
Плотность, г/см ³	2,82	3,08	2,94
Показатель преломления	1,543	1,550	1,543

КЛТР, град ⁻¹	95,2*10 ⁻⁷	105* 10 ⁻⁷	97,7*10 ⁻⁷
Температура размягчения, °С	535	543	519
Химическая устойчивость потери, %	0,25	0,234	0,232

5.2 Исследование структуры прозрачного стекла

Строго говоря, экспериментальные методы исследования строения стёкол насчитывают менее ста лет, поскольку к таковым во всей полноте представления о структуре стекла можно отнести только методику рентгенографического анализа, действительно, дающую реальную картину строения вещества. В числе первых, кто начал использовать рассеяние рентгеновского излучения для анализа строения стёкол. Однако первостепенную роль не только в теоретическом аспекте вопроса, оценке термодинамических характеристик, но и в реализации эксперимента, в понимании методики его постановки, в оценке и согласовании с теорией его результатов, играют так называемые модельные методы.

Изучение структуры монокристаллических веществ даже в настоящее время требует совершенствования экспериментальных методов и теории рассеяния.

Дополнительные сложности возникают при исследовании структур жидких и стеклообразных веществ, не предполагающих применения даже подобия методов кристаллографии, кристаллохимии и физики твёрдого тела — наук изучающих твёрдые кристаллические тела.

Вышеизложенные предпосылки стали основой для возникновения почти полутора десятков гипотез строения стекла, значительная часть их, опирающаяся лишь на сравнительно узкий круг свойств и закономерностей, не подвергнутых гносеологическому анализу степени достоверности, лишена первичной базы для формирования теории, тем не менее с эффектными названиями регулярно декларируется. Уже были кристаллиты, беспорядочная сетка, полимерное строение, полимерно-кристаллитное строение, ионная модель, паракристаллы, структоны, витроиды, стеклоны, микрогетерогенность, субмикронеоднородность, химически неоднородное строение, мицеллярная структура, и другие названия, возникновение которых продиктовано потребностью истолкования результатов одного, в лучшем случае — нескольких частных экспериментов. Оптимисты требуют строгой общей теории стеклообразного состояния, пессимисты вообще исключают возможность её создания[53].

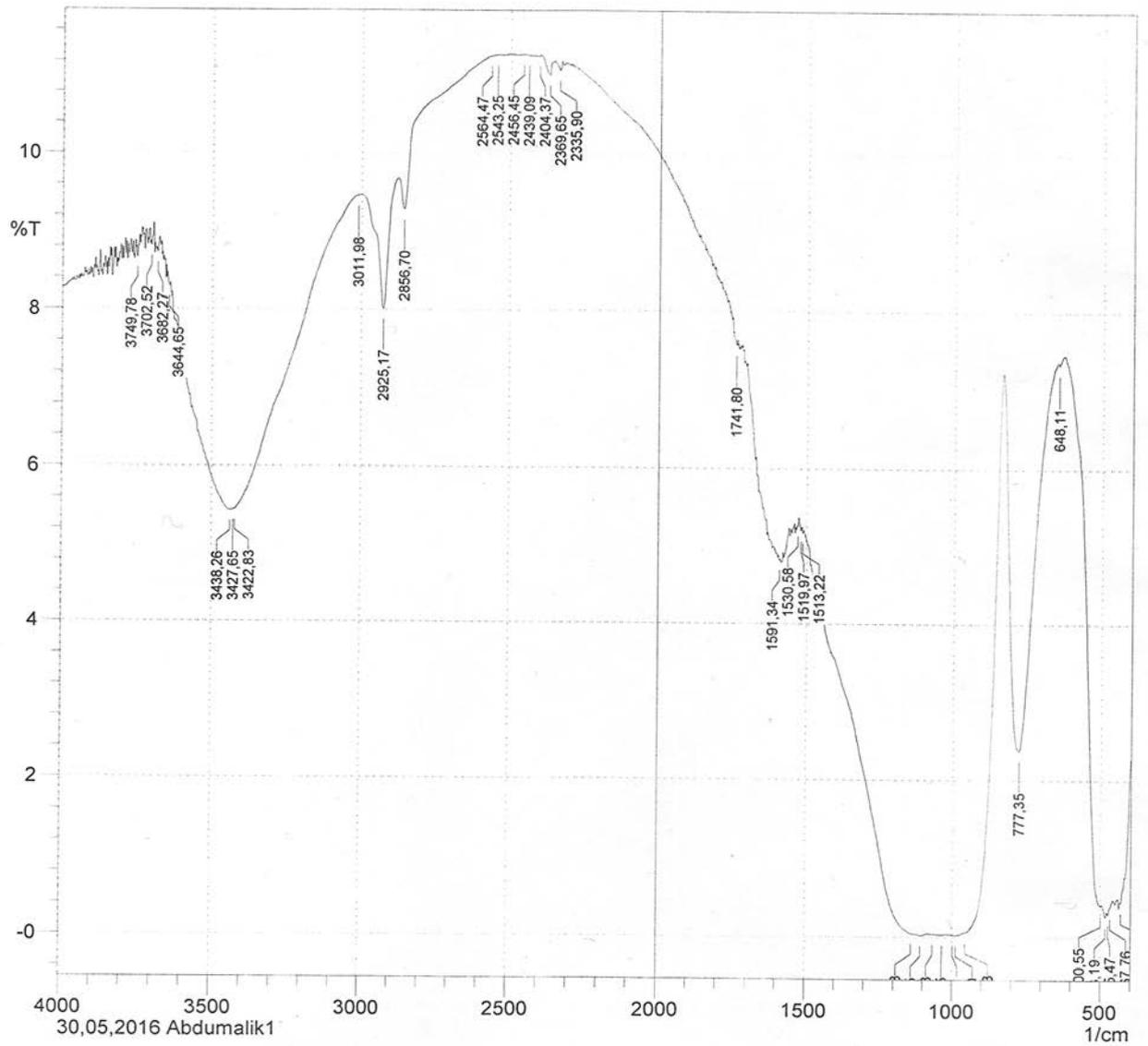
В отличие от кристаллических твёрдых тел (все атомы упакованы в кристаллическую решетку), в стеклообразном состоянии такой дальний порядок расположения атомов отсутствует. Стекло нельзя назвать и сверх вязкой жидкостью обладающей лишь ближним порядком — взаимным упорядочением только соседних молекул и атомов. Для стёкол характерно наличие так называемого среднего порядка расположения атомов — на расстояниях, лишь немногим превышающих межатомные.

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС) — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре

падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 400-4000 см⁻¹ путем прессования пробы в таблетках бромида калия.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений.

Проведенные нами ИК-спектроскопические анализы показали, что в двух образцах наблюдается широкая полоса поглощения кварца в области 900—1200 см⁻¹ с основным максимумом при 1040—1060 см⁻¹ а также интенсивная полоса поглощения при 420—526 см⁻¹, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям связей Si—O—Si, что свидетельствует об изменениях в структуре кремнекислородных тетраэдров, связанных с процессом взаимодействия SiO₂ с остальными компонентами шихты. Кроме того, увеличенная интенсивность поглощения полосы 900—1200 см⁻¹ связана с образованием однотипных кремнекислородных комплексов. Таким образом, можно сделать вывод, что на спектрах всех образцов хрусталей имеются полосы поглощения, присущие силикатным стеклам: глубокий минимум в области 900—1200 см⁻¹, полосой поглощений в области 799 см⁻¹ и полосами в области 420—520 см⁻¹. Кривые ИК-спектров приведены на рис. 5.2.1. – ИК спектр опытного стекла №3 на основе Пролетарского песка.

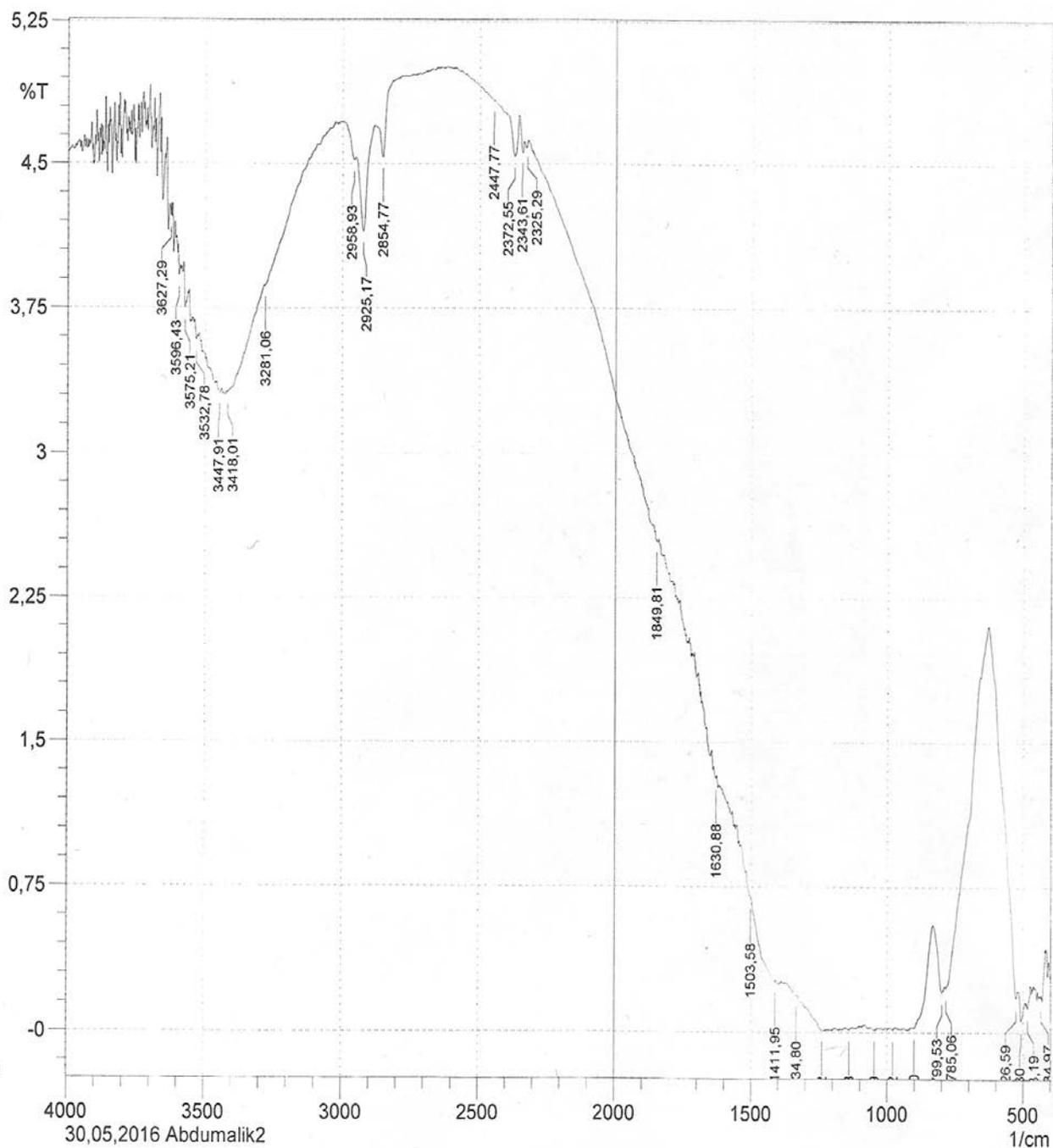


Comment;
30,05,2016 Abdumalik1

Date/Time; 30.05.2016 12:36:42
No. of Scans;
Resolution;
Apodization;
User; MASTURA

Рис. 5.2.1. – ИК спектр опытного стекла №3 на основе Пролетарского песка

No.	Peak	Intensity	Corr. Int	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	433,04	0,451	0,045	434,97	419,54	34,604	0,258
2	467,76	0,38	0,012	468,72	460,04	20,525	0,031
3	475,47	0,299	0,04	477,4	469,69	19,128	0,232
4	483,19	0,268	0,097	493,8	478,37	38,415	1,003
5	500,55	0,414	0,115	628,82	498,62	196,63	0,801
6	648,11	7,327	0,046	650,04	633,64	18,548	0,017
7	777,35	2,384	0,078	779,28	651	167,445	0,153
8	956,73	0,06	0,17	959,63	836,18	263,578	3,81
9	987,6	0,023	0,008	994,35	982,77	41,343	0,701
10	998,21	0,03	0,003	1003,03	995,31	26,995	0,191
11	1034,85	0,03	0,007	1039,68	1029,07	36,929	0,551
12	1066,68	0,04	0,003	1070,54	1060,89	32,658	0,171
13	1108,15	0,023	0,004	1124,55	1106,22	64,275	0,369
14	1139,98	0,051	0,013	1408,1	1139,01	545,921	-90,741
15	1513,22	5,173	0,057	1516,11	1510,33	7,434	0,017
16	1519,97	5,198	0,086	1526,72	1517,08	12,338	0,036
17	1530,58	5,262	0,028	1531,55	1527,69	4,92	0,005
18	1591,34	4,826	0,028	1596,16	1589,41	8,879	0,014
19	1741,8	7,569	0,098	1750,48	1737,94	14,007	0,037
20	2335,9	11,086	0,026	2336,86	2329,15	7,359	0,009
21	2369,65	11,025	0,184	2398,59	2362,9	34,001	0,124
22	2404,37	11,27	0,011	2414,02	2399,55	13,713	0,003
23	2439,09	11,279	0,006	2452,59	2434,27	17,363	0,002
24	2456,45	11,293	0	2457,42	2453,56	3,654	0
25	2543,25	11,286	0,001	2544,22	2540,36	3,655	0
26	2564,47	11,271	0,001	2565,44	2545,18	19,195	0
27	2856,7	9,277	0,499	2875,99	2565,44	301,557	0,422
28	2925,17	8,009	1,585	3000,4	2876,95	129,014	3,213
29	3011,98	9,451	0,004	3012,94	3005,22	7,903	0
30	3422,83	5,443	0,021	3424,76	3013,9	463,224	0,221
31	3427,65	5,431	0,012	3429,58	3424,76	6,098	0,002
32	3438,26	5,428	0,008	3440,19	3430,55	12,2	0,003
33	3644,65	8,29	0,106	3648,51	3639,83	9,377	0,031
34	3682,27	8,726	0,092	3684,2	3676,48	8,139	0,017
35	3702,52	8,809	0,107	3704,45	3695,77	9,109	0,029
36	3749,78	8,66	0,145	3751,71	3743,03	9,169	0,029



Comment;
30,05,2016 Abdumalik2

Date/Time; 30.05.2016 12:45:41
No. of Scans;
Resolution;
Apodization;
User; MASTURA

Рис. 5.2.2. – ИК спектр опытного стекла №2 на основе Джеройского песка

No.	Peak	Intensity	Corr. Int	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	434,97	0,1795	0,0128	436,9	432,07	13,155	0,0612
2	483,19	0,1244	0,0151	484,15	471,62	34,646	0,1926
3	507,3	0,0606	0,1127	515,98	497,66	54,5219	3,5972
4	526,59	0,1778	0,0265	628,82	525,62	204,8954	-22,4286
5	785,06	0,2271	0,0696	789,88	659,68	277,342	-6,4225
6	799,53	0,2079	0,0435	833,28	795,67	91,9407	-0,6011
7	900,8	0,0233	0,0235	903,69	833,28	200,6622	-5,5626
8	978,92	0,0126	0,0131	992,42	971,2	78,8567	2,4136
9	1047,39	0,0126	0,0033	1049,32	1033,89	58,3619	0,7634
10	1139,98	0,0133	0,0072	1144,8	1130,33	54,0223	0,8898
11	1239,32	0,0092	0,0022	1330,94	1238,35	287,1195	-24,8079
12	1334,8	0,1898	0,0072	1370,48	1330,94	105,242	0,2088
13	1411,95	0,2651	0,0075	1459,21	1410,02	123,0623	0,334
14	1503,58	0,6956	0,0099	1518,04	1502,61	32,8474	0,1569
15	1630,88	1,3142	0,0261	1639,56	1627,99	21,7086	0,0764
16	1849,81	2,5502	0,0086	1855,6	1848,85	10,7432	0,0159
17	2325,29	4,5969	0,0095	2326,25	2322,39	5,1554	0,0012
18	2343,61	4,5594	0,1062	2356,15	2336,86	25,7263	0,088
19	2372,55	4,539	0,2325	2446,81	2356,15	120,1753	0,5847
20	2447,77	4,8342	0,0015	2475,74	2446,81	38,0154	0,0041
21	2854,77	4,5337	0,2316	2873,09	2811,37	81,585	0,2639
22	2925,17	4,147	0,4498	2951,22	2882,74	92,6088	1,1442
23	2958,93	4,5197	0,0483	2991,72	2951,22	54,1205	0,0455
24	3281,06	3,8664	0,0193	3284,91	3133,5	208,9121	-0,0816
25	3418,01	3,3171	0,0015	3418,97	3411,26	11,4083	0,0009
26	3447,91	3,3123	0,0355	3458,52	3439,23	28,5129	0,0617
27	3532,78	3,5842	0,06	3539,53	3526,99	18,072	0,0419
28	3575,21	3,7457	0,055	3580,04	3574,25	8,1845	0,0139
29	3596,43	3,918	0,1202	3600,29	3591,61	12,1549	0,0494
30	3627,29	4,227	0,0624	3631,15	3624,4	9,2505	0,0173

Полоса поглощения, имеющая один минимум 770см^{-1} , характерная для кристаллического кварца, не имеет, свойственного стеклам, обладающим повышенной склонностью к кристаллизации в процессе варки.

В работе было измерено поглощение стекла, а затем стекло размельчалось многочасовым растиранием в агатовой ступке, и измерялось отражение порошка. Показывает, что спектры пропускания и отражения могут быть полностью совмещены параллельным перемещением по оси ординат. Измерение диффузного отражения дает, таким образом, типичную кривую окраски исследованного вещества.

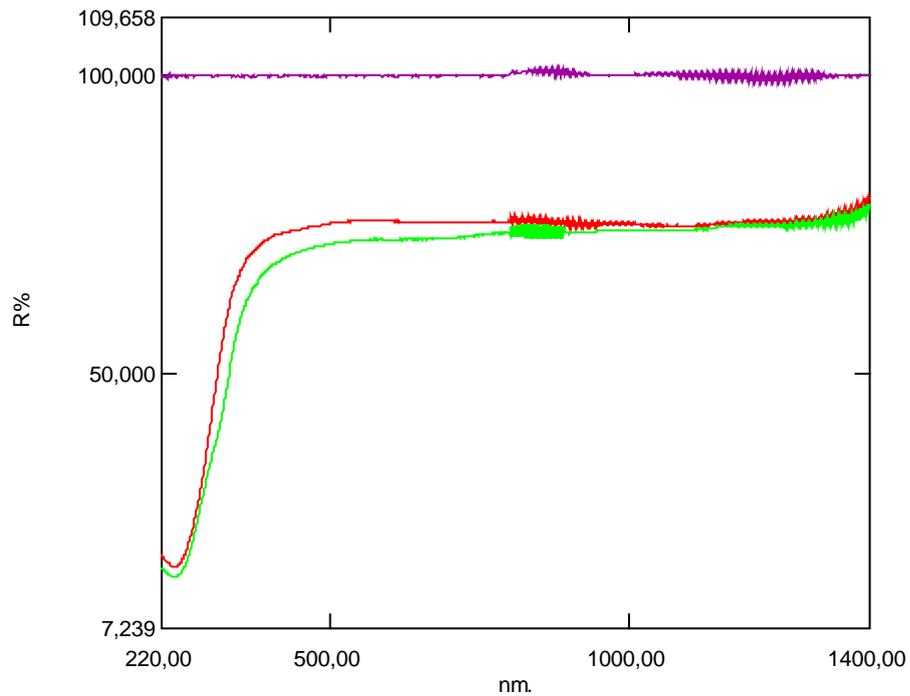


Рис. 5.2.3 Измерение диффузного отражения опытного стекла №3 на основе Пролетарского песка

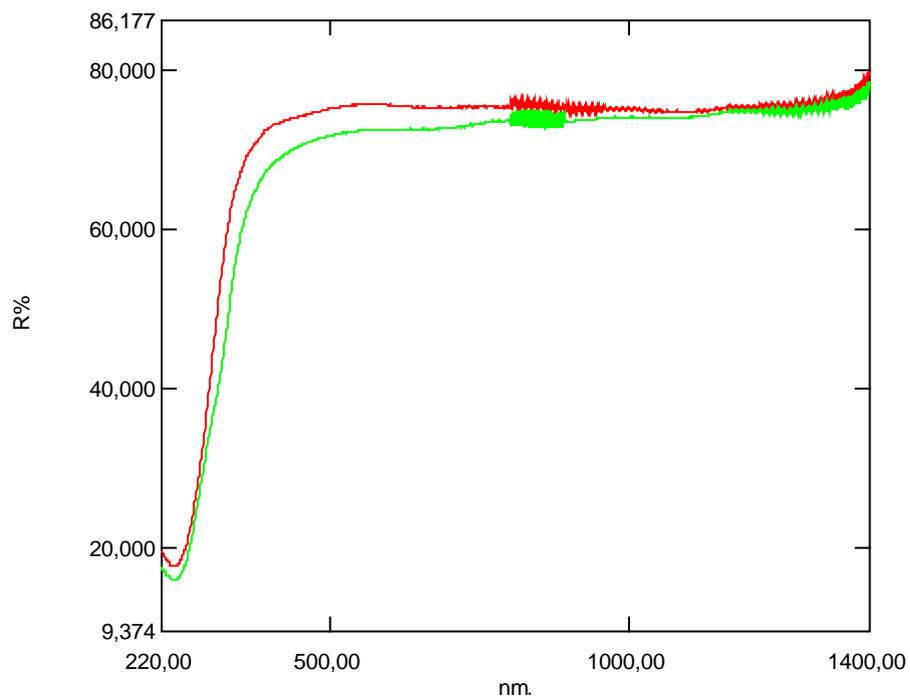
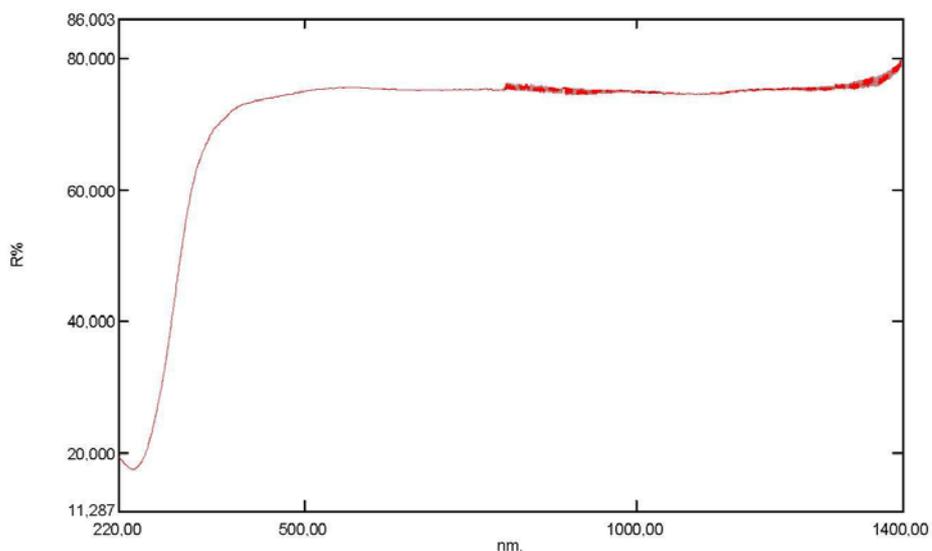


Рис. 5.2.4. – Измерение диффузного отражения опытного стекла №2 на основе Джеройского песка

Spectrum Peak Pick Report

03.06.2016 17:21:52

Data Set: glass11 - RawData



[Measurement Properties]
 Wavelength Range (nm.): 220.00 to 1400.00
 Scan Speed: Fast
 Sampling Interval: 1.0
 Auto Sampling Interval: Disabled
 Scan Mode: Single

[Instrument Properties]
 Instrument Type: UV-2600 Series
 Measuring Mode: Reflectance
 Slit Width: 5.0
 Accumulation time: 0.1 sec.
 Light Source Change Wavelength: 340.0 nm
 Detector Unit: External(2Detector)
 Detector Change Wavelength: 800.0 nm
 S/R Exchange: Normal
 Stair Correction: OFF

[Attachment Properties]
 Attachment: None

[Operation]
 Threshold: 0.0010000
 Points: 4
 InterPolate: Disabled
 Average: Disabled

[Sample Preparation Properties]
 Weight:
 Volume:
 Dilution:
 Path Length:

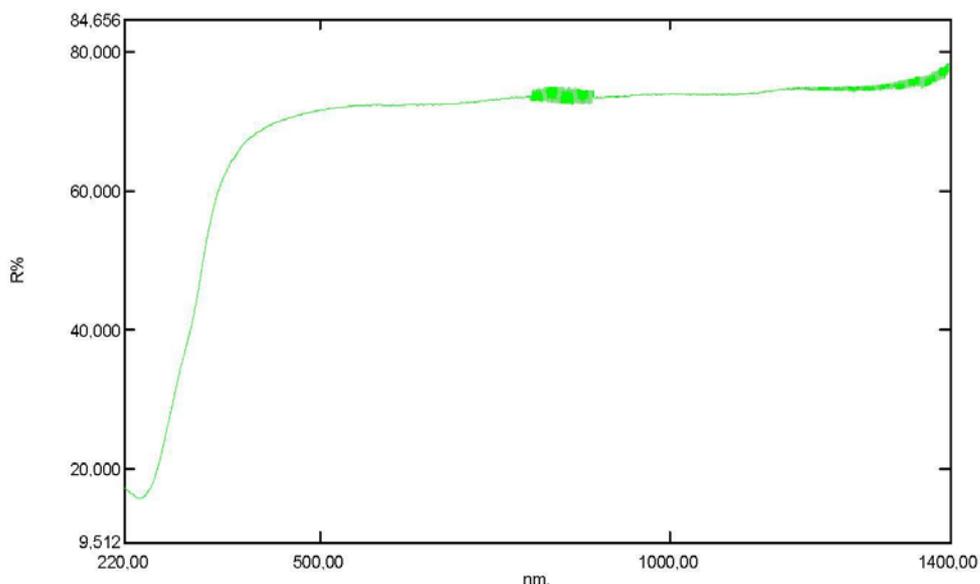
No.	P/V	Wavelength	R%	Description
1	⬆️	805.00	76.338	
2	⬆️	780.00	75.445	
3	⬆️	749.00	75.389	
4	⬆️	702.00	75.326	
5	⬆️	631.00	75.453	
6	⬆️	567.00	75.763	
7	⬆️	553.00	75.700	
8	⬆️	1087.00	74.667	
9	⬆️	784.00	75.194	
10	⬆️	762.00	75.252	
11	⬆️	707.00	75.177	
12	⬆️	673.00	75.208	
13	⬆️	627.00	75.325	
14	⬆️	559.00	75.621	
15	⬆️	242.00	17.513	

Рис. 5.2.5 Сравнительное измерение диффузного отражения опытного стекла №3 на основе Пролетарского песка

Spectrum Peak Pick Report

03.06.2016 17:27:34

Data Set: glass2 - RawData



[Measurement Properties]
 Wavelength Range (nm.): 220.00 to 1400.00
 Scan Speed: Fast
 Sampling Interval: 1.0
 Auto Sampling Interval: Disabled
 Scan Mode: Single

[Instrument Properties]
 Instrument Type: UV-2600 Series
 Measuring Mode: Reflectance
 Slit Width: 5.0
 Accumulation time: 0.1 sec.
 Light Source Change Wavelength: 340.0 nm
 Detector Unit: External(2Detector)
 Detector Change Wavelength: 800.0 nm
 S/R Exchange: Normal
 Stair Correction: OFF

[Attachment Properties]
 Attachment: None

[Operation]
 Threshold: 0.0010000
 Points: 4
 InterPolate: Disabled
 Average: Disabled

[Sample Preparation Properties]
 Weight:
 Volume:
 Dilution:
 Path Length:

No.	P/V	Wavelength	R%	Description
1	●	829.00	74.966	
2	●	657.00	72.574	
3	●	585.00	72.505	
4	●	1074.00	73.853	
5	●	661.00	72.436	
6	●	598.00	72.390	
7	●	242.00	15.774	

Рис. 5.2.6 Сравнительное измерение диффузного отражения опытного стекла №2 на основе Джеройского песка

Из рисунка видно, что спектры диффузного отражения пролетарского №3 стекла имеют большое количество оптически неоднородных компонентов, чем полученное стекло №2. Коэффициент пропускания, измеренный как функция диффузного отражения, у полученного стекла лучше (74%), чем для пролетарского (76%).

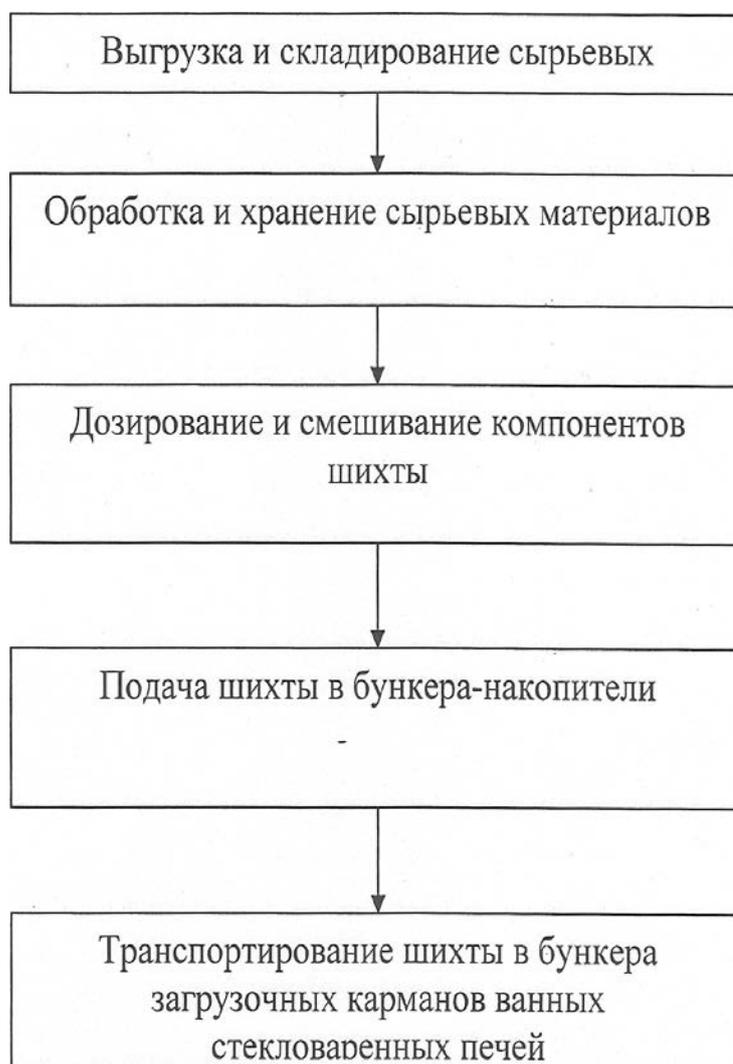
Оптические свойства стекол и других прозрачных материалов (оптических ситаллов, прозрачной керамики) являются результатом взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Излучение оптического диапазона охватывает следующие длины волн: от 180 до 400 нм – ультрафиолетовая область; от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50000 нм – инфракрасная область.

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла и многие оксидные материалы №2 обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

5.3 Выбор технологической схемы получения листового стекла

Обработка сырьевых материалов и подготовка шихты осуществляется в производстве подготовки шихты

Технологическая схема производства подготовки шихты



Поступающие на предприятие сырьевые материалы взвешиваются на вагонных весах для взвешивания в движении. Входной контроль качества сырьевых материалов осуществляется бюро внешней приемки ОТК. Сырьевые материалы хранятся в предназначенных для каждого из них складах, отсеках, силосах. В зимнее время мерзлый песок перед выгрузкой предварительно рыхлится в полувагоне бурорыхлительной установкой.

Обработка песка

Из приемных бункеров песок поступает на лотковый питатель, предназначенный для равномерной подачи песка на ленточный конвейер. По ленточному конвейеру песок поступает в сушильные барабаны, которые отапливаются природным газом. Температура отходящих газов должна быть не более 150°C, а температура песка, выходящего из сушильного барабана, должна быть не более 100°C. Из сушильных барабанов песок по течке поступает для просева на грохот.

Просеянный песок поступает в расходные бункера дозирочных линий, из которых затем поступает на весовые дозаторы линий дозирования. Из весового дозатора песок проходит через страховочную сетку поступает на сборочный ленточный конвейер.

Отсевы песка, как после сушильных барабанов, так и после грохотов ссыпаются на складе в специально отведенное место в соответствии с утвержденной схемой склада. Затем грейферным краном грузятся в полувагоны и вывозятся со склада.

Поступающие на предприятие доломит, сульфат натрия, полевой шпат, кальцинированная сода, гранулированный уголь дополнительной обработке не подвергаются.

Подготовка шихты

Шихта представляет собой однородную увлажненную смесь, полученную при смешивании дозированных обработанных сырьевых материалов (кварцевого песка, кальцинированной соды, доломита, мела, полевого шпата, сульфата натрия, гранулированного угля).

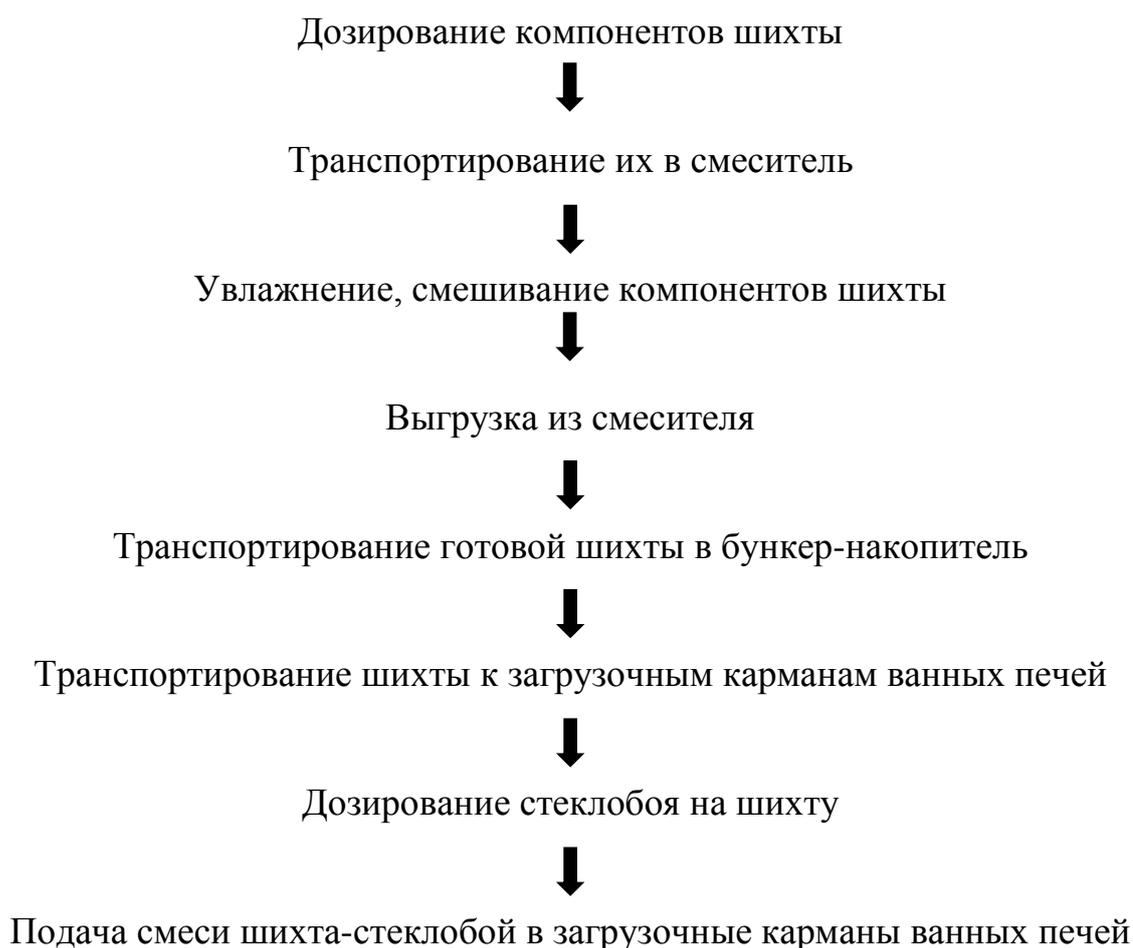
Технологический процесс подготовки шихты производится на дозирочность месительных линиях. Дозирование компонентов шихты производится в соответствии с циклограммой отвеса шихты, рассчитанной

согласно заданному химическому составу стекла и химическому анализу сырьевых материалов в соответствии с СТП-307.

Подача шихты на стекловаренные печи должна производиться ритмично в соответствии с заданным уровнем стекломассы в ваннных печах и съемом стекломассы.

Давление компрессорного воздуха на линии дозирования должно быть 5

Технологическая схема подготовки шихты;



В состав шихты входит гранулированный уголь, который выполняет роль восстановителя при стекловарении.

ДСЛ оборудованы автоматическими дозаторами с тензометрическими датчиками.

Приготовление отвесов шихты осуществляется в соответствии с циклограммой работы ДСЛ. Циклограмма отвеса шихты включает:

1. время дозирования компонентов шихты;
2. время разгрузки компонентов шихты в смеситель;
3. время смешивания;
4. порядок разгрузки компонентов шихты.

Просыпание материалов на пути движения сборочного ленточного конвейера не допускается.

Смешивание и транспортировка шихты

Дозированные по заданному рецепту компоненты шихты сборочным ленточным конвейером подаются в смеситель, где они смешиваются и увлажняются. Время смешивания шихты - согласно циклограмме. Вода для увлажнения подается на песок. Включение и выключение насосов для подачи воды производится автоматически в соответствии с циклограммой и заданной влажностью шихты.

По истечении времени смешивания в соответствии с циклограммой производится разгрузка смесителя. Из смесителя готовая шихта с помощью винтовых конвейеров и элеваторов подается в бункер-накопитель шихты.

Из бункера-накопителя шихта подается в загрузочные карманы по ленточным конвейерам с автоматическим дозированием обработанного стеклобоя. В процессе транспортировки шихта подвергается очистке от металлических включений с помощью электромагнитных сепараторов.

Ритмичность загрузки смеси шихта-стеклобой в загрузочные карманы ваннных печей регулируется датчиками управления уровнем смеси шихта-стеклобой.

Допустимые отклонения дозирования компонентов шихты не должны превышать следующих значений:

Варка стекла производится в ванной регенеративной стекловаренной печи непрерывного действия с поперечным направлением пламени, отапливаемой природным газом, с удельным съемом стекломассы с отапливаемой части:

Фактическая производительность стекловаренных печей на ОАО

Минимальный срок эксплуатации печи - не менее 5 лет. Стекловаренная печь должна быть выполнена:

-с применением рациональной кладки печи из высококачественных огнеупоров:

а) дно печи - многошамотные брусья, на которые уложена бакоровая плитка; б) стены бассейна, сыпчаная арка, влеты горелок - бакор; в) подвесные стены, свод печи, верхняя часть рубашек регенераторов - динас; г) насадки регенераторов - нижние 6 рядов шамотные, затем 16-18 рядов периклазо-хромитовые и 5-6 рядов периклазо- шпинелидные огнеупоры.

-с изоляцией поверхности варочного бассейна печи;

-с применением средств интенсификации процессов стекловарения, нижний подвод газогорелочных устройств с позонной регулировкой;

-с применением рациональной конструкции студочного бассейна (пережим, холодильник, заглубленный в стекломассу).

Конструкция печи делится на верхнее и нижнее строение. К верхнему строению относятся - бассейн с подвесными стенами и сводом, т.е. варочный бассейн, студочный бассейн, пережим и загрузочный карман. Для разделения варочного и студочного бассейна в качестве разделительного устройства применяют протоки, пережим, холодильники.

К нижнему строению относятся - регенераторы, подрегенеративные камеры, борова, шиберная система, переводные клапаны, каналы для отвода отходящих газов, фундамент и колонны. Регенераторы - камеры для уменьшения потерь тепла, т.е. горячие отходящие газы, проходя через регенератор нагревают кирпичную кладку, которая в свою очередь после перевода пламени отдает тепло проходящему через регенератор воздуху.

Горелки - устройства для приема и смешивания топлива и воздуха и подачи смеси в пламенное пространство и организации факела, а также связывающие элементы между верхним и нижним строениями. На наших печах по 6 пар горелок. Печь отапливается природным газом.

На наших печах расход газа по зонам следующий:

Стекловаренная печь оснащена автоматизированной системой управления и контроля.

Варка стекла начинается с загрузки шихты и стеклобоя в стекловаренную печь через загрузочный карман с помощью роторных и стольного типа загрузчиков. Содержание боя составляет **15 - 35%**. По мере продвижения вдоль стекловаренной печи под действием высоких температур в шихте происходят различные процессы.

Процесс стекловарения состоит из пяти стадий:

1. силикатообразование;
2. стеклообразование;
3. осветление;
4. гомогенизация;
5. студка.

Силикатообразование - на этом этапе образуются силикаты и другие промежуточные соединения, появляется жидкая фаза за счет плавления эвтектических смесей и солей. Шихта в период нагревания претерпевает изменения. Из нее испаряется влага, обезвоживаются гидраты, разлагаются некоторые соли. Сульфат натрия и кремнезем переходят в другие кристаллические модификации. В процессе полиморфных превращений зерна кварца увеличиваются в объеме и растрескиваются. При температуре 300-400°C начинают взаимодействовать между собой карбонаты и сульфаты - образуются промежуточные сложные соединения и жидкие эвтектики. При дальнейшем повышении температур вступают в реакцию песок и глиноземистые материалы, образующие с солями различные силикаты. Одновременно образуется жидкая

фаза, с появлением которой протекание реакций резко ускоряется. Возникшие в шихте силикаты и не прореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой образуют к концу этапа плотную спекшуюся массу. Этап завершается при **950 - 1150°C** - для стекол обычного состава.

На стадии **стеклообразования** происходит растворение зерен кварцевого песка в силикатном расплаве и одновременно взаимное растворение силикатов друг в друге. Этот процесс имеет двойную природу - химическую и физико-химическую. Зерна песка растворяются в расплаве с образованием силикатов щелочных материалов, но реакция замедляется из-за накапливания продуктов реакции (силикатов) вокруг зерна кварца. Освобождение зерна кварца от силикатов происходит медленно вследствие движения потоков масс и диффузионных процессов. Скорость стеклообразования зависит от вязкости расплава и поверхностного натяжения. Высокая вязкость затрудняет диффузию, а при увеличении поверхностного натяжения ухудшается смачиваемость зерен песка. На растворение зерен кварца оказывают влияние гранулометрический состав, форма зерен, содержание в зернах кварца примесей. К концу процесса стеклообразования, завершающегося при температурах **1200 - 1250°C**, стекломасса становится прозрачной, в ней отсутствуют не проваренные частицы, однако содержится большое количество пузырей и свилей. Процесс стеклообразования протекает медленнее, чем силикатообразование и составляет 60 - 70% общего времени, затраченного на процесс стекловарения. Скорость процесса стеклообразования зависит от состава стекла и температуры варки.

Осветление - характеризуется выделением из расплава газов, пересыщающих стекломассу после завершения процессов стеклообразования, и протекает при максимальной температуре варки 1560-1600°C. Главный источник газов - шихта, в которой газы находятся в химически связанном виде и в виде гидратной влаги. При протекании реакций силикато- и стеклообразования газы выделяются в атмосферу печи, однако часть пузырьков

самых разных размеров остается в расплаве. Скорость освобождения стекломассы от пузырей определяется вязкостью стекломассы, размером пузырей, давлением газов в пузырьках. Когда в стекломассе остаются только крупные пузыри температуру постепенно снижают, чтобы прекратить образование новых пузырей, а * крупные пузыри выходят из стекломассы и при более низкой температуре. К концу этой стадии стекломасса освобождается от видимых газовых включений.

Гомогенизация - на этом этапе происходит усреднение расплава по составу, он становится химически однородным. Гомогенизация и осветление протекают одновременно при одних и тех же температурах. Гомогенизации способствуют выделяющиеся из стекломассы газовые пузыри, повышение температуры и связанные с этим понижение вязкости, повышение скорости диффузии и массообмена.

Студка - это завершающий этап стекловарения. На данном этапе происходит подготовка стекломассы к формованию, для чего равномерно снижают температуру на 300 - 400°С и добиваются необходимой для выработки вязкости стекла.

Главное условие во время охлаждения - непрерывное медленное снижение температуры без изменения состава и давления газовой среды. Нарушение этого условия может вызвать сдвиг установившегося равновесия газов и образование так называемой вторичной мошки.

Для подготовки стекломассы к выработке, выравнивания термической однородности стекломассы применяют вдувание воздуха в подсводовое пространство студочной части печи, что позволяет снизить колебания температуры стекломассы.

Газовые Включения. Пузыри могут быть различных размеров и формы. Мельчайшие пузыри, размером менее 0,8мм называют «мошкой».

Располагаются они на поверхности стекла или в его толще.

Первичные пузыри образуются в результате неполного удаления газообразных продуктов разложения шихты, остаются в стекломассе при затянувшемся освещении. Это происходит при неравномерном зерновом составе песка, недостатке осветлителей, сухой шихте, недостаточном времени пребывания стекломассы в зонах варки и освещения, низких температурах в зоне освещения, завышенных съемах стекломассы, недостаточном количестве теплоты или ее, неправильном распределении по длине зон варки и освещения, что ведет к ослаблению потоков сыпучного цикла. Первичные пузыри обычно имеют мелкие размеры.

Вторичные пузыри чаще всего возникают при вторичном нагревании стекломассы, содержащей остатки карбонатов и сульфатов натрия. Опасная температура разложения этих остатков 1150-1200°C. Если вторичный нагрев неизбежен, то необходимо избегать перегрева и вспенивания стекломассы.

Вторичные пузыри образуются на границе фаз:

стекломасса - включение; стекломасса - шихтные остатки; стекломасса - свили.

Источником пузырей служат также и огнеупоры (вкрапления в огнеупорах железа, углерода и т.д.).

Чем ближе к месту выработки образуются пузыри, тем больше их размер.

Заключение

1) На основе анализа литературных данных выбраны местные сырьевые материалы для производства прозрачных стекол кварцевый песок Джеройского месторождения; глинозем, доломит Дехканабадское месторождения; сода Каракалпакского месторождения

2) Среди исследованных месторождений рассматриваемого сырья особый интерес представляет песок месторождения Джеройского месторождения как, природно-чистое кварцевое сырье, продуктом обогащения которого может быть кварцевый концентрат

3) Джеройское месторождение содержит высокое содержание SiO_2 и низкое Al_2O_3 и CaO , что говорит о практическом отсутствии полевых шпатов, подтверждающийся минералогическим анализом. Таким образом, очевидно наличие кварцевого сырья достаточно высокого качества, вполне пригодного для обогащения с целью получения кварцевого концентрата для варки прозрачного стекла.

4) Разработаны технология простой и комплексной формы обогащения кварцевых песков.

5) Разработан оптимальный состав для прозрачного стекла следующего состава (% масс.): кварцевый песок Джеройского месторождения – 70; глинозем - 4; доломит - 16; сода - 10.

6) Методами ИК спектроскопии установлены, что спектры диффузного отражения стекла №3 на основе кварцевого песка Пролетарского месторождения имеют большое количество оптически неоднородных компонентов, чем полученное стекло №2 на основе кварцевого песка Джеройского месторождения. Коэффициент пропускания, измеренный как функция диффузного отражения, у полученного стекла лучше (74%), чем для

пролетарского (76%) ультрафиолетовая область; от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50000 нм – инфракрасная область.

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла №2 обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов И, А, Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана, - Т, Узбекистан
2. В природе имеются некоторые жидкости, которые в обычных условиях эксперимента невозможно перевести при охлаждении в кристаллическое состояние. Молекулы отдельных органических полимеров столь сложны, что образовать регулярную и компактную решётку не могут — при охлаждении всегда переходят только в стеклообразное состояние (см. подробнее — DiMarzio E. A. Equilibrium theory of glasses // Ann. New York Acad. Sci. 1981. Vol. 371. P. 1—20).. — Л.: Наука. 1988 ISBN 5-02-024564-X
- 3. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современное представление о строении стёкол и их свойствах. — Л.: Наука. 1988 ISBN 5-02-024564-X
- 4. Orel V. A Handbook of Germanic Etymology. — Leiden – Boston: Brill, 2003. — P. 135.
- 5. Фасмер М. Этимологический словарь русского языка, том 3. — М.: Прогресс. — 1973. — С. 752-753.
- 6. Черных П. Я. Историко-этимологический словарь современного русского языка, том 2. — М.: Русский язык. — 1993. — С. 200.
- 7. Преображенский А. Г. Этимологический словарь русского языка, том 2. — М.: Типография Г. Лисснера и Д. Совко. — С. 549.
- 8. Brückner A. Słownik etymologiczny języka polskiego. — Warszawa: Wiedza Powszechna. — 1985. — С. 549.
- 9. Boryś W. Słownik etymologiczny języka polskiego. — Wydawnictwo Literackie. — Kraków, 2005. — С. 604. — ISBN 978-83-08-04191-8.
- 10. Machek V. Etymologický slovník jazyka českého. — Praha: Nakladatelství Československé Akademie Věd. — С. 546.

- 11. Skok P. Etimologijski rječnik hrvatskoga ili srpskoga jezika, том 3. — Zagreb: Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti. — 1973. — С. 325.
- 12. Об использовании свойств аморфной структуры обсидиана для изготовления скальпелей (en.): Obsidian — On the site of Glendale Community College (Earth science image archive) (недоступная ссылка с 22-05-2013 (1077 дней) — история, копия)
- 13. «Скальпель по патенту ацтеков» на сайте Библиотекарь.ру
- 14. Существуют виды минералов, в число природных свойств которых входит их прозрачность (разновидности того же обсидиана, горный хрусталь и т. д.), но получение качественного прозрачного стекла, с низким показателем преломления, подразумевает изрядное усложнение технологии.
- 15. A.K. Varshneya. Fundamentals of inorganic glasses. Society of Glass Technology, Sheffield, 682p. (2006)
- 16. M.I. Ojovan, W.E. Lee. Connectivity and glass transition in disordered oxide systems J. Non-Cryst. Solids, 356, 2534—2540 (2010)
- 17. J.F. Stanzione III, K.E. Strawhecker, R.P. Wool. Observing the twinkling fractal nature of the glass transition. J. Non-Crystalline Solids, 357, 311—319 (2011)
- 18. Топологические характеристики связей в окисных системах SiO₂ и GeO₂ при переходе стекло-жидкость. ЖЭТФ, 130 (5) 944—956 (2006)
- 19. Античное стекло в собрании Эрмитажа. Автор-составитель Нина Кунина. Санкт-Петербург.: АРС. 1997 ISBN 5-900351-15-7
- 20. Рагин В. Ч., Хиггинс М. К., Искусство витража. От истоков к современности. М.: Белый город. 2003 ISBN 5-7793-0796-9
- 21. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. -М.: Машиностроение, 1981. - 464 с.
- 22. Китайгородский И.И. Ж. Всес. Хим. О-ва им. Д.И. Менделеева, 8, №2. - С. 192-197.

- 23. Ермоленко Н.Н. Некоторые вопросы прогнозирования синтеза стеклообразных и стеклокристаллических материалов // Фазовые превращения в процессе синтеза силикатных материалов. Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988, вып. 153. - С. 121-127.
- 24. Китайгородский И.И. Ж. Всес. Хим. О-ва им. Д.И. Менделеева, 8, №2. - С. 192-197.
- 25. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М.: Стройиздат, 1979. -351 с.
- 26. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. . Всес. Хим. О-ва им. Д.И. Менделеева, 1975, 20, № 2. - С. 197-206.
- 27. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Шлакоситаллы. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. - 72 с.
- 28. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. - 285 с.
- 29. Ходский Л.Г. Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол в системе гпО-БЮ-ВгОз-АьОз-БЮг/Химия и химическая технология/ Минск 1988-№2. - С. 115-119.
- 30. Роман Т. Исследования стекол в системе ВаО- В₂О₃- SiO₂. /Sklar a сегат/ 1988. 38 №6 с 156-160.
- 31. Стреколова И.А. Стеклообразования и кристаллизация в системе SiO₂-СаО-МгО. /Катализ.крист.стекла.М -1986./
- 32. Клайк Хелга. Исследования стеклообразования и кристаллизации в системе СаО-ТiО₂-В₂О₃-Аl₂О₃./Silikattechnik-1989-40 № 9 с 301-304./
- 33. Орлов А.Д. Стеклообразование и кристаллизация в бесщелочных алюмоборосиликатных системах с добавками Р₂О₅./ Моск.хим.тех.инст.т.1988-№153. - С. 97-103.
- 34. Димитриев У.Б. Стеклообразование в двойных системах , содержащих Bi₂O₃ или PbO./J.Mater Sci Lett-1990- 9-№ 11. - С. 1251-1254.

- 35. Андрущенко Е.С. Стеклообразование в системе PbO-GeQ₂-P₂O₅. /Рост.инж.стр.ин-т.1991-с 11./
- 36. Зиновии А.И. Стеклообразование и свойства стекол в системе PbO-B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂ /Белорус. Техн.ин-т. Минск 1990 с 236-237./
- 37. Будов В.В. Стеклообразование и свойства стекол в системе BaO- ZnO-B₂O₃. /Пр-во и исслед. Стекла и силикат, матер.-1990-30-с 223-227./
- 38. Пагтур Нитин П. Стеклообразование и структура стекол в системе J₂O₃-Fe₂O₃-B₂O₃. /Glastechn.Ver.-1991-64 № 5-с 128-136./
- 39. Ангел Паул. Стеклообразование и свойства стекол в системе CaO-Ga₂O₃-SiO₂ // J. Amer.Ceram Soc 1990-73-№10-с 2965-2969./
- 40. Манко Кейдзо. Спеченная стеклокерамика. Япония МКИ⁴ С 03 С 14/00 /Кокай токе кохо. Сер.3(1)-1987-59-с 295-301/.
- 41. Стекло и ситаллы
http://www.advtech.ru/technologiya/dep_1/contensl.htm (22.05.2004)
- 42. Шю Джин-Джин. Кристаллизация стекла системы CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅. /J.Amer ceram. Soc.-1990-73 №4-с 1062-1068.
- 43. Максима Акио. Обработываемая стеклокерамика в системе CaO-Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ // J.Amer ceram. Soc.-1989-72-№ 6. - С. 1024-1026.
- 44. Тулаганов Д.У., Исмаев А.А. Стеклокристаллические материалы системы анортит-диопсид-фторапатит // Стекло и керамика-1991, № 3. - С. 21-22.
- 45. Шахмуродян Г.Т. Стекло. /А.с. 1479427 МКИ⁴С 03 С 3/093-1989-№18.
- 46. Стекло и ситаллы http://www.advtech.m/technologiya/dep_1/contens_1.htm (22/05/2004)
- 47. Димитриев Ю. Стеклообразования и кристаллизация в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O. / Supersond Sci and Technol-1990-3 №12-с 606-610./
- 48. Ватанабе Акира. Трехкомпонентное закристаллизованное стекло в системе CaO- Al₂O₃-P₂O₅. Япония МКИ. С 03 С 10/02.

- 49. Накагава Иосихиро. Получения закристаллизованного стекла. Япония МКИ С 03 С 10/04, с 03 В 19/06.
- 50. Максима Сунэо. Черное закристаллизованное стекло. Япония МКИ С 03 С 10/04 /Кокай токе кохо. Сер.3(1)-1990-31-с 277-280./
- 51. Немкович И.К. Стекло: А.с.1595805 МКИ С 03 С 3/064 Белорус. Политех. Ин-т.1990-№4496818 с 23-33.
- 52. Матисита Хироси. Бесщелочное стекло. МКИ Япония С 03 С 3/093 /Кокай токе кохо Сер. 3(1)-1990-30-с 223-227.
- 53. Порай-Кошиц Е. А. некоторые философско-диалектические параллели в развитии теории строения стеклообразных веществ. — Роль методологии познания при решении конкретных задач физики и химии // Институт химии силикатов им. И. В. Грербенщикова. Л.: Наука. 1991. С. 51
- 54. Твердеть стеклу мешают многогранники. // Газета.ru. Наука. 23.06.08 — Следует отметить ряд неточностей, допущенных в статье: например, янтарь уж никак нельзя назвать стеклом — это органическое вещество, естественный полимер, хоть и аморфной структуры; а стекло, опять же, классифицируемо именно как твёрдое тело, и т. д.
- 55. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
- 56. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов // http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_full.php