

DOI: 10.12737/22804

Скuryatina E.Ю., аспирант,
Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,
Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,
Затакова Р.А., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛЕМАНИТА В ТЕХНОЛОГИИ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

alena.skuryatina@mail.ru

В настоящее время активно формируется рынок светопрозрачных конструкций. Производители стремятся к улучшению физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств листовых стекол за счёт изменения их состава, а также расширению сырьевой базы. Большое внимание уделяется боросиликатным стеклам, крупнотоннажное производство которых имеет ряд недостатков: повышенная стоимость и дефицитность традиционного боросодержащего сырья – буры, борной кислоты, высокая летучесть оксида бора. Альтернативным боросодержащим материалом, является колеманит – водный борат кальция.

Ключевые слова: состав листового стекла, боросиликатное стекло, оксид бора, колеманит, сырьевые материалы.

В современной архитектуре репутация стекла как высокотехнологичного, надежного, эстетически привлекательного материала с каждым годом укрепляется. Стекло превратилось в незаменимый конструкционный материал, выполняющий массу утилитарных функций:

- регулирует поступление света и солнечной энергии в помещение;
- экономит расход тепловой энергии, используемой для отопления;
- обеспечивает безопасность людей и сохранность собственности;
- защищает от шума;
- предоставляет архитекторам новые творческие возможности и альтернативы для инновационных решений.

Стекло – поистине универсальный строительный материал современности, который при кажущейся хрупкости, тем не менее, прочен, экологически чист и химически стоек.

Для того, чтобы занять на конкурентном рынке стекла свою нишу, производители стремятся к улучшению его химических характеристик и технологических параметров, повышению физико-механических свойств, снижению себестоимости продукции и уменьшению загрязнения окружающей среды. В этой связи все больше внимания уделяется боросиликатным стеклам, представленным широким спектром химических составов (содержание B_2O_3 варьируется от 1..2 до 30 мас. %) и областей применения. Оксид бора – уникальный компонент, который, снижая температуру варки и склонность стекломассы к кристаллизации, в то же время повышает технические характеристики изделий:

прочность, твердость, термостойкость, устойчивость к химическим воздействиям, и открывает доступ к новейшим высокотехнологичным применениям специального боросиликатного стекла – в архитектуре, автомобильной промышленности, авиации, медико-биологических науках, волоконной оптике, при изготовлении плоскопанельных дисплеев, в солнечной энергетике и т.п. [1].

Традиционным боросодержащим сырьем в производстве стекла является бура и борная кислота – готовые продукты переработанных борных руд, которые являются дефицитными и дорогостоящими (цена технической борной кислоты на сегодняшний день составляет примерно 180 руб./кг, буры – 165 руб./кг) [2, 3]. Кроме того, крупнотоннажное производство боросиликатного стекла имеет ряд технологических недостатков – оксид бора при повышенных температурах достаточно летуч, что приводит к химической неоднородности стекла и загрязнению окружающей среды (летучесть B_2O_3 при использовании борной кислоты составляет 16–20 %).

В связи с этим, актуальными являются работы, направленные на расширение минерально-сырьевой базы боратного сырья, при одновременном повышении качества продукции, снижении ресурсных и стоимостных затрат.

В качестве альтернативы традиционным боросодержащим материалам рассматривается колеманит компании «ETIMADEN I.G.M.» – мирового лидера в области добычи и поставок боросодержащих продуктов, поставляемый на российский рынок турецкой компанией ООО «ЭТИПРОДАКТС» [4].

Колеманит – водный борат кальция $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, наиболее широкодоступный борный минерал. Его химический состав характеризуется высокой стабильностью, мас. %: 4...6,5 SiO_2 ; 40,00±1 B_2O_3 ; < 0,4 Al_2O_3 ; 27,00±1 CaO ; <3,00 MgO ; <0,08 Fe_2O_3 ; <25,0 п.п.п. [4].

Молотый колеманит представляет собой полидисперсный порошок с размером частиц < 100 мкм, удельная поверхность составляет 540,6 м²/кг, насыпная масса – 650 кг/м³, истинная плотность – 2420 кг/м³. Температура плавления – 946°С. Цена колеманита – 22 руб./кг [5].

Нами разработаны модельные составы листовых борсодержащих стекол и исследована возможность и эффективность использования для их синтеза молотого колеманита:

1) натрий-кальция-силикатное стекло, в состав которого с целью модификации технологических характеристик стекломассы и технических свойств введены малые (не > 4 мас. %) добавки оксида бора путем замены SiO_2 в составе базового флоат-стекла на B_2O_3 ;

2) малощелочное боросиликатное («аналог» BOROFloat), полученное путем замены в базовом флоат-стекле Na_2O на B_2O_3 (табл. 1) [6].

Таблица 1

Составы базового флоат-стекла и модельных стекол

Состав стекла	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
Базовое флоат-стекло	72,5	–	1,5	9	3	14
Модельные экспериментальные составы						
1. Натрий-кальций-силикатное	68,5	4,0	1,5	9	3	14
2. Малощелочное боросиликатное	72,5	10	1,5	9	3	4

В структуре модельных стекол катион бора имеет тетраэдрическую координацию, так как расчетное значение показателя

$$\varphi_B = \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{CaO}} - m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{B}_2\text{O}_3}} > 1,$$

вследствие достаточного количества в составе стекловых оксидов – доноров кислорода (Na_2O , CaO). Значения структурно-химических параметров подтверждает высокую устойчивость стеклообразного состояния для модельных составов за счет формирования сложной алюмоборкремнекислородной структурной сетки.

Физико-химические свойства стекол были рассчитаны по аддитивному методу А.А. Аппена [6]. Введение малой добавки оксида бора путем замены SiO_2 на B_2O_3 незначительно отразилось на величине физико-механических свойств стекла, следует отметить лишь повышение модуля упругости (на 5 %) и снижение поверхностного натяжения (на 3 %).

Переход от базового листового стекла к малощелочному боросиликатному путем последовательной замены оксида натрия на B_2O_3 заметно повлиял на физико-механические свойства:

- значимо (на 13 %) повысились прочностные показатели – модуль упругости и модуль сдвига;
- заметно (на 7,5 %) снизилось поверхностное натяжение, так как вводимый B_2O_3 относится к поверхностно-активным компонентам;
- резко (на 43 %) уменьшилось значение ТКЛР, стекло стало более стойким к термоударам.

Расчет температурной зависимости вязкости базового листового стекла выполнили по методу Охотина, с последующей корректировкой (связанной с введением оксида бора) расчетных температур для модельного состава по таблицам Гельгофа и Томаса [7] (рис. 1).

Введение 4 мас. % B_2O_3 в базовый состав флоат-стекла повысило температурный градиент вязкости, сделав стекло более «коротким» и быстро твердеющим. Это объясняется неоднозначным влиянием оксида бора на вязкость: B_2O_3 (подобно CaO) уменьшает вязкость при высоких температурах (>900 °С), разжижая расплавы, и повышает вязкость при низких температурах (<700 °С), ускоряя твердение сформованной ленты.

Модельный борсодержащий состав листового стекла имеет меньшую вязкость в зоне растекания (см. рис. 1), поэтому процесс образования «лужи» равновесной толщины будет проходить быстрее.

В зоне активного формирования ленты влияние оксида бора на вязкость нивелируется, и смоделированный состав имеет вязкостные характеристики идентичные базовому стеклу. Следовательно, все технологические приемы и способы работы на данном чрезвычайно ответственном производственном участке, направленные как на формирование заданных параметров ленты, так и быстрый и качественный переход с одних параметров на другие, остаются в силе [8].

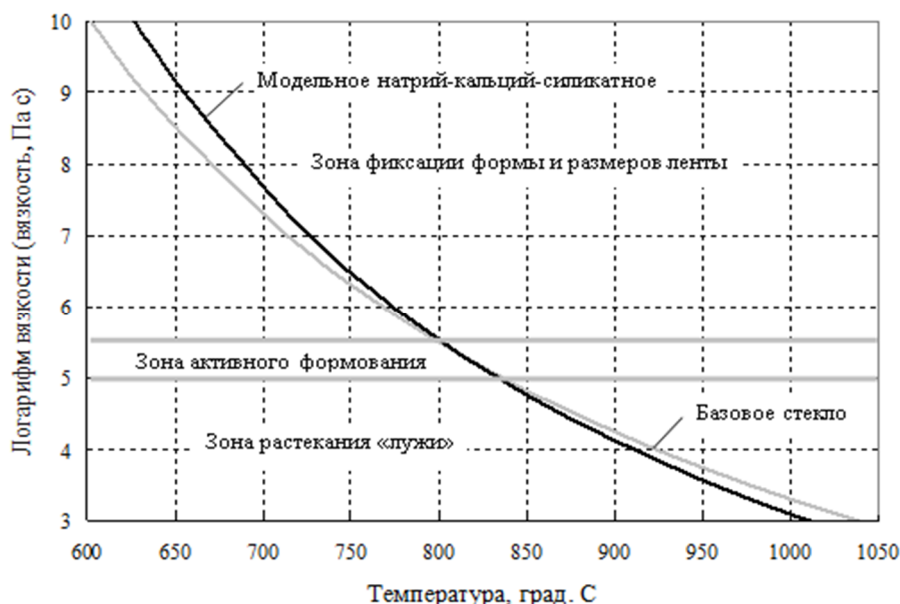


Рис. 1. Политерма вязкости базового и модельного натрий-кальций-силикатного стекла в температурной области формирования ленты

В третьей зоне модельный борсодержащий состав имеет бóльший температурный градиент вязкости, что способствует быстрой фиксации формы ленты и позволяет вывести ленту из ванны расплава при более высокой температуре, сохранив высокий безокислительный потенциал защитной азотно-водородной атмосферы и снизив вероятность образования такого специфического порока флоат-стекла как «дросс» (SnO_2).

Проведенный анализ показывает, что отмеченные особенности влияния оксида бора на температурную зависимость вязкости формируют положительную тенденцию повышения производительности установок при одновременном снижении энергопотребления и обеспечении высокого качества ленты стекла в случае внедрения модельного натрий-кальций-силикатного состава в производство.

Базовый натрий-кальций-силикатный и модельный борсодержащий составы листового были синтезированы в корундовых тиглях вместимостью 100 мл в лабораторной электрической печи сопротивления при температуре 1450 °С. В состав шихты модельного стекла входили: кварцевый песок, полевошпатовый концентрат, доломит, колеманит (в количестве 8,5 %), сода. Колеманит – комплексное сырье, вводящее в состав стекла наряду с B_2O_3 пропорциональное количество оксидов CaO , MgO , SiO_2 и Al_2O_3 . Использование колеманита позволило исключить из состава шихты известняк и сульфат натрия. Оба стекла хорошо проварились и осветлились.

Водоустойчивость модельного состава, определенная способом Института стекла, заметно выше, чем базового стекла, что объясняется влиянием оксида бора. Базовый состав фло-

ат-стекла относится к III гидролитическому классу, модельный боросиликатный состав лежит на границе II-го (устойчивые к воде) и III-го (твердые аппаратные стекла) гидролитических классов. Склонность к кристаллизации стекол обоих составов весьма низкая. Часовая выдержка образцов стекла при температурах 700, 800, 900 °С не проявила никаких признаков кристаллизации.

Таким образом, выполненные теоретические расчеты и экспериментальные исследования показали целесообразность, эффективность и своевременность внедрения в производство флоат-стекла борсодержащих составов стекол с использованием в шихте молотого колеманита. В Саратовском институте стекла (СИС) в 2015 г. в условиях действующего производства на линии ЭПКС-4000 был проведен комплекс работ по опытно-промышленной апробации состава флоат-стекла, содержащего в качестве ускорителя варки 1–2 % B_2O_3 (сверх 100 %), вводимого посредством колеманита. Опытные промышленные испытания подтвердили, что борсодержащее сырье – колеманит фирмы ООО «Этиппродуктс» перспективен для использования его в качестве интенсификатора варки. Его применение создает возможности для повышения производительности печи на 10–12 % [9].

Синтез модельного малощелочного боросиликатного состава стекла осуществляли при 1550 °С с выдержкой в течение 2-х часов и последующей отливкой стекломассы на металлическую плиту. Однофазного стекла получить не удалось. Смоделированный малощелочной состав, полученный с применением колеманита (23,5 % в шихте) и содержащий в связи с этим

наряду с оксидом бора (10 мас. %) значительное количество CaO, демонстрировал высокую склонность к ликвации, приводящей к глушению стекла [10].

Малощелочное боросиликатное стекло попадает в область стабильной ликвации системы CaO–B₂O₃–SiO₂ (рис. 2), следовательно, разделение на фазы происходит уже в расплаве, и полу-

чить однофазное стекло данного состава практически невозможно. Известно, что области стабильной ликвации исключают из областей стеклообразования системы [11].

Наличие фазового разделения подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями.

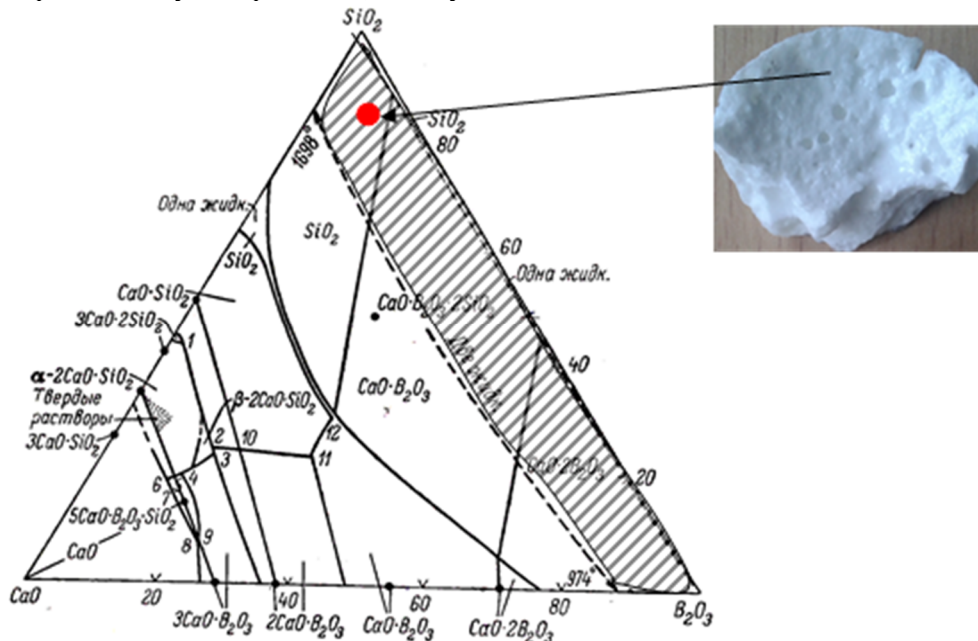


Рис. 2. Внешний вид и расположение малощелочного боросиликатного модельного стекла на диаграмме состояния системы CaO–B₂O₃–SiO₂. Заштрихована области стабильной ликвации

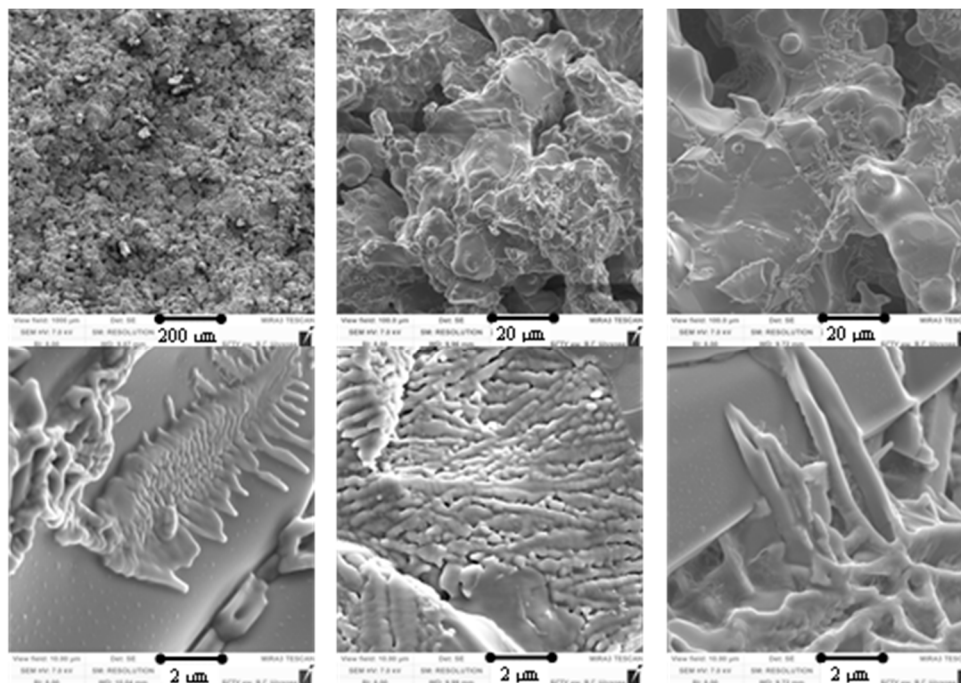


Рис. 3. Электронно-микроскопические фото сколов малощелочного стекла при различном увеличении

Ликвация – явление весьма характерное для боросиликатных систем, которое широко и разнообразно используется в стекольной промышленности. В настоящее время вопрос о ликвационных явлениях в стеклах изучается и рассматривается преимуще-

ственно с точки зрения их влияния на процессы тонкой кристаллизации стекол с целью получения стеклокристаллических материалов – ситаллов, а также получения нанопористых стекол и стекломатериалов различного назначения [12].

Научно-практическое направление в изучении стекол, в той или иной степени способных к ликвации, основано на теории фазовых равновесий и включает четко обрисовавшиеся разделы:

– построение на диаграммах состояния различных систем областей метастабильной ликвации;

– теоретическое и экспериментальное изучение кинетики и механизма процесса метастабильной ликвации и образующихся при этом структур стекол;

– изучение влияния ликвационных явлений в стеклах на их свойства: электрические, вязкостные, адсорбционные (последние – на пористых стеклах);

– изучение взаимосвязи процессов ликвации и кристаллизации [10].

Наряду с теоретическими исследованиями смоделированный малощелочной состав боросиликатного стекла может быть использован в производстве глушеного стекла, декоративной стеклянной плитке типа марблит (стекломрамор), декоративно-художественных изделий [13].

Выполненные исследования и анализ полученных результатов позволяют сделать следующие выводы:

– модификация натрий-кальций-силикатного состава флоат-стекла путем введения через колеманит небольших количеств оксида бора (до 4 мас. %) – задача сегодняшнего дня. Это убедительно показано приведенными в настоящей работе расчетами и лабораторными экспериментами и подтверждено опытно-промышленной апробацией на производственной линии ЭПКС-4000 «Саратовского Института Стекла»;

– смоделированное путем замены в листовом стекле Na_2O на B_2O_3 и синтезированное с использованием колеманита малощелочное кальций-боросиликатное стекло проявляет высокую склонность к ликвации. Ликвирующие стекла представляют научный интерес с точки зрения исследования ликвационных явлений, процессов тонкодисперсной кристаллизации, получения нанопористых стеклообразных материалов. Кроме того, на их базе можно получать глушеные молочно-белые и цветные облицовочные плитки, подобные стекломрамору, а также прессованные декоративно-художественные изделия;

– колеманит является перспективным борсодержащим сырьем для производства стекол различного назначения. Однако для определения сферы его эффективного использования как комплексного борсодержащего стекольного сырья следует провести детальные системные ис-

следования. Основанием для постановки и проведения подобных исследований служит, с одной стороны, широкий спектр составов борсодержащих стекол с диапазоном варьирования содержания оксидов, мас. %: 40...85 SiO_2 , 1...30 B_2O_3 , 0...15 Al_2O_3 , 0...15 CaO , 3...20 Na_2O ; с другой стороны, совместное присутствие в колеманите оксидов бора и оксида кальция в молярном соотношении $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 2/3$, что, несомненно, будет оказывать влияние как на структурное состояние бора, склонность стекол к фазовому разделению, так и на технологические характеристики и физико-химические свойства стекол.

Следует отметить, что ООО «ЭТИПРОДАКТС» нацелено на поддержку научно-практических исследований, позволяющих получить в дальнейшем значимый технологический и экономический эффект за счет применения борсодержащих продуктов, в частности колеманита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Ефременков В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение // М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2008. 224 с.
2. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Мазура Н.В. Использование колеманита в производстве стеклянного волокна // Стекло и керамика. 2009. №10. С. 9–13.
3. ООО «Этипродактс» [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.etimaden.ru/> (дата обращения 08.09.2016).
4. Аппен А.А. Химия стекла // Л.: Химия. 1974. 352 с.
5. Колеманит [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pro-kamni.ru/kolemanit> (дата обращения 13.03.2016).
6. Пат. 10064804 Германия, МПК⁷ С 03 с 3/091. Бесщелочные алюмоборосиликатные стекла и их применение. Alkalifreie Aluminobor-silicatgläser und ihre Verwendung: Schott Glas, Peuchert Ulrich. № 10064804.5; Заявл. 22.12.2000; опубл. 11.07.2002.
7. Жерновая Н.Ф., Онищук В.И., Минько Н.И. Физико-химические основы технологии стекла и стеклокристаллических материалов // Учебно-практическое пособие, Белгород: БелГТАСМ, 2001. 101с.
8. Мазурин О.В., Николина Г.П., Петровская М.Л. Расчет вязкости стекол. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 48 с.
9. Годовой отчет о деятельности ОАО «Саратовский институт стекла» за 2015 год [электронный ресурс]. – Режим доступа:

<http://disclosure.skrin.ru/issuers.asp> (дата обращения 10.05.2016).

10. Основные положения вопроса о метастабильной ливкации в стеклах [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://spektr-izoplast.com/osnovnye-polozheniya-voprosa-o-metastabilnoj-likvacii-v-stekлах/> (дата обращения 09.09.2016).

11. Милюков Е.М., Касымова С.С. Несмешивающиеся расплавы и стекла // Ташкент: Изд-во: «Фан», 1981. 176 с.

12. Минько Н.И., Нарцев В.М. Нанотехнологии в стекломатериалах // Стекло и керамика. 2008. №5. С. 12–17.

13. Кондрашов В.И. Вариативное производство декоративного и функционального флоат-стекла // Glass Russia. 2014. № 8. С. 22–24.

Skuryatina E.Y., Onischuk V.I., Zhernovaya N.F., Zatkova R.A.

FEASIBILITY STUDY ON USE OF COLEMANITE IN THE TECHNOLOGY OF FLOAT GLASS

Currently actively formed market of translucent constructions. Manufacturers seek to physico-chemical improvement, technological and operational properties of sheet glass by changing their composition, as well as expand the resource base. Much attention is paid borosilicate glass, large-scale production which has a number of drawbacks: high cost and scarcity of traditional raw material of boron – borax, boric acid, high volatility of boron oxide. Alternative boron-containing material is colemanite – water calcium borate.

Key words: *composition of flat glass, borosilicate glass, boron oxide, colemanite, raw materials.*

Скuryatina Елена Юрьевна, аспирант.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

E-mail: alena.skuryatina@mail.ru

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, доцент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

Жерновая Наталья Фёдоровна, кандидат технических наук, доцент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

Затаковская Раиса Александровна, студент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.