

Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.,
Лавров Р.В., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНОГО КОНЦЕНТРАТА С УЛУЧШЕННЫМ ОСВЕТЛЕНИЕМ

minjko_n_i@mail.ru

Получен щелочной концентрат в составе с традиционными сырьевыми материалами, содержащими карбонаты щелочеземельных металлов, позволяющий уменьшить остаточное значение NaOH в конечном продукте с одновременной интенсификацией процесса силикатообразования и уменьшением декрепитационных свойств традиционных сырьевых материалов. Предложен способ изготовления силикатного стекла с улучшенным осветлением на основе щелочного концентрата по сравнению со стеклом на традиционной основе.

Ключевые слова: предварительная обработка сырьевых материалов, гидроксиды щелочных и щелочеземельных металлов в стекле, осветление, газовые включения, «мошка», интенсификация силикатообразования, декрепитация.

Щелочной концентрат (далее ЩК) для производства стекла представляет собой термообработанную смесь кварцевого песка и каустика. Применение ЩК позволяет интенсифицировать процессы силикато- и стеклообразования, снизить температуру варки стекла до 150 °С, уменьшить унос пылевидных составляющих шихты, снизить выброс углекислого газа в атмосферу, заменить наиболее дорогой по стоимости сырьевой компонент стекольной шихты – кальцинированную соду – на каустик или щелоче-содержащий отход [1].

Однако получение и применение ЩК вызвало ряд проблем.

Во-первых, температура синтеза ЩК в прототипах его получения выбрана в соответствии с температурой $\beta \rightarrow \alpha$ перехода из низкотемпературной полиморфной модификации кристаллического кремнезема в высокотемпературную (580 °С) для использования эффекта увеличения объема кварцевого зерна [2]. Но ввиду короткого временного интервала (от 3- 10 мин) взаимодействия каустика и кварца, появление α – модификации носит следовый характер, что подтверждается полученными данными рентгенофазового анализа (РФА) [3].

Во-вторых, значение остаточного NaOH в получаемом продукте превышает 5 % и фиксируется методом РФА [3]. На практике это означает, что работать с таким ЩК можно лишь используя специальные методы защиты органов дыхания [4].

В-третьих, рассчитанное, теоретическое содержание Na₂O в ЩК не соответствует практическому значению ввиду летучести NaOH [5].

В-четвертых, варки стекол с использованием ЩК показали большее количество мошки, чем на традиционных сырьевых материалах [6,7].

Исследования, проведенные на кафедре стекла и керамики БГТУ им. Шухова показали,

что порошкообразный, сыпучий вид ЩК обусловлен свойством возгонки, присущим NaOH, поэтому увлажнение смеси твердого каустика и кварцевого песка не требуется. Температуру синтеза ЩК возможно снизить до 325 °С ввиду того, что твердый чешуированный каустик возгоняется при температуре более 320 °С [8].

Фазовый состав ЩК, полученного при температуре 325 °С полностью соответствует составу ЩК, полученному при 600 °С и представлен двумя основными кристаллическими фазами – β - кварцем и метасиликатом натрия со следами дисиликата. Отмечается остаточное присутствие NaOH (рис.1).

Для уменьшения остаточного NaOH в состав щелочного концентрата вводили традиционные сырьевые материалы: магнезит (карбонат магния) или доломит, имеющий в составе MgCO₃. Из всех традиционных сырьевых материалов содержащих карбонаты щелочеземельных металлов, MgCO₃ имеет наименьшее значение температуры диссоциации. Разложение MgCO₃ на оксид и углекислый газ начинается от 450 °С, при 550 °С давление насыщенных паров CO₂ составляет 747 мм.рт.ст [9].

Выделяющийся в процессе разложения карбоната магния CO₂ мог бы связать одну часть остаточного NaOH в концентрате до Na₂CO₃, другая часть вступила бы в реакцию с MgCO₃ с образованием гидроксида Mg и водяных паров.

Проведенные эксперименты подтвердили это предположение. В ЩК, в состав которого вводили сырьевые материалы, содержащие MgCO₃, остаточный NaOH методом РФА не выявлен, что свидетельствует об уменьшенном (меньше 5%) содержании каустика по сравнению с прототипом ЩК. Фазовый состав ЩК, синтезированный на основе кварцевого песка, каустика и сырьевого материала, содержащего

MgCO₃ представлен основными кристаллическими фазами в виде β- кварца, метасиликата натрия со следами дисиликата, силикатов магния /кальция (рис.1).

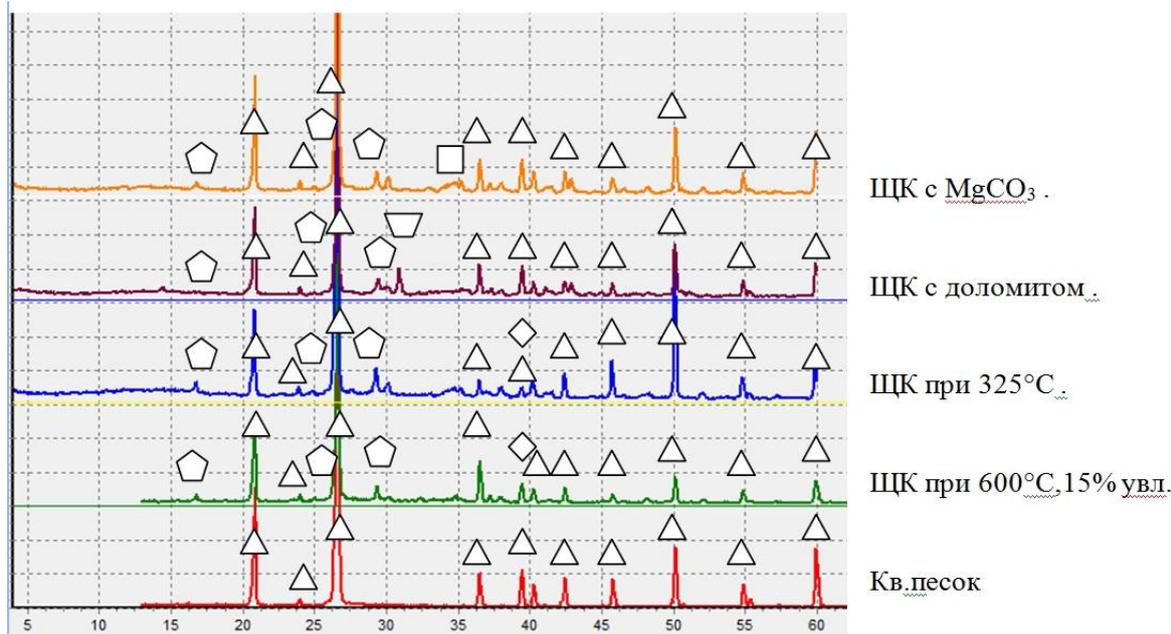


Рис. 1. Сравнительные рентгенограммы кварцевого песка, ЩК на основе кварцевого песка и каустика с увлажнением 15% с обработкой при 600 °С , ЩК на основе кварцевого песка и каустика с обработкой при 325 °С , ЩК на основе кварцевого песка, каустика и доломита, ЩК на основе кварцевого песка, каустика и MgCO₃; - β - кварц, - силикат натрия, - NaOH, - двойной силикат Ca и Mg, - силикат Mg

ЩК с уменьшенным значением NaOH получается в виде рассыпающегося спека, легко отделяемого от стенок тигля, в порошкообразном виде не слеживается длительное время (более полугода) (рис.2).

При нагревании традиционных сырьевых материалов, содержащих карбонаты щелочеземельных металлов, происходит декрепитация (пыление, растрескивание) на мелкие пылевид-

ные частицы, часть которых уносится печными газами и откладывается на огнеупорах и в регенеративной системе стекольной печи, другая часть остается в расплаве, является источником “мошки” в стекломассе, для осветления которой необходимо выдерживать стекломассу длительное время по сравнению с образованием расплава при высокой (порядка 1500 °С) температуре и использовать осветлители, например, сульфат.



а)



б)

Рис. 2. а) ЩК на основе кварцевого песка, каустика и карбоната магния, б) ЩК на основе кварцевого песка, каустика и доломита.

Выделяющийся углекислый газ, образующийся при разложении карбоната натрия при (852, 854) °С, значительно улучшает процесс осветления расплава стекольной шихты на традиционных сырьевых материалах. Большое зна-

чение мошки в стеклах на основе прототипа ЩК по сравнению с традиционными составами можно объяснить отсутствием в составе стекольной шихты карбоната натрия при одновременном присутствии карбонатов щелочеземель-

ных металлов, что требует обязательного использования осветляющих добавок в составе шихты на основе ЦК [3].

Анализ литературных источников показал, что с целью уменьшения эффекта декрепитации сырьевые материалы, содержащие карбонаты щелочеземельных металлов, подвергаются предварительной обработке раствором каустика различной концентрации [10]. Кроме того, карбонаты щелочных и щелочеземельных металлов, а также алюминий-содержащее сырье частично или полностью замещаются на соответствующие гидроксиды с целью введения в расплав паров воды, образующихся при разложении

гидроксидов [11].

С целью уменьшения “мошки” в стекле на основе ЦК было решено провести сравнительные варки стекол одинакового химического состава на основе шихт, в которых сырьевые компоненты стекольной шихты, содержащие карбонаты щелочеземельных металлов, вводились в состав ЦК, либо заменялись на соответствующие гидроксиды в составе шихт, в т.ч. алюминий-содержащий (табл.1).

Состав исследуемого стекла: SiO_2 – 71,86; Na_2O – 13,82; Al_2O_3 – 2,12; CaO – 10,1; MgO – 2,1.

Таблица 1

Сырьевые материалы и рецепты шихт исследуемых стекол

Сырьевые материалы	Рецепты шихт (в.ч)					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Кв. песок	71,63	71,63	64,05	71,23	63,8	63,53
Сода	-	-	-	-	-	22,15
ПШК	-	-	10,96	-	10,82	11,42
Мел	-	-	-	12,43	12,32	12,34
Доломит	-	-	9,52	10,46	10,47	10,49
MgCO_3	-	4,03	-	-	-	-
Сульфат	-	-	-	-	0,69	0,72
NaOH	18,88	18,88	17,14	18,89	17,17	-
Ca(OH)_2	13,66	13,63	9,48	-	-	-
Mg(OH)_2	2,57	-	-	-	-	-
Al(OH)_3	3,1	3,1	-	2,93	-	-

С целью корректировки значения Na_2O в составе ЦК, при составлении шихты вводился поправочный коэффициент 1,05 для гидроксида натрия [7].

В шихты №5, №6 в качестве осветляющей добавки вводился сульфат натрия в количестве 0,6% от веса шихты. Все шихты увлажнялись 3,5 % воды. Варка проводилась в корундовых тиглях объемом 100 мл. без досыпки шихты в лабораторной печи с силлитовыми нагревателями, время подъема температуры от 1300 °С до максимальной температуры варки 1480°С составило 1 час, после чего печь была выключена. Для снятия термических напряжений в стекломассе температура в печи была снижена до 800°С с последующей герметизацией загрузочного отверстия.

Охлажденные тигли разрезались на алмазном круге с последующей шлифовкой и полировкой среза. Образцы исследовались на нали-

чие непровара, крупных и мелких пузырей, мошки (рис.3).

Визуальный анализ образцов стекол показал отсутствие непровара. Наибольшее количество пузырей как крупного, так и мелкого размера содержал образец №6 на основе традиционных материалов с добавлением сульфата в качестве осветлителя.

Наименьшее количество пузырей как крупного, так и мелкого размера содержал образец №2 на основе ЦК, в состав которого вводился MgCO_3 с целью снижения остаточного NaOH . Образец №5 сварен на основе ЦК, полученного при термообработке смеси кварцевого песка и каустика при 325 °С в течение 3 минут, с добавлением в шихту сульфата с целью осветления стекломассы и содержал меньшее количество пузырей крупного и мелкого размера по сравнению с образцом №6, сваренном на традиционных материалах.

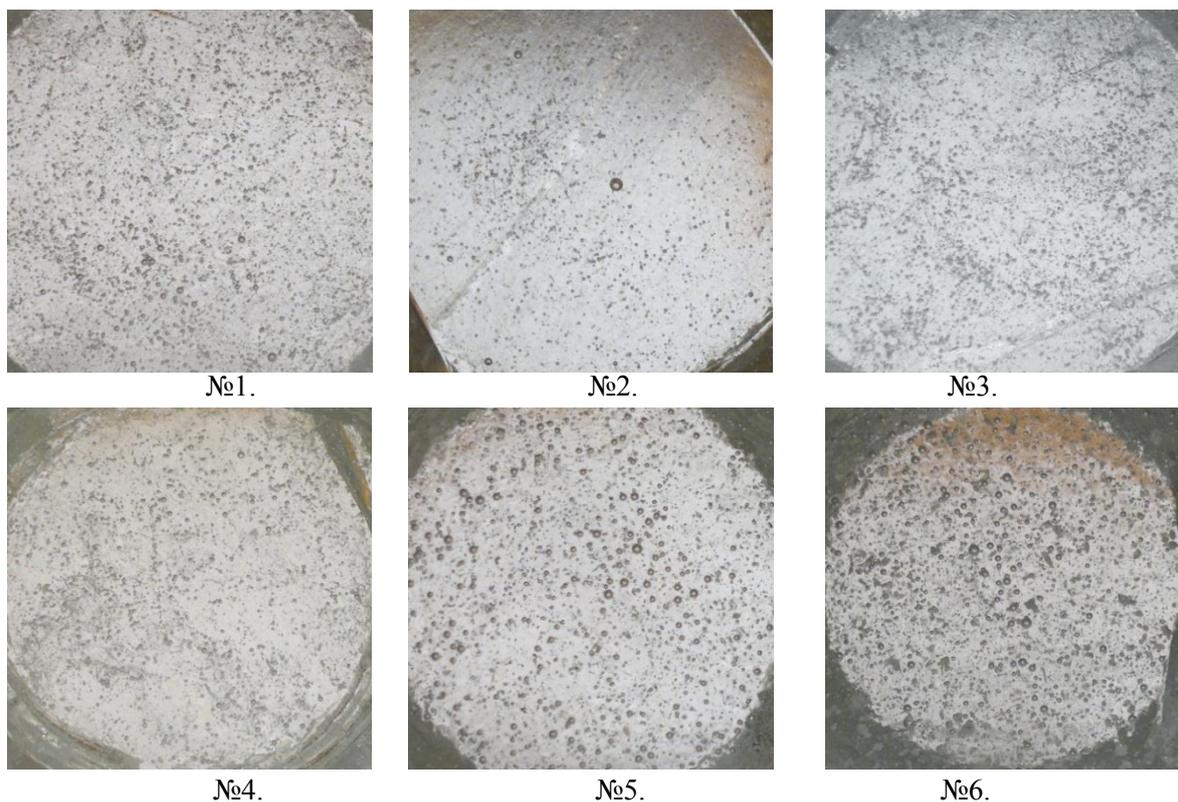


Рис. 3. Образцы исследуемых стекол на основе шихт таблицы 1

Выводы:

- получение ЦК в классифицируемом порошкообразном виде возможно при 325°C с фазовым составом в виде β - кварца и метасилика натрия со следами дисиликата;

- введение в состав ЦК традиционных сырьевых материалов, содержащие карбонаты щелочеземельных металлов, позволяет не только снизить содержание остаточного NaOH, но и дополнительно интенсифицировать процессы силикатообразования в стекольной шихте за счет образования силикатов магния и/ кальция, а также снизить “пыление” таких сырьевых компонентов при нагревании в стекольной печи;

- использование в шихте на основе ЦК осветлителей (сульфата) позволяет получить стекло с лучшим осветлением по сравнению со стеклом на традиционных компонентах, содержащим в своем составе аналогичный осветлитель в том же весовом соотношении, что свидетельствует о возможности уменьшения количества осветлителя (сульфата) в составе шихты на основе ЦК с аналогичными показателями осветления стекломассы на традиционном составе;

- лучшие характеристики по осветлению стекломассы с одновременным снижением температуры варки возможно получить на основе ЦК в составе с традиционными сырьевыми материалами, содержащими карбонат(ы) щелочеземельных металлов с одновременной заменой

не вошедших в состав ЦК карбонатов щелочеземельных металлов и алюминий-содержащего сырья, входящих в состав шихты, на соответствующие гидроксиды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Молчанов В.Н., Везенцев А.И., Тарасов И.Д., Коломыцев Е.Е. Об использовании заменителя кальцинированной соды в технологии стекловарения // *Стекло мира*. 2006. №2. С. 55-56.
2. Пат. RU2197440, 29.03.2003. Молчанов В.Н., Поляков В.Н., Анпилогов А.И. Сырьевой концентрат для производства стекла и керамики и способ его получения // <http://www1.fips.ru/>.
3. Минько Н.И., Лавров Р.В. Бессодовая технология силикатных стекол. // *УДК 666.1. Сборник докладов 7-ой международной конференции «Стеклопрогресс XXI»*. Саратов.: ООО «Буква». 2014. С.31-37.
4. Захаров И.С., Голубев М.Н., Шевченко О.У. Изготовление стеклянных изделий с применением заменителя соды – щелочного концентрата // *Сборник научных статей Курского ГТУ*. Курск. 2000. С.55-57.
5. Минько Н.И., Лавров Р.В., Варавин В.В. Гидроксид натрия в стекольной технологии. // *Сборник докладов 5-ой международной конференции «Стеклопрогресс XXI»* 25-28 мая 2010. Саратов, 2010. С.130-136.

6. Пат. RU 2107666, 27.03.1998. Голубев М.Н., Захаров И.С. Способ подготовки шихты для производства стекла//<http://www1.fips.ru>.

7. Минько Н.И., Лавров Р.В. Щелочной концентрат для производства стекла// Стекло и керамика. 2014. №10. С.25- 30.

8. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А. Технология электрохимических производств / Издательство «Высшая школа».- 1970.- С.50-51.

9. Киреев В.А. Краткий курс физической

химии. Изд-во химической литературы, М.-1963. С.255.

10. Пат. WO2010031834, 26.10.2007. Pickbrenner Arnd. Manufacture of material on the basis of calcium-and/or magnesium carbonate having a reduced decrepitation tendency // <http://worldwide.espacenet.com>.

11. Пат. US2013281281, 24.10.2013. Dejnka Matthew. Silicate glasses having low seed concentration // <http://worldwide.espacenet.com>.