

А. П. Сивко, канд. техн. наук, С. Н. Ермаков, инж.
Е. А. Суворов, инж.
(ООО ССЗ «ЛИСМА», г. Саранск)

УВИОЛЕВЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Бактерицидные лампы ДБ 8; ДБ15; ДБ30 и ДБ60, а также эритэмные лампы ЛЭ15; ЛЭ30 и ЛЭ40 Вт в период первой и второй пандемии коронавируса «КАВИД 19» 2020 года нашли широкое применение в промышленности, медицине и быту в качестве самых эффективных источников УФ-излучения с длиной волны $\lambda=253,7$ нм и $\lambda=296$ нм для генерации озона в окружающей среде с целью обеззараживания воздуха в больничных палатах, школьных классах, детских учреждениях, торговых центрах, транспорте и жилье. Это стало возможным благодаря синтезу в ООО ССЗ «ЛИСМА» дешёвых увиолевых стёкол с высокой прозрачностью в области UV-C (220-280 нм) и UV-B(280 -315 нм), варки их в печи непрерывного действия и освоению промышленного машинного производства труб из них (таблица).

Марки увиолевых стекол

№ п/п	Химический состав стёкол и их свойства	Единица измерения	Марки увиолевых стекол			
			бактерицидные		эритэмные	
			СЛ97-2	СЛ97-6	СЛ97-3	СЛ97-7
1	2	3	4	5	6	7
1	SiO ₂	мас. %	69,5	69,5	69,2	69,0
	MgO		3,5	2,0	3,5	2,0
	CaO		5,5	3,7	5,5	3,7
	BaO		5,0	8,3	5,0	8,3
	Na ₂ O		12,5	13,0	12,5	13,0
	K ₂ O		3,8	3,3	3,8	3,3
	PbO		—	—	0,3	0,5
	Технологические добавки		0,2	0,2	0,2	0,2
2	Пропускание в УФ-обл. спектра на длинах волн: $\lambda = 220$ нм $\lambda = 253,7$ нм $\lambda = 296$ нм	%	25,0	26,0	0,0	0,0
			65,0	69,0	0,1	0,0
			90,0	91,0	85,0	86,0
3	Температура варки	°С	1450	1450	1450	1450

1	2	3	4	5	6	7
4	Температура формования	°С	950	950	950	950
5	Температура начала размягчения при вязкости 10^{10} Па.с	°С	555	545	550	545
6	Температура точки Литтлтона при вязкости $10^{7,6}$ Па.с	°С	675	670	675	670
7	Температурный коэффициент линейного расшир. α в интервале (20–300°С)	10^{-7}°C^{-1}	97,0	97,0	96,0	95,7
8	Температура T_{K-100}	°С	210	210	210	210
9	Термическая стойкость	°С	120	120	120	120
10	Химическая стойкость	класс	четв.	четв.	четв.	четв.
11	Плотность	г/см ³	2,55	2,55	2,55	2,55
12	Соляризация стекла	%	4,0	3,0	3,0	2,0

Примечание. Пропускание для толщины образцов 0,7.

Само производство наружных оболочек из увиолевых стёкол со стабильными по УФ-пропусканию и соляризации свойствами представляет собой одну из труднейших технологических задач. Существующая в настоящее время традиционные технологии изготовления оптических стёкол, а также технология получения силикатных стёкол особой чистоты и ультрачистых непригодны для массового производства: первая – из-за невозможности получения данных стёкол с высоким и стабильным УФ-пропусканием; вторая и третья – из-за малой производительности и дороговизны.

Процесс изготовления увиолевых стёкол отличается целым рядом особенностей. Прежде всего, для приготовления шихты, идущей на их варку, должны применяться материалы реактивной чистоты. Для ввода кремнезёма в стекло используется только кварцевая крупка из молочно-белого и гранулированного жильного кварца (кварцевые пески даже самых высоких сортов непригодны из-за примесей). Так как «чистые» сырьевые материалы очень дороги и выпуск их в больших объёмах ограничен, представляется целесообразным использовать в производстве технические материалы самых высоких сортов и марок, а

для ввода SiO_2 – аморфный кремнезём который всё шире применяется для производства специальных высококачественных стёкол [1, 2]. Большими потенциальными возможностями получения аморфного кремнезёма, не требующего дополнительной обработки, располагает промышленность по производству фосфорных удобрений.

Исследован аморфный кремнезём производства Маардуского химкомбината. Его получение является частью технологического процесса комплексной утилизации отходов суперфосфатного производства и заключается в жидкофазном гидролизе очищенного на фильтре четырёхфтористого кремния. Выделение диоксида кремния из раствора происходит в соответствии с реакцией: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$. Полученный материал представляет собой пылевидный порошок белого цвета, который характеризуется следующими свойствами: насыпной вес – 250 – 300 г/л; удельная поверхность по БЭТ – 10 – 50 м²/г; суммарный объём пор – 2,5 – 3 см³/г; размер первичных частиц – 2 – 3 мк; тонина помола – 0,01 – 0,5 мм; влажность – 0,3 – 0,5 %; потери при прокаливании (по ГОСТ 9428-60) – 1,0 – 2,0 %.

С целью изучения процессов, происходящих в аморфном кремнезёме при нагреве, сырьё было нами подвергнуто термической обработке в интервале температур 800 – 1100°C с выдержкой в течение 2 часов (рис. 1, 2). Термообработанное сырьё исследовалось с применением методов ИК-спектроскопии, оптических, дифференциально-оптических и рентгенофазовых анализов.

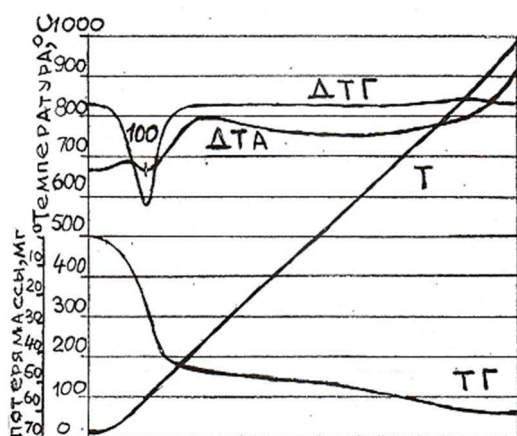


Рисунок 1 – Дериватограмма аморфного кремнезема

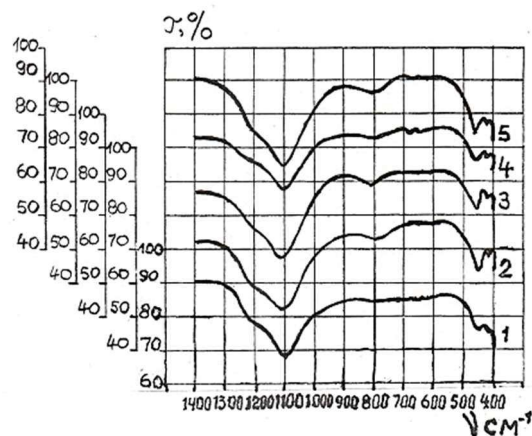


Рисунок 2 – ИК-спектры пропускания термообработанного аморфного кремнезёма: 1 – исходного; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1000 °С; 5 – 1100 °С

На рис.1 показана дериватограмма исследуемого сырья. На кривой ДТА присутствует эндоэффект при 100°C, который можно объяснить

удалением гигроскопической влаги. Об этом свидетельствует также и резкое падение массы на кривой ТГ, а также резкое увеличение скорости падения массы при температуре 100°C на кривой ДТГ.

При нагреве в течение 2-х часов появляются полосы поглощения 800 см⁻¹ и 789 см⁻¹, а также полосы в области 500 – 400 см⁻¹ (рис. 2). В ходе дальнейшего нагрева при 1100°C отмечается начало появления кристаллической фазы в виде α-кварца (d = 4,22 Å) (рис. 3).

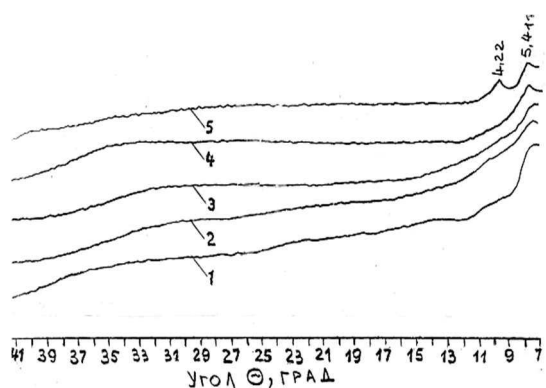


Рисунок 3 – Рентгенограммы термообработанного аморфного кремнезёма: 1 – исходного; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1000 °С; 5 – 1100 °С

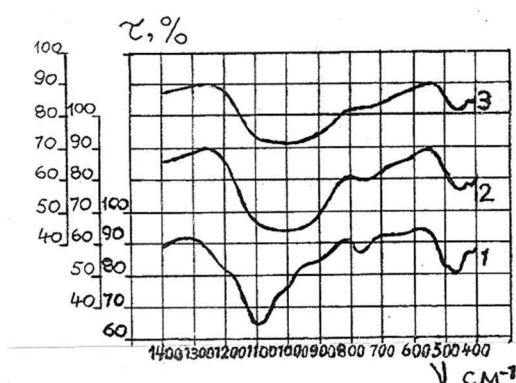


Рисунок 4 – ИК-спектры пропускания термообработанной шихты: 1 – 900 °С; 2 – 1200 °С; 3 – 1400 °С

В лабораторных условиях были изучены физико-химические процессы в шихтах, приготовленных с использованием аморфного кремнезёма для многокомпонентных увиолевых стекол состава СЛ97-2 и СЛ97-3, а также варка их, пропускание в области 210 – 400 нм (UV-C; UV-B; UV-A) и соляризация. Оксиды в состав стёкол вводились через материалы квалификации «хч» и «ч», а SiO₂ – через аморфный кремнезём. Шихта подвергалась термообработке при 800°C; 900°C; 1000°C; 1200°C и 1450°C в течение 2 часов. На рис. 4 приведены ИК-спектры пропускания шихты, изготовленной с применением аморфного кремнезёмного сырья. При термообработке шихты уже при 340 и 400°C наблюдается в слаборазвитой степени протекание твёрдофазовых реакций между Na₂CO₃ и SiO₂; K₂CO₃ и SiO₂; MgCO₃ и SiO₂. С повышением температуры скорость реакций возрастает и наиболее бурно они протекают в интервале 680 ÷ 1100°C. Эффекты на кривых ДТА при 500°C (рис. 5) отвечают полиморфному превращению β-кварца в α-кварц.

При температурах 690°C; 780°C происходит начало диссоциации кальцита, в результате чего появляется новообразование CaSiO₃ и Na₂CaSi₃O₈. Термоэффекты при 810 и 830°C соответствуют максимуму диссоциации углекислого кальция. Наличие этих глубоких эндоэффектов

объясняется также появлением эвтектик между $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и SiO_2 с растворением и образованием расплава SiO_2 и CaSiO_3 . Подъём температуры до 800°C приводит в основном к завершению диссоциации карбонатов и некоторых реакций силикатообразования, о чём свидетельствуют указанные выше эндоэффекты на кривой ДТА. В шихте с аморфным кремнезёмом SiO_2 процессы стеклообразования заканчиваются в интервале температур $900 \div 1\ 000^\circ\text{C}$. На это указывает переход кривой потери массы ТГ в горизонтальное положение, а также резкое падение веса на кривой ДТГ (рис. 5). Начало твёрдофазных реакций в шихте с аморфным SiO_2 относится к температуре $350 - 450^\circ\text{C}$.

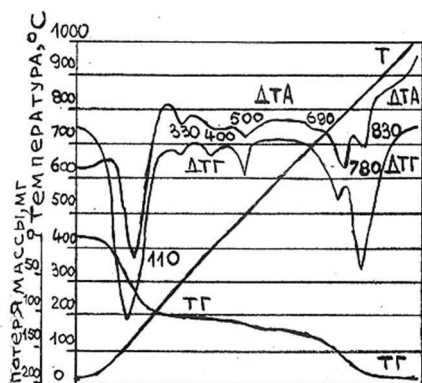


Рисунок 5 – Дериватограмма шихты, из отовленной с применением аморфного кремнезёма

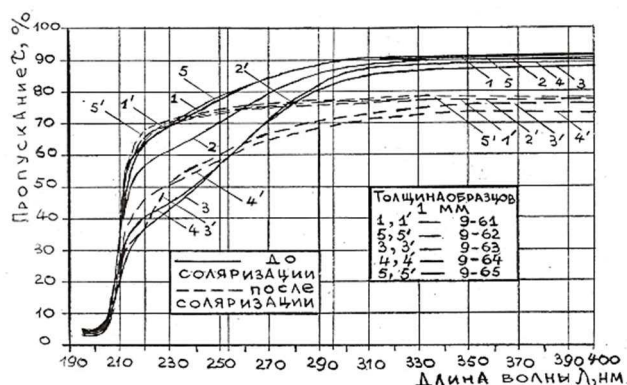


Рисунок 6 – Пропускание и соляризация опытных увиолевых стёкол: 1.1 – номера стёкол (9-61...) до соляризации и после

Они происходят более активно с минимальными потерями массы (3 %) и заканчивается при $750 - 900^\circ\text{C}$ – на $100 - 120^\circ\text{C}$ меньше, чем в шихтах с кристаллическим кремнезёмом, что очень выгодно с точки зрения технологии получения расплава. Все опытные стёкла из шихты с аморфным кремнезёмом хорошо проварились. Предварительный анализ варочных и выработочных свойств показал, что они отвечают всем необходимым требованиям. Из них были выработаны штабики, а также изготовлены образцы для исследования. Пропускание и соляризация увиолевых стёкол в УФ-области спектра, сваренных из аморфного кремнезёма, приведены на рис. 6. Видно, что синтезированные опытные увиолевые стёкла имеют не только высокое первоначальное УФ-пропускание в области UV-C, но и незначительно соляризуются при облучении их жёсткими УФ-лучами. Более того, в области $210 - 250\ \text{nm}$ в стёклах наблюдается даже некоторое увеличение пропускания после облучения, объясняемое фотовосстановлением трёхвалентного железа до двухвалентного, что положительно должно сказываться на сроке

службы бактерицидных ламп и световых приборов в качестве источников УФ-излучения. Испытание аморфного диоксида кремния для варки увиолевых стёкол в производственных условиях проводилось в ООО ССЗ «ЛИСМА». Шихта готовилась для двух составов: бактерицидного СЛ97-2 и эритэмного СЛ97-3. Для ввода остальных компонентов применялись сырьевые материалы с минимальным содержанием примесей железа и титана, прошедшие обработку на оборудовании, исключающем попадание аппаратурного железа. Варка стекломассы осуществлялась в малой ванной стекловаренной печи ёмкостью 2,0 тонны при температуре 1500°С. Отмечено, что осветление стекломассы протекало значительно быстрее, чем при варке этих же стёкол из шихты с использованием минерального кристаллического кремнезёма. Из сваренной стекломассы вручную изготавливались трубы диаметром 24 – 26 мм с толщиной стенки 0,6 – 0,7 мм. Из вытянутых труб были изготовлены бактерицидные лампы ДБ30-1 и эритэмные лампы ЛЭ30-1. Исследовано изменение пропускания и определена соляризация бактерицидного стекла на длинах волн 220, 253,7 нм и эритэмного стекла на длине волны 296 нм в процессе службы бактерицидных и эритэмных ламп.

Определены также бактерицидный поток F и эритэмная облучённость E соответствующего типа ламп через 10, 100, 250, 500, 1000 и 2000 часов горения. Результаты испытаний приведены на рисунках 7 и 8. Первоначальное пропускание исследуемых стёкол в УФ-области спектра значительно выше, чем у стёкол, сваренных из шихты с применением природного кремнезёма.

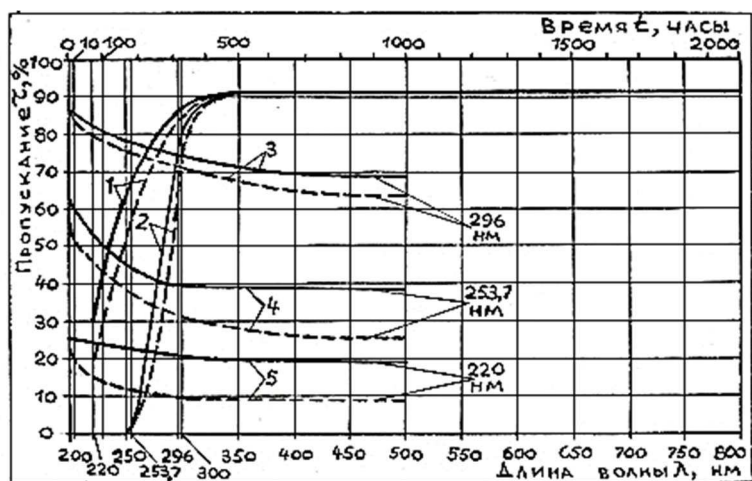


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента пропускания:
 1 – для увиолевого бактерицидного стекла СЛ97-2 от длины λ ;
 2 – для увиолевого эритэмного стекла СЛ97-3; 3, 4, 5 – для стекла СЛ97-2 от времени облучения t (кривые соляризации). Сплошные линии для стёкол из аморфного кремнезёма, пунктирные – кристаллического кремнезёма

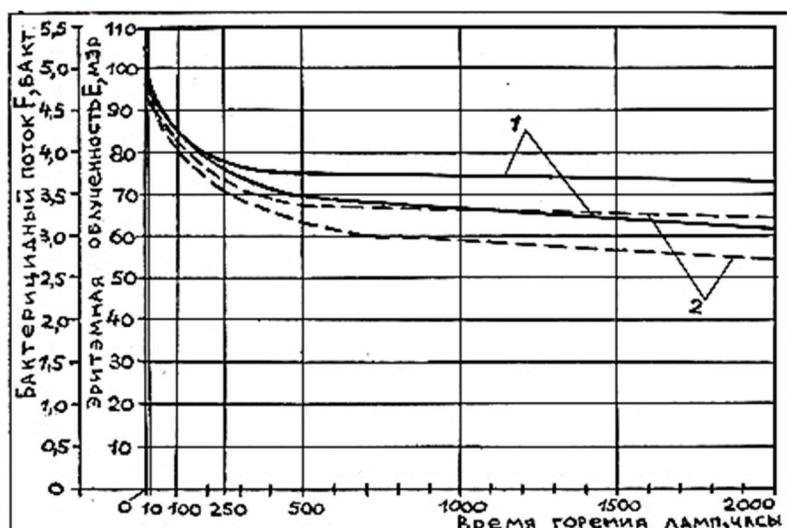


Рисунок 8 – Зависимость бактерицидного потока F и эритэмной облучённости E от времени горения t : 1 – F бактерицидной лампы ДБ30-1; 2 – E эритэмной лампы ЛЭ30-1. Сплошные линии для стёкол из аморфного кремнезёма, пунктирные – кристаллического кремнезёма

Снижение пропускания (соляризация) бактерицидного и эритэмного стёкол в ультрафиолетовой области спектра в процессе службы ламп несколько меньше. То же можно сказать и о параметрах бактерицидных и эритэмных ламп – бактерицидном потоке F и эритэмной облучённости E .

Таким образом, установлено, что аморфный кремнезём (отход суперфасфатного производства) может использоваться для варки увиолевых стёкол. Однако необходимо учитывать его специфические особенности – аморфное состояние, невысокий насыпной вес, дисперсность и др. Для успешного внедрения аморфного кремнезёма в массовое производство необходимо установить влияние дисперсности и формы зёрен на физико-механические свойства шихты и качество стекломассы, разработать новые технологические приёмы приготовления шихты. Перспективными и рентабельными способами применения аморфного кремнезёма в производстве увиолевых стёкол с насыпным весом 250 – 300 г/л при приготовлении шихты являются гранулирование, компактирование или шликерный.

Литература

1. Сивко, А. П. Технология электролампового стекла / А. П. Сивко. – Саранск: Издательство Мордовского университета, 2015. – 624 с.
2. Использование синтетической двуокиси кремния при синтезе увиолевого стекла / В. Г. Кушалников [и др.] // Стекло и керамика. – 1971. – №8. – С. 22 – 23.