

УДК 666.11.01

И. А. Г...и, профессор; Л. Ф. Папко, доцент; Ю. Г. Павлюкевич, ассистент

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ

The complex study of natural and enriched glauconites, amfibolites of the Republic Belarus has been carried out. Possibility of the given raw materials use in the production of coloured glasses have been investigated. Synthesis peculiarities and common regularities of formation of glass colours according to the type of process raw materials have been viewed.

В связи с необходимостью замены импортируемых сырьевых материалов и выработкой разработанных месторождений проблема расширения сырьевой базы промышленного стеклоделия является весьма актуальной. При этом наиболее перспективно использование новых видов кварц- и алюмосодержащего сырья.

Среди алюмосиликатного сырья Беларуси, перспективного для разработки, наибольший интерес по своему химическому составу представляют амфиболиты и полимиктовые глауконитовые пески. Применение новых видов минерального сырья в производстве стеклоизделий ограничивает наличие в них красящих компонентов – оксидов железа, марганца, титана, хрома. Однако в последние годы весьма успешно проводится разработка новых видов окрашенных стеклоизделий, при окраске которых оксид железа является важной составляющей. В соответствии с этими разработками содержание оксида железа в составах стекол может достигать до 4% (здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, %) [1–3].

Полимиктовые глауконитовые пески представляют собой осадочные породы темно-зеленого цвета с долей кварцевого песка в них 76–80%. Распространены глауконитовые пески в центральной и южных областях Беларуси, залегают на небольших глубинах. По данным Института геологических наук НАН Беларуси, наиболее перспективными являются южные и юго-восточные месторождения глауконитовых песков (Добрушский, Лоевский, Столинский районы).

В работе исследовались природные и обогащенные комплексным методом полимиктовые глауконитовые пески месторождения «Карповцы» (Волковысский район Гродненской области). По данным рентгенофазового анализа, основными породообразующими минералами глауконитовых песков являются кварц и глауконит. Глауконитовые пески содержат до 72% оксида кремния, 9,5–10% оксида алюминия, 9,1–9,5% оксидов железа (II, III) и до 8,5% оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. При обогащении глауконитовые пески характеризуются более высоким содержанием оксидов железа, составляющим 20–23%, и пониженным содержанием оксидов кремния (47–54%).

По данным дифференциально-термического анализа, при нагревании глауконитовых песков и обогащенных глауконитов происходит удаление адсорбционной и гидроксильной (430–680°C) воды; окисление структурного железа (330–370°C); разрушение кристаллической структуры глауконита, согласно рентгенофазовому анализу, происходит сразу после потери химически связанной воды.

Амфиболиты Околовского месторождения (Столбцовский район Минской области) являются магматическими породами основного состава. Основная масса породы состоит из зерен плагиоклаза (40–45 об. %) и обыкновенной роговой обманки. Амфи-

болиты содержат редкие мелкие включения эпидота, кварца, хлорита. Для них характерно наличие большого количества амфибола (45–50 об. %).

Усредненный химический состав исследованных амфиболитов включает: SiO_2 – 50; Al_2O_3 – 14,5; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ – 12,5; $(\text{CaO} + \text{MgO})$ – 20; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ – 3. Минеральный состав амфиболитов как в исходном виде, так и после термообработки характеризуется наличием тугоплавких кристаллических фаз, таких, как кварц, лабрадор и форстерит.

В отличие от глауконитовых песков, в гранулометрическом составе которых преобладают мелкие фракции, о чем свидетельствуют данные таблицы, амфиболиты требуют измельчения. После помола в исследуемой их пробе преобладали частицы размером менее 0,4 мм.

Таблица

Гранулометрический состав исследуемых материалов

Минеральное сырье	Содержание, %, фракций, мм				
	>1	1–0,63	0,63–0,4	0,4–1	<0,1
Глауконитовый песок	–	0,98	0,21	52,34	47,24
Амфиболит	0,05	0,1	5,5	29,8	64,45

Синтез стекол промышленных составов, содержащих, %: SiO_2 70,0–73,0; Al_2O_3 1,0–2,5; CaO 7,0–10,5; MgO 2,0–4,0; Na_2O 13,0–15,0, проведен с использованием в качестве алюмосодержащего сырья природного и обогащенного комплексным методом полимиктового глауконитового песка, отдельных проб амфиболитов. Для введения остальных компонентов использовались традиционные сырьевые материалы – песок кварцевый Гомельского ГОКа, мел Волковысского месторождения, доломит Витебского ОАО «Доломит», сода кальцинированная (Россия).

С целью контроля скорости провара стекломассы отбирали пробы стекла в интервале температур 1000–1400°C. Качество провара оценивали визуально, а также по данным РФА. На рентгенограммах проб шихты, подвергнутой термообработке при 1000 и 1100°C, фиксируется наличие α -кварца. При более высоких температурах пробы рентгеноаморфны, что свидетельствует о завершенности процессов стеклообразования. Синтезированные стекла не имеют включений непровара, однородны. Цветовая гамма представлена голубыми и сине-зелеными тонами различных оттенков.

С целью более детального исследования процессов стеклообразования проведен дифференциально-термический и термогравиметрический анализы шихт промышленного и опытных составов, содержащих наиболее типичные по химическому составу пробы. На кривых ДТА и ТГ фиксируются термические эффекты, связанные с удалением влаги при 100–120°C; потери массы при этом составляют около 6%. В температурном интервале 500–1000°C активно протекают процессы, связанные с разложением карбонатов и их взаимодействием, в результате чего образуются двойные карбонаты, силикаты натрия и кальция. Полиморфному превращению кварца отвечает, очевидно, эндоэффект с минимумом при 550°C. Термоэффекты в области температур 700–840°C связаны с диссоциацией карбоната кальция, при которой отмечаются существенные потери массы. Наличие эндоэффектов в этой области температур связано с появлением эвтектического расплава. Процессы силикатообразования завершаются при температуре 950–970°C.

Проведена термообработка шихт в температурном интервале 800–1200°C через 50–100°C с выдержкой при каждой температуре в течение 1 ч. Образцы, обработанные до температуры 1000°C, представляют собой спеки; при более высоких температурах – остеклованную массу. В фазовом составе прошедших термообработку образцов преобладает кварц α -SiO₂. В температурном интервале термообработки 800–1000°C на рентгенограммах фиксируется наличие двойного карбоната натрия и кальция ($d=0,268$ нм), непрореагировавших Na₂CO₃ ($d=0,167$ нм) и CaCO₃ ($d=0,181$ нм). При температуре термообработки 800°C в составе шихты имеются силикаты натрия ($d=0,228$ нм) и кальция ($d=0,278$ нм); при более высоких температурах дифракционные максимумы данных фаз не фиксируются в связи с появлением эвтектики между силикатами натрия и кальция и кремнеземом. На рентгенограмме шихты на основе амфиболита, обработанной при температуре 800°C, имеются дифракционные максимумы, отвечающие роговой обманке ($d=0,842$ нм).

Интенсивность дифракционных максимумов α -SiO₂ с межплоскостным расстоянием d , равным 0,335 нм, на рентгенограммах всех образцов снижается с ростом температуры. В температурном интервале обработки 1100–1200°C происходит растворение остаточного кварца. Наименьшее количество кварца, не вступившего в реакции силикатообразования, фиксируется в образцах шихты на основе глауконитового песка, прошедших термообработку. Содержание в глауконитовом песке 47% фракции менее 0,1 мм, очевидно, ускоряет процесс растворения тугоплавких минералов. Как установлено при исследовании минерального сырья, спекание и цементирование отдельных проб глауконитовых песков обусловлено плавлением глауконитов при температурах до 1150°C. Определенную роль в процессах стеклообразования играют примесные компоненты, в первую очередь оксид железа, влияние которого необходимо рассмотреть более детально.

Таким образом, несмотря на наличие в составе апробированных магматических и осадочных пород тугоплавких минеральных фаз – эпидота, пироксенов, амфиболов, магнетита, слюд, процессы стеклообразования базового и опытных составов завершаются растворением остаточного кварца при температуре 1200°C. Следовательно, использование новых видов сырья исключает появление такого порока стекломассы, как непровар.

Химический состав апробируемых сырьевых материалов представлен как оксидами, входящими в состава стекла, так и примесными компонентами – Fe₂O₃+FeO (от 0,5 до 2%), MnO (0,02%), TiO₂ (0,08–0,14%), наличие которых не предусмотрено в базовых составах. Данные компоненты вводятся сверх 100% основного состава; содержание их в опытных стеклах определяется видом используемых при синтезе пород. Наиболее существенное влияние на свойства стекол, как очевидно, оказывают оксиды железа.

Для оценки влияния оксида железа на свойства опытных стекол при исключении влияния иных факторов синтезированы так называемые модельные стекла: в состав шихты базового состава вводился оксид железа (гематит). Количество вводимого в базовый состав оксида железа (III) составляло, %: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 (сверх 100%).

По результатам градиентной термообработки в течение 3 ч модельные стекла проявляют достаточно низкую кристаллизационную способность – признаки кристаллизации проявляются в образовании кристаллической пленки. Температурный интервал кристаллизации сужается по мере увеличения содержания Fe₂O₃ от 0,25 до 1,5%. Так, при 0,25 и 0,5%-ном содержании Fe₂O₃ кристаллизация происходит в температур-

ном интервале 780–1080°C ; при 0,75–1,5%-ном содержании Fe_2O_3 температура верхнего предела кристаллизации снижается до 920–950°C. Однако при 2,0%-ном содержании Fe_2O_3 кристаллизационная способность усиливается. Как видим, малые добавки оксида железа снижают кристаллизационную способность исследуемых стекол, что является положительным технологическим фактором. В то же время известно получение стеклокристаллических материалов на основе железосодержащих стекол; в ряде исследований [4, 5] установлено действие оксида железа как катализатора кристаллизации. Однако катализирующее действие оксида железа проявляется при достаточно высоком его содержании в стекле – от 7% и более.

По данным дилатометрии определены характеристические температуры модельных стекол, т. е. температуры, отвечающие определенным значениям вязкости. С увеличением содержания Fe_2O_3 от 0,25 до 2% происходит снижение температуры стеклования T_g от 561 до 556°C. В еще большей мере снижается дилатометрическая температура размягчения – от 635°C при 0,25%-ном содержании Fe_2O_3 до 616°C при 2%-ном содержании. Это свидетельствует о том, что введение оксида железа снижает вязкость стекла, наиболее существенно это происходит при содержании Fe_2O_3 более 1%. Снижение вязкости расплава с увеличением содержания оксида железа сказывается на процессах стеклообразования – ускоряется процесс растворения тугоплавких фаз, что мы наблюдаем в случае использования в качестве сырьевого материала глауконитового песка.

При варке промышленных стекол помимо основных сырьевых материалов в состав шихты вводятся осветлители, причем наиболее распространено использование сульфата натрия в сочетании с каменным углем. Однако в случае стекол, содержащих более 0,8% оксида железа, введение сульфата натрия приводит к появлению желтого окрашивания, обусловленного образованием сульфида железа и янтарного хромофора $[\text{FeSO}_3]^{4+}$. В связи с этим для исключения желтого окрашивания рекомендуется в качестве осветлителя использовать NaCl в количестве до 2%.

На окислительно-восстановительное равновесие $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в стеклах влияет много факторов, поэтому соотношение между разновалентными формами железа изменяется в широких пределах. Это оказывает существенное влияние на спектральные характеристики железосодержащих стекол. В двухвалентном шестикоординированном состоянии ион железа окрашивает стекло в синевато-зеленый или голубой цвет; в трехвалентном состоянии он придает желто-зеленый оттенок – более светлый при низкой координации железа и переходящий в коричневый при повышении его координационного числа [6].

На рисунке представлены наиболее характерные кривые пропускания и оптической плотности опытных стекол, снятые на спектрофотометре СФ-26 в области длин волн 400–1200 нм. Спектральные характеристики стекол зависят от вида применяемого железосодержащего сырьевого материала. Стекла, синтезированные на основе глауконитового песка, имеют голубую окраску. На спектральной кривой пропускания этого стекла максимум пропускания отвечает длине волны 500 нм. Нужно отметить резкое снижение светопропускания в красной и ближней инфракрасной областях спектра. В инфракрасной части спектра поглощение максимально в области 1050 нм. Такая зависимость пропускания от длины волны характерна для теплопоглощающих стекол, т. е. достаточно высокое пропускание в видимой области спектра (до 80%) и низкое – в инфракрасной области (20–30%).

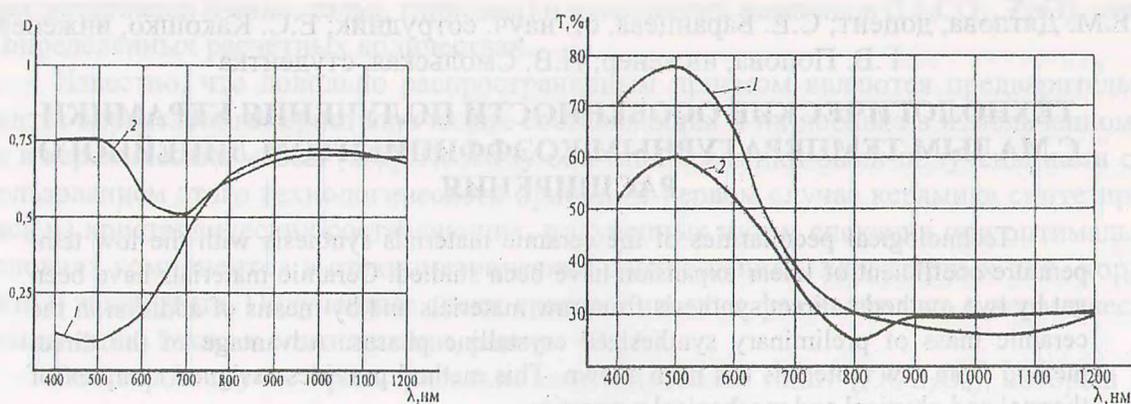


Рис. Спектральные характеристики опытных стекол, синтезированных с использованием глауконитового песка (1) и амфиболита (2)

Стекла на основе амфиболитов окрашены в сине-зеленые тона, причем интенсивность окраски высокая. Соответственно, они имеют более низкое пропускание в видимой области спектра. Доминирующая длина волны составляет 505 нм, интегральное светопропускание – около 50%; пропускание в инфракрасной части спектра – 27%.

В заключение отметим, что физико-химические свойства стекол, синтезированных с использованием новых видов сырьевых материалов – амфиболитов и природных глауконитов, не уступают свойствам промышленных составов по показателям водостойкости, кристаллизационной способности, прочности при сжатии и микротвердости. Следовательно, имеются предпосылки для использования данных материалов, месторождения которых по условиям залегания перспективны для разработки, в качестве алюмосиликатного сырья в производстве окрашенных стеклоизделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование местных песков в производстве листового стекла / В.И. Кондрашов, Ю.В. Зверев, Г.А. Полкан и др. // Стекло и керамика. – 1998. – № 11. – С. 3–5.
2. Щербакова Н.Н., Куприянова И.А. Оперативный расчет и корректировка рецепта стекольной шихты // Стекло и керамика. – 2002. – № 7. – С. 3–4.
3. Патент 2136619 RU, С 03 С 6/02, 1/00. Способы производства теплопоглощающего стекла “СТЕСА”. Саратовский институт стекла / В.И. Кондрашов, В.Ф. Горина, А.Ф. Бондаревич. – № 89167073/03; Заявл. 10.9.1997; Опубл. 27.05.2001 // Изобретения. – 1999. – № 10. – С. 101.
4. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: РХТУ, 1997. – 218 с.
5. Минько Н.И. Новые стекла, стеклокристаллические материалы и технологии с использованием сырья, содержащего элементы с несколькими устойчивыми степенями окисления: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / РХТУ. – М., 1994. – 40 с.
6. Семин М.А., Смирнов С.Н. Влияние разновалентных форм железа на свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-CaO-MgO}$ // Стекло и керамика. – 1996. – № 9. – С. 3–5.