

Н. Н. Ермоленко, В. И. Шамкалович, Г. Г. Скрипко

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{NaCl}$

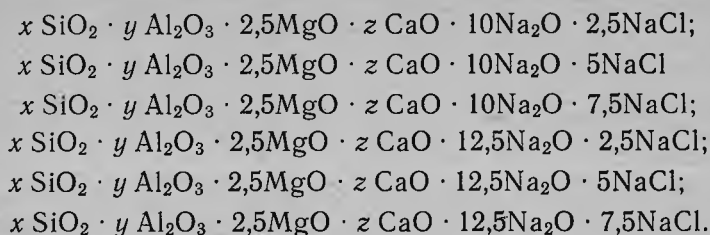
В связи с недостатком щелочей в стекольной промышленности, а также с целью снижения себестоимости продукции особый интерес приобретает синтез новых стекол с использованием недефицитных и недорогих материалов. Вопросы использования для варки стекла различных горных пород и некоторых отходов промышленности и продуктов попутной добычи широко освещены в печати [1—14].

Наиболее широкое применение в стекольной промышленности нашей страны в настоящее время получил нефелиновый концентрат, выпускаемый Кировским комбинатом «Апатит» [15—20]. На основе этого концентрата разработаны и внедрены в производство высокоглиноземные стекла для изготовления темно-зеленых бутылок [15, 17, 21, 22]. Введение в такие стекла части щелочных окислов нефелиновым концентратом приводит к снижению себестоимости продукции и экономии соды и сульфата натрия.

Кроме нефелинового концентрата, для стекольной промышленности могут представлять интерес отходы калийных комбинатов, состоящие в основном из хлористого натрия. Отходы — хвосты — флотации калийных солей Солигорского калийного комбината, кроме хлористого натрия, содержат до 5% KCl и до 0,5% нерастворимого остатка [23].

О положительном влиянии хлористого натрия на варку стекла указывали многие русские и зарубежные исследователи [24—39], об этом же свидетельствует и практика использования его в виде небольших добавок поваренной соли для производства стекла [40—42].

Нами изучалась часть системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{NaCl}$  в области составов (мол. %):  $\text{SiO}_2$  60—77,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—17,5,  $\text{MgO}$  2,5,  $\text{CaO}$  0—15,  $\text{Na}_2\text{O}$  10—12,5 и  $\text{NaCl}$  2,5—7,5. Опытные стекла были взяты в следующих сечениях:



Шихты составлялись из химически чистых компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и обогащенного кварцевого песка Лоевского месторождения.

Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл в газовой печи при максимальной температуре  $1500^\circ$  в течение 1 ч. Результаты изучения варочных свойств были нанесены на диаграмму системы (рис. 1). На рисунке видно, что увеличение количества  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$  в системе приводит к расширению области стеклообразования.

При исследовании системы было замечено, что с повышением содержания  $\text{NaCl}$  стекла лучше осветляются, уменьшается их вязкость и ускоряется процесс стеклообразования.

Кристаллизационная способность стекол изучалась методом принудительной кристаллизации в градиентной печи в температурном интервале  $600\text{--}1200^\circ$ . После двухчасовой выдержки в градиентной печи лодочку со стеклом охлаждали и с помощью градиентной кривой распределения температуры по длине печи описывали результаты кристаллизации. При этом визуально определялась температура «нулевого мениска» стекол, характеризующая их выработочную вязкость.

По данным изучения кристаллизации опытных стекол на диаграмме системы (рис. 1) показаны изолинии температуры верхнего предела кристаллизации стекол. Установлено, что кристаллизационная способность стекол повышается при увеличении содержания в них окиси кальция. Повышение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$  приводит к снижению их кристаллизационной способности и температуры верхнего предела кристаллизации.

Обработка экспериментальных данных определений температуры «нулевого мениска» опытных стекол показывает, что главное влияние на вязкость стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—Na}_2\text{O—NaCl}$  в области изученных составов оказывает окись алюминия. Замечено, что с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вязкость стекол во всех изученных сечениях повышается. Окись кремния оказывает сложное влияние на вязкость. Повышение содержания окислов кальция и натрия



приводит к снижению вязкости стекол, причем хлористый натрий оказывает более сильное влияние, чем окись натрия.

Температуру размягчения стекол определяли в вертикальной электрической печи по началу погружения острого конца стержня в образец при повышении температуры. Установлено, что по мере увеличения содержания окиси натрия и хлористого натрия температура начала размягчения уменьшается, а с увеличением содержания окислов кальция и алюминия — повышается.

В системе была найдена серия стекол с хорошими варочными и выработочными свойствами, устойчивых против кристаллизации, и с невысокой температурой начала размягчения. Эти стекла были подвергнуты дальнейшему исследованию.

Химическая устойчивость определялась порошковым методом. Навеска порошка опытного стекла с размерами зерен 0,25—0,63 мм подвергалась одночасовому кипячению в воде, 2*N* NaOH и 20,24% HCl. Химическая устойчивость стекол оценивалась по потерям веса порошка и выражалась в процентах.

Тепловое расширение опытных стекол определялось при помощи кварцевого дилатометра в интервале температур 20—400°.

Результаты определения химической устойчивости и коэффициента теплового расширения опытных стекол приведены в табл. 1. Результаты испытаний свидетельствуют, что опытные стекла обладают достаточно высокой водоустойчивостью.

Табл. 1. Свойства опытных стекол

Номер стекла	Потери веса после кипячения, %			$\alpha \cdot 10^7$ 1/град
	вода	2 <i>N</i> NaOH	20,24% HCl	
1/122	0,27	1,50	0,09	85,4
2/122	0,14	1,64	0,2	83,2
3/122	0,06	1,31	0,26	81,0
4/122	0,09	1,59	0,19	81,5
5/122	0,05	1,67	0,12	78,5
6/122	0,10	1,34	0,27	87,0
7/122	0,17	1,56	0,41	84,2
8/122	0,08	1,65	0,81	83,0
9/122	0,12	1,85	0,79	82,9

Анализ экспериментальных данных показывает, что щелочестойкость стекол повышается по мере увеличения содержания количества окиси кальция и снижения количества SiO<sub>2</sub>

и  $Al_2O_3$ . Кислотоустойчивость стекол снижается по мере увеличения содержания количества  $Al_2O_3$  и  $CaO$ .

Для более полного представления о варочных и выработочных свойствах стекол системы часть стекол была сварена на промышленных сырьевых материалах. Варились стекла в шамотных тиглях емкостью 1000 мл в газовой печи при максимальной температуре  $1500^\circ$  с выдержкой 1 ч. Все стекла хорошо «сварились» и осветлились.

Кристаллизационная способность стекол изучалась градиентным методом. Они оказались устойчивыми против кристаллизации в интервале температур  $600—1200^\circ$ . Было установлено, что у стекол, сваренных на сырьевых материалах, температура «нулевого мениска» несколько выше, чем у стекол, сваренных на химически чистом сырье.

В результате проведенных исследований был разработан состав 3/122 с пониженным содержанием щелочей, часть которых можно вводить в шихту при помощи нефелинового концентрата. Этот состав прошел полузаводское опробование на стекольном заводе «Неман». Для составления шихты применялись сырьевые материалы, которые обычно используются стеклозаводом. Варка велась в промышленной горшковой печи в горшке емкостью 400 л при температуре, принятой для варки сортовых стекол. Максимальная температура варки  $1470^\circ$ . В результате варки стекло «сварилось» и полностью осветлилось.

Выработка изделий производилась на полуавтомате ВШМ. Температура в печи во время выработки изделий была  $1240—1260^\circ$ . На полуавтомате были изготовлены сосуды емкостью 450 мл. Отжиг изделий производился в лере при температуре  $560^\circ$ . Полупромышленные испытания состава 3/122 в горшковой печи с выработкой изделий на полуавтомате ВШМ показали, что он пригоден для выработки изделий по методу выдувания.

#### Литература

1. С. П. Петухов. Записки императорского русского технического общества. Спб., 1891, № 11, стр. 96—100.
2. Д. В. Соколов, Н. А. Преображенский. «Керамика и стекло», 1928, № 4—5, стр. 78—81.
3. С. Я. Раф. «Керамика и стекло», 1932, № 1, стр. 33—36.
4. С. Я. Раф. «Стекло и керамика», 1952, № 8.
5. Ф. Когшид. «Стекло и керамика», 1959, № 9, стр. 41—43.
6. И. Борисов и др. «Строительные материалы и силикатная промышленность», 1963, № 6, стр. 21—26.
7. В. Стойчева, А. Брашнарова. «Строительные материалы и силикатная промышленность», 1964, № 4, стр. 38.
8. А. А. Мясников, М. С. Асланова. «Стекло и керамика», 1964, № 5, стр. 15—17.

9. А. А. Мясников, М. С. Асланова. «Стекло и керамика», 1965, № 3, стр. 12—15.
10. В. Г. Арутюнов. «Стекло и керамика», 1965, № 4, стр. 5—8.
11. М. С. Асланова, Р. М. Ростомян. «Стекло и керамика», 1966, № 5, стр. 17—18.
12. К. С. Кутателадзе, Р. Д. Верулашвили. «Стекло и керамика», 1966, № 5, стр. 19—21.
13. К. С. Кутателадзе, Р. Д. Верулашвили. «Стекло и керамика», 1967, № 8, стр. 2—23.
14. Н. Н. Ермоленко. В сб.: Новое в производстве сортовой посуды и тарного стекла. М., 1968, стр. 33—37.
15. Н. Н. Рохлин. Тр. I совещания работников стекольной промышленности БССР. Минск, 1958, стр. 112—114.
16. Д. А. Крючков. «Стекло и керамика», 1961, № 2, стр. 6—8.
17. А. Ю. Каплан. «Стекло и керамика», 1960, № 5, стр. 14—16.
18. Д. А. Крючков. В сб.: Вопросы развития стекольной и фарфоро-фаянсовой промышленности. Киев, 1962, стр. 55—57.
19. Н. Н. Ермоленко. «Промышленность Белоруссии», 1965, № 10, стр. 27—28.
20. С. С. Акулич. «Промышленность Белоруссии», 1966, № 2, стр. 41—42.
21. Н. Н. Ермоленко и др. В сб.: Новое в производстве сортовой посуды и тарного стекла. М., 1968, стр. 8—14.
22. А. К. Калечиц и др. «Промышленность Белоруссии», 1967, № 6, стр. 48.
23. М. М. Павлюченко и др. «Промышленность Белоруссии», 1966, № 11, стр. 31—32.
24. М. А. Безбородов. Очерки по истории русского стеклоделия. М., 1952.
25. В. В. Писарев. Производство богемского и белого стекла в России, ч. 2. Спб., 1856.
26. С. П. Петухов. Стеклоделие. Спб., 1898, стр. 19.
27. Д. И. Менделеев. Стеклоделие. Соч., т. 17. М., 1952.
28. О. К. Ботвинкин, М. А. Хачванкян. Сб. по физике и физико-химии стекла. М., 1933, стр. 56—62.
29. О. К. Ботвинкин, Т. Е. Голба. «Керамика и стекло», 1933, № 1.
30. А. П. Зак, И. С. Иоффе. «Керамика и стекло», 1939, № 4.
31. Г. Ю. Жуковский, И. И. Садовский. Научн.-техн. бюлл. ГЭИС, 1941, № 5—6.
32. П. К. Дергев. ЖПХ, 1946, т. 19, № 9.
33. S. Lindroth. J. Amer. Ceram. Soc., 1949, Vol. 32, № 6, p. 198—201.
34. А. Г. Рена, Е. П. Данильченко. ЖПХ, 1952, т. 25, № 7.
35. Л. Я. Мазелев. «Стекло и керамика», 1952, № 5.
36. М. А. Безбородов, А. М. Шумилин. Изв. АН БССР, 1954, № 2.
37. А. М. Шумилин. Исследование роли хлористого натрия как добавки и ускорителя варки высокоглиноземистых и содоизвестковых стекол. Минск, 1957.
38. М. А. Безбородов. «Стекло и керамика», 1959, № 10, стр. 7—9.
39. Л. А. Жунина, Ю. В. Разумов. В сб.: Синтез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, стр. 76—88.
40. Н. П. Красников. «Промышленные стройматериалы», 1939, № 1.
41. В. П. Смирнов. «Стекло и керамика», 1958, № 7, стр. 40—41.
42. Г. В. Гаврилова. «Стекло и керамика», 1960, № 2, стр. 40.