

Стекла на основі пісків та нерудних мінералів

Г. Ф. Горбачов, О. М. Яценко, І. І. Дідук, В. М. Клевцов,
В. І. Божко

Розглянуто можливість отримання стекол на основі пісків та нерудних мінералів — доломітів з метою отримання різного виду волокон. Запропоновано склади шихт з пісків та доломітів для одержання однорідних розплавів та стекол. Проведені розрахунки та результати досліджень дозволяють більш точно спланувати наступні лабораторно-технологічні експерименти.

Ключові слова: піски, нерудні мінерали, розплави, стекла, дослідження.

Вступ

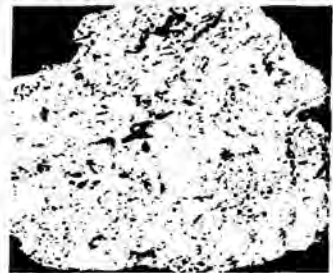
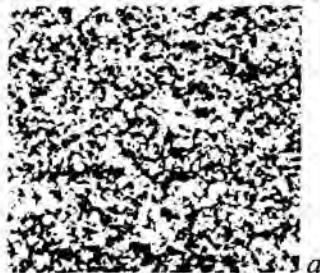
Процес варки скла — досить складний комплекс фізичних, фізико-хімічних та хімічних явищ і реакцій, в результаті яких механічна суміш сировинних матеріалів (шихта) перетворюється в складний розплав — скломасу зі своїми фізико-хімічними властивостями. В багатьох дослідженнях розглянуто та вивчено процеси взаємодії компонентів шихти при її поступовому та повільному нагріві до моменту отримання розплаву скла. Встановлено, що вже при досить низьких температурах, коли шихта ще знаходиться в твердому стані, починають протікати хімічні реакції — реакції силікатутворення [1—7].

Основним компонентом для вводу в скло є кварцовий пісок. Якість піску оцінюють за хімічним складом. Головна вимога до пісків — максимальний вміст SiO_2 та мінімальний — домішок (особливо оксидів заліза). Для виробництва різного роду виробів зі стекол застосовують різну за хімічним складом сировину. Від сировини та правильно проведеного процесу варки в подальшому залежить якість виробів.

Об'єкти та методи досліджень

Як об'єкти досліджень в роботі використано піски та нерудні мінерали класу карбонатів — доломіти (рис. 1). Аналіз хімічного складу проб пісків вказує на вміст в них SiO_2 в межах 64,2—72,7% (мас.), CaO — 5,6—8,2% (мас.), Al_2O_3 — 8,5—10,1% (мас.) [1, 2]. Головними породоутворюючими мінералами пісків є кварц, польові шпати, карбонатні та глиняні породи. В невеликих кількостях в пісках (важка фракція) зустрічаються ільменіт, гранат, епідот, амфібол та ін. [3, 4]. Природна карбонатність знаходиться в межах 11,0—15,1% (мас.), глиняна частка — 1—2% (мас.).

Рис. 1. Фото пісків (а) та доломітів (б).



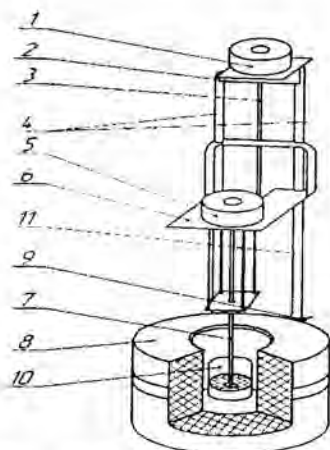


Рис. 2. Спеціальний пристрій для варки скломаси: 1 — двигун; 2 — концевик; 3 — шпилька; 4 — колонки; 5 — електродвигун; 6 — підставка; 7 — платинова мішалка; 8 — електропіч; 9 — ексцентриковий затискач; 10 — розплав; 11 — тримач.

Використані піски в основному складаються з фракції 0,25—0,072 мм, решта (до 18%) містить більші за розміром частинки (0,5—0,25 мм). Хімічна формула мінералу $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — карбонат кальцію та магнію. Масова доля оксиду магнію MgO — $20 \pm 1,0\%$ [5]. Класичні стекла (еркльози) отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію. Стекла варили в платиновому тиглі, котрий поміщався в електропіч, при постійному перемішуванні розплаву платиновою мішалкою (рис. 2). Мікроструктуру масивного скла та волокон вивчали методом мікроскопії.

Основна частина

Під час варки стекел враховували розміри зерен шихти, кількісне співвідношення поміж ними. Для прискорення процесу варки використовують дрібну фракцію з рівномірним гранулометричним складом та зернами гострокутної форми. Завдяки цим факторам значно збільшується реакційна поверхня порівняно із зернами сферичної форми.

Отримати волокна із розплавів чистих кварцових пісків з температурою плавлення $\geq 1700^\circ\text{C}$, як з однокомпонентної сировини, в лабораторних умовах доволі складно.

Згідно з хімічним складом, використані піски містять велику кількість SiO_2 (64,2—72,7%) та меншу — лужних оксидів. Внаслідок цього вони є більш тугоплавкими і мають досить складні властивості виробки. Температура плавлення вказаних пісків даного складу становить $\geq 1500^\circ\text{C}$.

Для отримання стекел використали двохкомпонентні системи: пісок та карбонатні породи (доломіти). Доломіти $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ розкладаються при температурі біля 700°C . Далі наведено розрахунки складів шихт, модулів кислотності та в'язкості, які зумовлюють одержання волокон.

Шихту готували звичайним способом, характерним для виробництва скла [6]. Шихту змішували та зволожували до 5—7%. Варку стекел умовно розділяють на п'ять стадій: силікатоутворення, склоутворення, висвітлення, гомогенізацію та студку [1]. Всі ці стадії взаємопов'язані і протікають одночасно при варці в печі.

Силікатоутворення характеризується проходженням в шихті реакцій поміж компонентами. Шихта перетворюється в пінистий непрозорий розплав з великою кількістю пухирів та часточками непрореагуваної шихти. Протікає ця стадія при температурах $800\text{—}900^\circ\text{C}$. З компонентами шихти в цій стадії відбувається ряд перетворень: випаровується волога; гідрати, перекиси, солі розкладаються та втрачають летючі сполуки; кремнезем змінює свій кристалічний стан.

При склоутворенні всі хімічні реакції закінчуються. В результаті взаємодії між гідратами, карбонатами, сульфатами утворюються складні силікати; зерна кварцу повністю розчиняються і переходять в розплави; скломаса стає відносно однорідною та прозорою, без непроварів шихти. Досягається це підвищенням температури. При підвищенні температури збільшується рухливість атомів та молекул складових скломаси, що приводить до розчинення кремнезему та силікатів. Завдяки цьому вирівнюється концентрація розчинів силікатів по всьому об'єму і утворюється доволі однорідна скломаса. Ця стадія для основних стеклол завершується при температурах 1100—1250 °С.

Через високу в'язкість розплаву на стадії склоутворення газоподібні продукти не встигають вивітруватися, в скломасі лишається велика кількість пухирів. Швидкість процесу склоутворення в 7—9 разів нижча швидкості силікатоутворення. На процеси склоутворення впливає температура варки (при підвищенні температури на кожні 10 °С до температури 1450 °С швидкість склоутворення збільшується в середньому на 5%). В подальшому при зростанні температури швидкість склоутворення збільшується повільніше.

На процес склоутворення впливає зміна хімічного складу шихти: збільшення вмісту лугів підвищує розчинність зерен піску, прискорюючи склоутворення. Чим більше в шихті плавнів (лужних та лужноземельних матеріалів), тим нижча температура варки скла і швидше протікає стекловаріння. І чим вищий вміст тугоплавких оксидів (двооксиду кремнію, глинозему та ін.), тим повільніше проходять процеси скловаріння та вище температура склоутворення. Для звичайних стеклол сума лужних та лужноземельних оксидів складає 25—27% (мас.). Але в багатьох нових стеклах вміст їх обмежують. Це пояснюється не лише позитивним впливом вказаних оксидів на варку скла, а й тим, що вони (в основному Na_2O та K_2O) погіршують деякі фізико-хімічні властивості стеклол і в подальшому волокон: хімічну і термічну стійкість, механічні характеристики. Тугоплавкі домішки в сировині також збільшують час варки скла.

Зважаючи на викладене, в роботі використано лужноземельні матеріали. Оксид магнію вводили в шихту у вигляді доломітів. Доломіти, як сировина, містять домішки піску, глинозему, мінімальну кількість сполук заліза і в основному характеризуються сталістю хімічного складу. Оксид магнію покращує кристалізаційні характеристики скла, знижує температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Стадія освітлення характеризується звільненням скломаси від видимих газових включень та встановленням рівноваги між скломасою (рідкою фазою) та розчиненими в ній газами (газовою фазою). Угар шихти звичайних стеклол складає 18—20%. Під час освітлення видаляються лише видимі оком пухирі, а решта лишається і розчинюється в скломасі, не викривлюючи її.

Досягнення однорідності скломаси відбувається на стадії гомогенізації. Для простих стеклол ця стадія протікає при температурах 1400—1500 °С. Гомогенізація відбувається в основному завдяки інтенсивному руху речовин, які входять до складу скломаси. Чим вища температура варки і, як наслідок, нижча в'язкість розплавів стеклол, тим швидше перемішуються частинки. І, навпаки, при зниженні температури переміщення частинок

сповільнюється. Важливе значення при отриманні однорідної скломаси належить штучному перемішуванню.

Прискорює гомогенізацію виділення пухирів. Піднімаючись вони розтягують граничні плівки різнорідного скла в тонесенькі нитки з дуже розвиненою питомою поверхнею і полегшують взаємне переміщення скломаси різних дільниць.

При варці скла найбільш складними та відповідальними є процеси освітлення та гомогенізації. Вони протікають майже одночасно і від якісного їх проходження залежить якість скломаси та в подальшому — продукції. Після проходження цих процесів скломаса за якістю повністю придатна для отримання з неї різного роду виробів. Однак висока температура та низька в'язкість її не дозволяють проводити процес формування. Склomasу перед формуванням охолоджують до певної температури в залежності від призначення отримуваних виробів.

Охолодження характеризується зниженням температури для отримання в'язкості, яка дозволяє формувати потрібні вироби. Температура варки звичайних стекл становить 1520—1580 °С, температура забезпечення робочої в'язкості скломаси складає 1100—1250 °С. Температуру скломаси знижують плавно і поступово. При різкому охолодженні скломаси порушується рівновага поміж рідкою та газовою фазами, що призводить до нового утворення пухирів — газоподібних включень та “мошки”. Важливе значення має тиск над скломасою.

Варку стекл проводили в платинових стаканах. Шихту нагрівали до температури 1000 °С зі швидкістю 7 град/хв, потім швидкість знижували до 3—5 град/хв для поступового газовиділення. В інтервалі температур 1250—1290 °С спостерігалось спікання шихти, а в діапазоні 1310—1450 °С під час плавлення — спінювання (рис. 3). Після зникнення пухирів з поверхні розплаву його витримували при температурі 1450 °С протягом 3—5 год. Загальний час варки скла знаходився в межах 20—25 год (рис. 4).

При нагріванні і плавленні шихти переважають реакції взаємодії між компонентами з утворенням все більш складних силікатів. Спочатку вступають в реакцію більш легкоплавкі складові (лужні та лужноземельні продукти), а потім тугоплавкі компоненти (пісок, глинозем).

Утворення скломаси супроводжується багаточисельними реакціями. В лабораторній печі з використанням мішалки (рис. 2) час варки скорочувався до 18 год. Було синтезовано 5 складів стекл.



Рис. 3. Виникнення пухирів на поверхні стекл.



Рис. 4. Зварені стекла.

Розрахунок прогнозованих складів шихт стекел для отримання волокон виконували згідно з К. Е. Горяйновим [7], перераховували на склад стекел і за формулами [1, 2] визначали показники модулів кислотності M_k та в'язкості M_b :

$$M_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}; \quad (1)$$

$$M_b = \frac{M_{\text{SiO}_2} + 2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{FeO}} + M_{\text{CaO}} + M_{\text{MgO}} + M_{\text{K}_2\text{O}} + M_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

де $M_{R_nO_n}$ — молекулярна кількість оксидів.

Результати проведених розрахунків складів шихт на основі пісків наведено в табл. 1, склади стекел (розрахункові та отримані після проведення хімічного аналізу) — в табл. 2, а модулі кислотності та в'язкості — у табл. 3.

Досліджувана система є чотирьохкомпонентною. При нагріванні чотирьохкомпонентної шихти $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ реакції мають складний характер. Це викликано наявністю додаткових груп реакцій, пов'язаних з розкладенням MgCO_3 та його взаємодією з іншими компонентами з утворенням подвійної сполуки $\text{MgNa}_2(\text{CO}_3)_2$. Після цієї реакції у взаємодію з SiO_2 вступають подвійні карбонати: кальцієвий при 600—830 °С та магнієвий при 340—620 °С, які утворюють силікати натрію, кальцію та магнію. Такі силікати формуються при більш високих температурах в результаті прямої взаємодії з вуглекислими солями кальцію, натрію та магнію. Одночасно з цими реакціями відбувається термічне розкладення карбонатів магнію та кальцію з утворенням оксидів CaO та MgO , які вступають у взаємодію з SiO_2 .

Реакції розкладення карбонатів, силікатоутворення та плавлення в чотирьохкомпонентній шихті проходять при більш низьких температурах. Тому збільшення рівнозначних компонентів в основному призводить до зниження плавкості стекел.

Модулі в'язкості та кислотності характеризують в цілому вплив хімічного складу на один із головних технологічних параметрів виробки волокон — в'язкість. З табл. 2 випливає, що на в'язкість в основному

Т а б л и ц я 1. Хімічний склад шихт на основі пісків та доломітів

Склад шихти, % (мас.)		Вміст оксидів, % (мас.)									
пісок	доломіт	в.п.п.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
80	20	14,99	53,28	12,98	8,10	5,2	1,51	1,44	1,76	0,25	0,06
75	25	16,95	50,02	14,13	7,61	6,1	1,45	1,35	1,67	0,25	0,05
70	30	18,90	46,71	15,25	7,12	7,12	1,42	1,26	1,59	0,25	0,05

Т а б л и ц я 2. Хімічний склад стекол на основі пісків та доломітів

Номер складу стекол		Вміст оксидів, % (мас.)									
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Σ
1	розрахунок	62,69	15,28	9,52	6,24	1,79	0,29	1,69	2,07	0,07	99,63
	аналіз	61,83	15,46	9,41	6,60	1,89	0,48	1,60	1,98	0,03	99,90
2	розрахунок	60,21	17,03	9,16	7,47	1,76	0,29	1,63	2,01	0,06	99,63
	аналіз	60,13	17,10	8,99	7,52	1,74	0,28	1,60	2,00	0,05	99,63
3	розрахунок	57,63	18,81	8,78	8,73	1,74	0,28	1,56	1,96	0,05	99,63
	аналіз	57,62	18,79	8,78	8,75	1,73	0,27	1,56	1,95	0,05	99,64

Т а б л и ц я 3. Кислотно-основні характеристики стекол із шихт на основі пісків та доломітів

Номер зразка стекол	Склад шихти, % (мас.)		Модуль кислотності M_k	Модуль в'язкості M_v
	пісок	доломіт		
1	80	20	3,4	2,46
2	75	25	2,8	2,11
3	70	30	2,4	1,81
4	65	35	2,2	1,62
5	60	40	1,9	1,39

впливають оксиди кремнію, кальцію та магнію. Впливом решти оксидів на показники в'язкості можна знехтувати, тому що кількість решти оксидів практично не змінюється зі збільшенням карбонатної складової в шихті.

Як впливає з табл. 3, чим вище кислотність розплаву (більший вміст в ньому оксидів кремнію, алюмінію та менший — оксидів кальцію і магнію), тим вищий і модуль в'язкості.

Раніше, в роботі [4], сформульовано критерії придатності розплавів гірських порід для виробництва різних видів волокон, виходячи із значень кислотно-основних характеристик. Оскільки механізм в'язкої течії розплавів, незалежно від вихідної сировини, не зазнає принципових змін, отримані в цій роботі вимоги можливо з деякими допустимими наближеннями застосувати до розплавів стекол на основі пісків.

Модулі кислотності та в'язкості (табл. 3) вказують на можливість отримання волокон на основі використаних пісків та нерудних мінералів класу карбонатів. При цьому необхідно досліджувати кристалізаційну здатність розплавів через підвищений вміст оксидів кальцію та магнію.

Висновки

Аналіз даних модулів кислотності та в'язкості дозволяє зробити висновки про доцільність проведення лабораторно-технологічних досліджень складів шихт із вмістом доломіту 20—30% для виробництва волокон згідно з вимогами [4].

Виходячи з кислотно-основних характеристик, для отримання волокон діаметром 2—5 мкм найбільший інтерес представляють склади шихт 3—5.

Проведені розрахунки та результати досліджень дозволяють більш точно спланувати наступні лабораторно-технологічні експерименти та встановлення складів шихт.

1. ГОСТ 2138-91. Пески формовочные. Общие технические условия.
2. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н. П. Попова и И. А. Столяровой. — М.: Недра, 1974.
3. Бергер Г. С., Ефимов И. А. Методы выделения мономинеральных фракций. — М., 1963.
4. Методы минералогических исследований: (Справ.) / Под ред. А. И. Гинзбурга. — М., 1985.
5. ГОСТ 23672-79. Доломит для стекольной промышленности; (Технические условия).
6. Махова М. Ф., Джигирис Д. Д., Горбачев Г. Ф., Бачило Т. М. Исследование основных свойств расплавов горных пород // Базальтоволокнистые материалы и конструкции. — К.: Наук. думка, 1980.
7. Горяинов К. Э., Дубенецкий К. Н., Васильков С. Г., Попов Л. Н. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. — М.: Стройиздат, 1976. — С. 531—536.

Стекла на основе песков и нерудных минералов

Г. Ф. Горбачов, О. М. Ященко, И. И. Дидук, В. М. Клевцов, В. И. Божко

Рассмотрена возможность получения стекол на основе песков и нерудных минералов — доломитов с целью получения различного вида волокон. Предложены составы шихт из песков и доломитов для получения однородных расплавов и стекол. Проведенные расчеты и результаты исследований позволяют более точно спланировать следующие лабораторно-технологические эксперименты.

Ключевые слова: *пески, нерудные минералы, расплавы, стекла, исследования.*

Glasses on the basis of sand and nonmetallic minerals

G. F. Gorbachov, O. M. Yaschenko, I. I. Diduk, V. N. Klevtsov, V. I. Bozko

In article the opportunity of reception of glasses on the basis of sand and nonmetallic minerals — dolomite with the purpose of reception of a various kind of fibres is considered. Structures mixture from sand and dolomite for reception homogeneous melting and glasses are offered. The lead calculations and results of researches allow to plan experiments of following laboratory-technological researches more precisely.

Keywords: *sand, nonmetallic minerals, melting, glasses, researches.*