

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Инженер Г.В.РЕЗЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ ШЛАКОВЫХ
СТЕКЛОЛ ДЛЯ ТАРЫ
(05.350. Технология силикатов)

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

М и н с к 1 9 7 2

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте Авто-
стекло и Белорусском политехническом институте.

Научный руководитель - доктор технических наук, про-
фессор Л.А.ЖУНИНА

Официальные оппоненты - заслуженный деятель науки и тех-
ники Латвийской ССР, доктор тех-
нических наук, профессор
Ю.Я.ЭЙДУК
(Рижский политехнический инсти-
тут);

кандидат технических наук
А.Ю.КАПЛАН
(Краснодарский стекольный завод)

Ведущее предприятие - Гусевской филиал Государственно-
го института стекла

Ориентировочный срок защиты диссертации *июнь* 1972г. на засе-
дании Объединенного Совета по присуждению ученых степеней по
строительным, гидротехническим, строительству коммунальных соору-
жений и химико-технологическим специальностям при Белорусском
ордена Трудового Красного Знамени политехническом институте.

Отзывы и замечания о работе (в 2-х экземплярах, заверенных
печатью учреждения) просим направлять по адресу:

г.Минск-27, Ленинский проспект, 65, Белорусский политехнический
институт, ученому секретарю Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БПИ.

Автореферат разослан "23" мая 1972г.

Ученый секретарь Совета -
кандидат технических наук. доцент

И.С.КАЧАН

В В Е Д Е Н И Е

В директивах XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1971-75гг. большое внимание уделено значительному подъему материального и культурного уровня жизни народа на основе повышения эффективности общественного производства, научно-технического прогресса и ускорения роста производительности труда. Высокие темпы развития пищевой и мясо-молочной промышленности предопределяют необходимость ускоренного развития производства стеклянной консервной тары и бутылок. Так к 1975г. выпуск банок должен увеличиться на 1400 млн.штук, бутылок на 1500 млн.штук по сравнению с прошедшей пятилеткой.

Стекольная промышленность испытывает острый дефицит в щелоче-содержащем сырье - кальцинированной соде и сульфате натрия. Снижение расхода этих материалов, в особенности кальцинированной соды, является одной из основных задач стекольного производства.

Проблема дефицита щелочей в стекольной промышленности может быть решена путем разработки новых составов с пониженным содержанием окислов щелочных металлов с использованием недефицитных и недорогих сырьевых материалов как доменные шлаки, горные породы и т.п. При этом одновременно может быть решена не менее важная в настоящее время проблема переработки и использования отходов металлургического производства, выход которых ежегодно увеличивается. Так по данным В.И.Довгопола в 1970г. выход доменного шлака соответствовал 41,6 млн.т, а в 1975г. ресурсы его составят 45,6 млн.т. Металлургические заводы на содержание шлаковых отвалов тратят более 15 млн.руб. в год. В настоящее время в отвалах предприятий скопилось более 400 млн.т шлака. При организации полного использования в народном хозяйстве металлургических шлаков отпадут расходы по их вывозу и содержанию в сумме около 9 млн.руб. в год.

Решение проблемы полной переработки и использования шлаков, а также проблемы стекловарения и выработки малощелочных высококальциевых стекол на их основе, позволит в будущем широко применять их для производства стеклотары, стекловолокнистых материалов, пено-стекла и др.видов стекол, что позволит снизить себестоимость стекломассы на 15-20% и уменьшить расход щелочей в 2-3 раза.

Проведены многочисленные исследования в области синтеза малощелочных и бесщелочных стекол различных назначений с целью получе-

ния изделий с высокими физико-химическими свойствами, а также с целью экономии соды и сульфата натрия. Возможность получения малощелочных стекол возникла с применением в стекольном производстве доменных шлаков и других видов минерального сырья. Исследованиями в области синтеза стекол с пониженным содержанием щелочных окислов с использованием шлаков и других недефицитных материалов занимались И.М.Китайгородский, Н.М.Павлушкин, О.Н.Ботвинкин, Д.А.Жунина, К.Т.Бондарев, К.С.Кутателадзе, Н.Н.Ермоленко, М.Г.Маявельян и другие исследователи.

На основе критического анализа обзора литературы и изучения состояния вопроса в области перспективного расширения производства стеклянной тары показана целесообразность использования доменных шлаков для получения стеклотары. Это обусловлено большими резервами имеющихся доменных шлаков и ожидаемых в черной металлургии, а также тем, что шлаки являются весьма экономически выгодным сырьевым ресурсом.

Доменные шлаки представляют собой комплексное сырье, в котором содержится значительное количество стеклофазы, способствующей интенсификации процесса стекловарения. Особенности доменных шлаков (жидкотекучесть, газосодержание и др.) позволяют синтезировать малощелочные стекла при пониженных температурных режимах и получать стекломассу с достаточной степенью однородности. Шлакодержащие стекла являются многокомпонентными, что обеспечивает более высокие физико-химические свойства, чем малокомпонентных составов. На основании вышеуказанного очевидна целесообразность синтеза малощелочных шлакодержащих стекол для тары.

В настоящее время стеклодуя отечественная промышленность использует доменный шлак для производства стеклокристаллических материалов на основе малощелочных составов стекол. Применение шлака для массового производства других видов изделий из стекла промышленного назначения ограничивает недостаточная изученность специфических условий варки и формования малощелочных шлаковых стекол. В литературе имеются весьма ограниченные сведения о детальном изучении кинетики процесса стеклообразования в шлакодержащих шихтах.

Настоящая работа посвящена исследованию и синтезу малощелочных стекол с максимальным использованием доменного шлака, изучению физико-химических процессов, происходящих в шлаковых шихтах, и установлению рациональных технологических параметров получения малощелочных высококальциевых шлакодержащих стекол.

В работе ставились следующие конкретные задачи:

- провести систематическое исследование в области синтеза малощелочных высококальциевых стекол, содержащих шлак, в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O$;
- изучить влияние химического состава на свойства шлакосоде- ржащих стекол с целью выбора оптимального состава стекла;
- изучить физико-химические процессы, происходящие при нагре- вании шихты малощелочного стекла, содержащего шлак;
- изучить влияние технологических факторов на свойства шлако- содержащего стекла;
- на основании исследования взаимосвязи между процессами, протекающими в шихте, расплаве и стекле, установить обобщающие те- оретические закономерности при синтезе малощелочных высококальци- евых стекол, содержащих шлак;
- на основании анализа и обобщения экспериментально-теорети- ческих исследований разработать оптимальные параметры синтеза ма- лощелочных высококальциевых стекол с использованием доменного шла- ка;
- провести полупромышленное апробирование стекла оптимального состава, выдать практические рекомендации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Методы исследования

Для решения вышеуказанных задач была использована комплексная методика исследования.

При синтезе стекол давалась полная характеристика технологических свойств по качеству провара, а также цвету и прозрачности.

Варка стекол проводилась в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундовых тиглях емкостью 0,1 л и в газовой печи в кварцевых тиглях емкостью 1,0 л стекломассы.

Кристаллизационная способность определялась методом массовой кристаллизации в интервале 800–1250°.

Вязкость стекол в интервале температур 1000–1500° определялась с помощью вискозиметра конструкции ГОИ типа ИФ-35. Светопропускание в области спектра 300–1000 мкм определялась на спектрофотометре СФ-4. Остальные физико-химические свойства (плотность, микротвердость, химическая устойчивость, прочность, термостойкость, в.т.р.) определялись по общепринятым методикам.

Исследование физико-химических процессов, происходящих в шлаковых шихтах при нагревании, проводилось с помощью термовесового, дифференциально-термического, дробного химического, рентгенофазового, петрографического анализов и инфракрасной спектроскопии.

2. Синтез и исследование свойств малощелочных высококальциевых стекол на основе системы $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$. Выбор оптимального состава стекла для тары

С целью исследования стеклообразования и выбора области составов высококальциевых малощелочных шлакосодержащих стекол, обладающих комплексом удовлетворительных свойств, синтезировано 7 серий стекол (84 состава) на основе диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$.

Серии стекол отличались различным содержанием CaO (7,5–32,5 мол.%), которая вводилась за счет SiO_2 (82,3–42,8 мол.%). В пределах каждой серии изменялась концентрация Al_2O_3 (3,2–11,7 мол.%), за

счет SiO_2 . Экспериментальные составы расположены в следующих концентрациях окислов (в мол.%): SiO_2 42,8-82,3; Al_2O_3 3,2-II,7; CaO 7,5-32,5; Na_2O 5-15.

В стеклах всех серий изучалось качество провара, степень осветления, прозрачность, цвет, интенсивность окраски.

Установлено, что область стеклообразования расположена в следующих пределах концентрации окислов (в мол.%): SiO_2 42,8-82,3; Al_2O_3 3,2-II,7; CaO 20-32,5; Na_2O 5-15. Область составов, расположенных в поле тридимита и кристобалита диаграммы состояния

$SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$, лежащих в пределах 5 мол.% Na_2O и 8-16,5 мол.% CaO , в условиях данного эксперимента не провариваются. При сочетании Na_2O и CaO (5-10 и 20-32,5 мол.% соответственно), независимо от содержания других окислов в указанных пределах, образуются стекла при 1400° . Это объясняется, по-видимому, образованием легкоплавких эвтектик и соединений кальция и натрия (в соответствии с частными диаграммами состояния), образующих микронеоднородности в структуре стекла и обеспечивающих интенсификацию процесса стеклообразования.

Исследование кристаллизационной способности стекол, расположенных в области стеклообразования, показало, что минимальной склонностью к кристаллизации обладают составы, расположенные в полях тридимита, кристобалита и частично волластонита вблизи фазовых границ между этими полями диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$. Максимальной склонностью к кристаллизации обладают стекла, расположенные в полях волластонита и анортита.

Повышение содержания Al_2O_3 в стекле от 3,2 до 9,2 мол.% взамен SiO_2 не оказывает заметного влияния на кристаллизационные свойства стекла. Установлено, что повышение концентрации CaO от 28 до 32,5 мол.% при одновременном увеличении Al_2O_3 от 9,2 до II,7 мол.% и снижении Na_2O от 15 до 5 мол.% приводит к усилению кристаллизации стекол: удлинению температурного интервала кристаллизации от 850 до 1200° и повышению температуры верхнего предела кристаллизации из расплава от 1050 до 1150° . Это может быть объяснено смещением этих составов вглубь полей волластонита и анортита диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$ и подтверждается тем, что в продуктах кристаллизации указанных стекол выделяется преимущественно волластонит и частично анортит.

Наименьшей температурой кристаллизации ($1050-1100^\circ$) при выработке ($1150-1250^\circ$) обладают составы, содержащие в мол.%:

SiO_2 53-82,3; Al_2O_3 3,7-9,2; CaO 20-28,5; Na_2O 5-15. Полученные данные согласуются с результатами исследований И.И.Китайгородского, С.В.Петрова, Н.Н.Ермоленко, А.К.Калечиц и др.

На основании анализа технологических свойств, а также по интенсивности и устойчивости окраски выбрана оптимальная область малощелочных высококальциевых составов стекол У, VI и УП серий, содержащих в мол. %: Na_2O 5-10; CaO 24-32,5; Al_2O_3 3,7-9,2;

SiO_2 53-66,3. Эти составы расположены в полях первичной кристаллизации кристобалита, тридимита и волластонита. В эту область попадают стекла, которые приняты нами для более детального исследования с целью разработки оптимального состава, пригодного для тарного стекла. В таблице I приводятся химические составы стекол оптимальной области, содержащие в шихте 43,9-66,8 вес.частей доменного шлага на 100 вес.част.стекломассы.

Изучался комплекс свойств стекол выбранной области составов (вязкость, спектральное светопропускание, химическая устойчивость, термические и механические свойства). Свойства экспериментальных стекол рассматривались в сравнении с практическим составом стекла темнозеленой бутылки, который обозначен индексом Iб.

Исследование вязкости стекол оптимальной области (рис. I), как важнейшего технологического свойства, показало, что повышение CaO (24-32,5 мол. %) в сочетании с Na_2O (5-10 мол. %) приводит к снижению вязкости в интервале температуры 1350-1200°. При дальнейшем понижении температуры происходит усиленное нарастание вязкости.

Установлено, что влияние кальция на изменение вязкости стекла более значительное, чем натрия. Такое изменение вязкости может объяснено тем, что крупные катионы Ca^{2+} и Na^+ влияют при высокой температуре на сложные комплексные анионы, находящиеся в стекольном расплаве, уменьшая этим самым степень полимеризации структуры стекла, а следовательно его вязкость. По мере снижения температуры происходит усложнение и рост анионных структурных групп, что приводит к повышению вязкости стекольного расплава. Особенность в изменении вязкости высококальциевых малощелочных шлакосодержащих стекол обеспечивает легкоплавкость этих стекол и получение гомогенного расплава при более низких температурах (1400-1450°), по сравнению с практическими составами тарного стекла (1480-1500°). Показано, что быстрое нарастание вязкости исключает кристаллизацию стекла в процессе его формирования и может обеспечить увеличение

скорости работы стеклоформирующих машин.

Установлено также, что с увеличением Al_2O_3 (3,7–9,2 мол.%) при постоянном содержании CaO и Na_2O (24–32,5 и 5–10 мол.%) происходит некоторое снижение вязкости в интервале температуры 1350–1150°, что может быть объяснено переходом $[AlO_4]$ в $[AlO_6]$, вызывающее разрыхление структуры стекла в результате образования укрупненных структурных группировок и ослабления прочности химических связей в стекле.

Таблица I

Химический состав малощелочных высококальциевых стекол оптимальной области

Индекс стекла	Содержание окислов в вес.%								S^{2-}
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	
I84б	59,25	6,00	20,25	2,33	0,17	1,01	0,27	10,28	0,44
I85б	55,61	9,41	20,19	2,28	0,20	1,01	0,58	10,28	0,44
I86б	51,91	12,75	20,23	2,33	0,24	1,00	0,88	10,22	0,44
I88б	62,05	6,60	21,79	2,17	0,16	1,20	0,41	5,15	0,47
I89б	58,33	9,90	21,89	2,19	0,19	1,20	0,71	5,12	0,47
I90б	54,44	13,42	21,94	2,20	0,22	1,19	0,99	5,10	0,47
I51б	54,98	6,07	23,91	2,44	0,16	1,32	0,34	10,27	0,51
I52б	51,17	9,56	23,88	2,43	0,21	1,31	0,65	10,28	0,51
I53б	47,54	12,87	23,87	2,43	0,23	1,30	0,96	10,23	0,51
I54б	58,08	6,44	25,25	2,54	0,17	1,40	0,36	5,21	0,55
I55б	54,13	10,10	25,27	2,53	0,20	1,39	0,68	5,16	0,54
I56б	49,87	13,17	25,48	2,55	0,24	1,39	1,04	5,18	0,54
I57б	51,24	6,04	27,14	2,74	0,17	1,49	0,38	10,22	0,58
I58б	47,49	9,47	27,15	2,76	0,21	1,49	0,62	10,23	0,58
I59б	43,96	12,73	27,17	2,75	0,24	1,48	0,97	10,17	0,58
I60б	54,52	6,43	28,39	2,85	0,19	1,57	0,40	5,04	0,61
I61б	50,47	9,76	28,77	2,88	0,22	1,59	0,62	5,06	0,62
I62б	46,68	13,23	28,79	2,88	0,25	1,58	0,92	5,03	0,65

Установлено, что температурный интервал выработочной вязкости может обеспечить формирование изделий механизированным способом из разработанного высококальциевого малощелочного плакового стекла. Стекла составов I51б, I54б, I84б по вязкостно-температурным характеристикам (особенно в интервале 1150–1250°) близки к промышленному стеклу (Iб) для механизированной выработки бутылок.

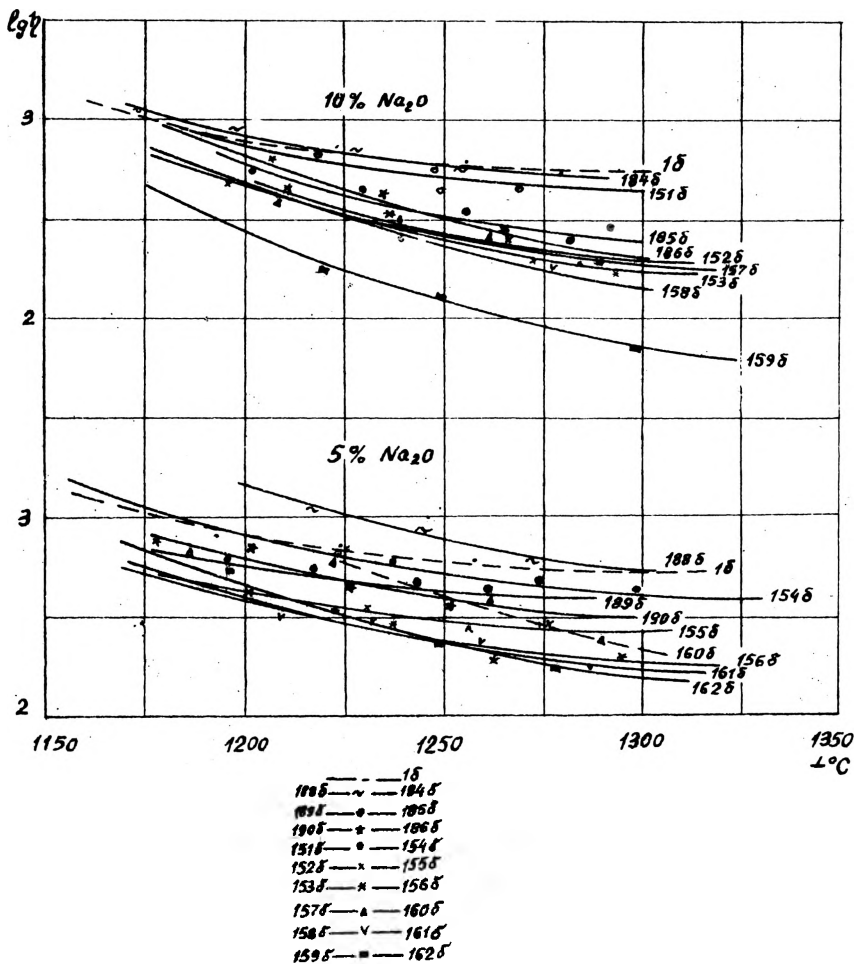


Рис. I. Вязкость стекол оптимальной области составов.
 15 - промышленный состав бутылочного стекла;
 151.5-190.5 - малощелочные флюкосоодержащие вы-
 сокальциевые стекла

Исследование спектральных характеристик (300–1000 мкм) оптимальной области составов стекол (рис. 2), имеющих большое значение в производстве тарного стекла, показало, что почти все исследуемые стекла пропускают инфракрасную область спектра и поглощают ультрафиолетовую. Большая часть исследуемых стекол имеет максимальное светопропускание в пределах желтой и инфракрасной областей спектра, что соответствует требованиям, предъявляемым к тарному стеклу, поскольку эти стекла имеют повышенную теплопрозрачность, способствующую интенсификации процесса варки и улучшению формования изделий.

Сравнительное исследование спектральных свойств экспериментальных составов и промышленного тарного стекла показало, что составы 1516, 1546, 1846 и некоторые другие превосходят практические тарные стекла по спектральным характеристикам. Такие свойства обеспечиваются за счет примесей соединений железа, марганца и других элементов переменной валентности, находящихся в определенном координационном состоянии. Достаточно высокая прозрачность стекол и устойчивость окраски обеспечивается соотношением сульфидной и сульфатной серы, равным $\geq 1:12$, путем создания окислительного потенциала варки стекла и соблюдения количественного соотношения шлага, через который вводится сульфидная сера, и сульфата натрия.

Изучением химической устойчивости установлено, что малощелочные высококальциевые стекла относятся к I и II гидrolитическим классам. Наблюдается значительное снижение устойчивости стекла и растворов 2н HCl, 2н NaOH, 2н Na_2CO_3 при снижении содержания SiO_2 до 53 мол.%. Увеличение концентрации CaO от 28 до 32,5 мол.% вызывает снижение кислотостойкости, по-видимому, в связи с увеличением волластонитовых структурных групп в стекле, обладающих пониженной устойчивостью к HCl. При этом возрастает устойчивость стекол по отношению к растворам 2н NaOH и 2н Na_2CO_3 . Повышение химической устойчивости ко всем испытуемым реагентам при снижении содержания Na_2O от 10 до 5 мол.% может быть объяснено повышением степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла.

Термостойкость стекол находится в обратной зависимости от содержания окислов щелочных и щелочноземельных металлов, что подтверждается расчетным путем по методу А.А.Аппена.

Плотность и микротвердость стекол возрастает с повышением концентрации в стекле окислов кальция и алюминия (от 24 до 32,5 и от 3,7 до 9,2 мол.%) и объясняется, по-видимому, увеличением плотности

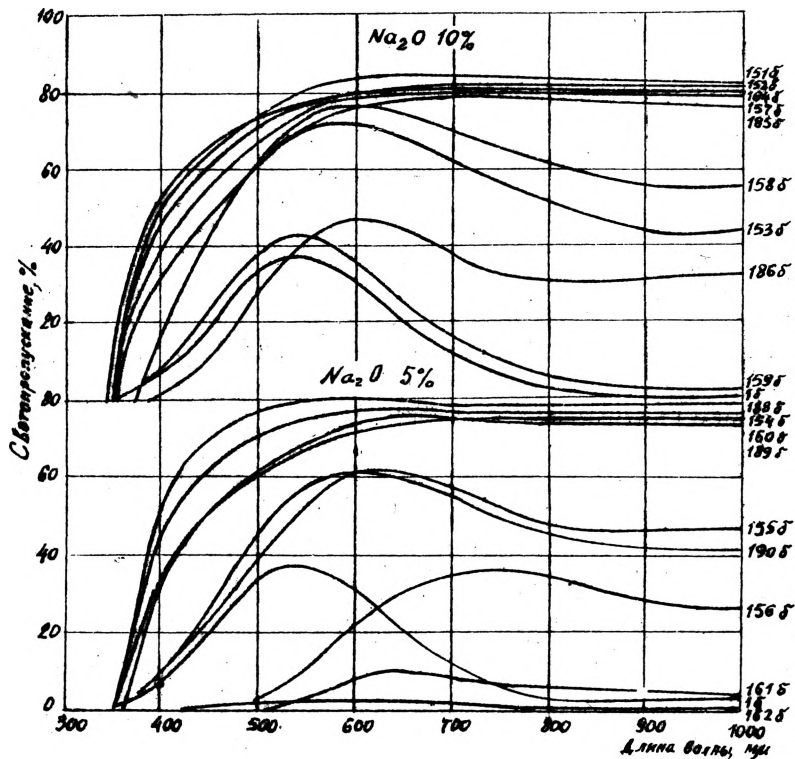


Рис.2. Спектральное светопропускание стекол оптимальной области составов
 1б - бутылочное темноезеленое стекло;
 151б-190б - малощелочные шлакосо-дер-
 жащие высококальциевые стекла.

упаковки структурных элементов в стекле при определенном сочетании крупных катионов Ca^{2+} и мелких Al^{3+} , что вполне вероятно по Н.В. Белову.

На основании анализа и обобщения результатов изучения свойств стекол оптимальной области составов по комплексу технологических и физико-химических свойств выбрано стекло I54б, пригодное для получения тары. Его химический состав в вес. %: 58,08 SiO_2 ; 6,44 Al_2O_3 ; 25,25 CaO ; 2,54 MgO ; 0,17 TiO_2 ; 1,4 Mn_2O_3 ; 0,36 Fe_2O_3 ; 5,21 Na_2O ; 0,55 S^{2-} . В таблице 2 приводятся сравнительные данные свойств стекла I54б и промышленного стекла темнозеленой бутылки Iб.

Таблица 2

Сравнительные показатели разработанного стекла I54б и промышленного бутылочного стекла Iб

Свойство	Единица измерения	Показатели свойств	
		Стекло I54б	Промышленное бутылочное стекло Iб
Химическая устойчив.			
к H_2O	мг Na_2O	0,04	0,13
" 2ННСI	% потери веса	0,15	1,55
" 2н Na_2CO_3	"	0,37	0,58
" 2н NaOH	"	0,68	1,17
Коэффициент термич. расш.	$\alpha \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$	76,9	94,5
Плотность	г/см ³	2,646	2,513
Микротвердость	кг/мм ²	608	583
Прочность на изгиб	кг/см ²	446	418,5
Температура верхнего предела кристал. из распл.	°C	1050	1000
Вязкость при температуре, °C			
		1100	3,45
		1150	3,22
		1200	2,90
		1250	2,78
		1300	2,72
		1350	2,65
Содержание Na_2O	вес. %	5,21	14,50
Себестоимость 1т шихты	руб., коп.	8,72	14,75

2. Исследование физико-химических процессов, протекающих в шлаковых шихтах состава I54б

Исследованиями В.А.Флориной, Н.М.Бобковой и др. установлено, что рациональный режим варки стекла с заданными свойствами может быть получен в том случае, если известна вся тепловая история процесса и в том числе изучены процессы, протекающие при нагревании стекольных шихт. Сведения об изучении физико-химических процессов, протекающих при нагревании шлаковых шихт на различных стадиях силикато- и стеклообразования, весьма ограничены. С целью разработки рациональной технологии получения малощелочных высококальциевых стекол для тары нами проведено исследование физико-химических процессов в шлакосодеждающей шихте, соответствующей разработанному составу стекла I54б.

Основным компонентом шихты ($\sim 60\%$) является гравулированный доменный шлак Константиновского металлургического завода, имеющий следующий химический состав в вес. %: 37,58 SiO_2 ; II, II Al_2O_3 ; 42,62 CaO ; 4,13 MgO ; 0,35 TiO_2 ; 2,26 MnO ; 0,32 FeO ; 0,69 Na_2O , I,67 S^{2-} . Дополнительными компонентами служат кварцевый песок и сульфат натрия. Исследовалась шлаковая шихта и различные варианты сочетаний составляющих ее компонентов, соотношение которых оставалось постоянным (таблица 3).

Таблица 3

Варианты сочетаний компонентов шихты состава I54б
для исследования физико-химических процессов

№ п/п	С о с т а в ы ш и х т ы	Соотношение компонентов в смеси по весу
1	Шлак доменный	-
2	Песок кварцевый	-
3	Сульфат натрия	-
4	Шлак + песок	I,6: I
5	Шлак + сульфат натрия	5,0: I
6	Песок + сульфат натрия	I,0:0,3
7	Шлак+песок+сульфат натрия(шихта I54б)	I,6:I:0,3

Все шихты обрабатывались в идентичных условиях и исследовались аналогичными методами.

В результате комплексного исследования продуктов термообработки шести частных и полной шихты состава I546 установлено следующее.

Явно выраженные физико-химические процессы, связанные с потерей веса, между компонентами шихты в интервале температуры 200–950° практически не наблюдаются. В этом интервале температуры происходят полиморфные превращения Na_2SO_4 ромб. Na_2SO_4 гекс. и β -кв. \rightarrow α -кв. При 700–800° появляется жидкая фаза, приводящая к комкованию шихты. При 800° отмечается начало образования геленита, по-видимому, в шлаковой составляющей, так как в шлаке, содержащем прочные структурные комплексы мелилитовой группы, при благоприятных условиях наблюдается тенденция к дальнейшему упорядочению структурного состояния этих групп. Дальнейшее повышение температуры до 900–1200° приводит к активному формированию геленита, при этом присутствуют α -кварц, α -тридимит, α -кристобалит и Na_2SO_4 гекс.

Сульфат натрия с компонентами шихты начинает реагировать около 900°, по мере повышения температуры до 1100° это взаимодействие усиливается, а при 1200° сульфат как самостоятельный компонент в шихте не обнаруживается. При 1100–1200° в продуктах термообработки шихты возникают устойчивые при данных условиях фазы – волластонит и псевдovolластонит. При 1200° в условиях эксперимента геленит становится неустойчивой фазой и при 1300° (выдержка 3–5 час.) уже отсутствует. В широком интервале температуры (800–1300°) присутствуют высокотемпературные модификации SiO_2 . Рентгеноаморфная стекломасса образуется при 1400°.

Последними кристаллическими фазами перед расплавом являются псевдovolластонит α -Ca SiO_3 , α -кварц, α -тридимит и α -кристобалит, поэтому стекло обогащается кремнекислородными структурными группировками $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$ разной степени сложности и упорядоченности, в частности, группировок, характерных для цепочечного псевдovolластонита $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

На основании комплексного изучения физико-химических процессов, протекающих в шлаковой шихте состава I546 при нагревании, составлена схема процессов (таблица 4).

Таблица 4

Схема физико-химических процессов, протекающих при нагревании шлакосодержащей шихты состава I546

№ п/п	Физико-химические процессы	Интервал температуры, °С
1.	Удаление влаги	до 200
2.	Полиморфное превращение Na_2SO_4 ромб. \rightarrow Na_2SO_4 гекс.	240-320
3.	Полиморфное превращение β -кв. \rightarrow α -кв.	560-610
4.	Начало слабого появления стеклообразной фазы, которая приводит к комкованию шихты	700-800
5.	Рост количества стеклообразной фазы	800-1300
6.	Начало кристаллизации стеклообразной фазы с образованием мелилита (геленита)	800-900
7.	Наличие α -кварца, Na_2SO_4 гекс. с началом взаимодействия Na_2SO_4 гекс. с компонентами шихты	900-1000
8.	Полиморфное превращение α -кв. \rightarrow α -тридимит \rightarrow α -кристобалит	800-1300
9.	Увеличение кристаллизации геленита. Наличие α -кв., α -тридим., α -кристоб., Na_2SO_4 гекс.	900-1100
10.	Активное взаимодействие Na_2SO_4 гекс. с компонентами шихты	1000-1100
11.	Начало появления волластонита	1100-1150
12.	Начало образования псевдоволластонита	1150-1200
13.	Растворение геленита в расплаве. Наличие остатков α -кв., α -тридим., α -кристоб., псевдоволластон.	1200-1300
14.	Растворение остатков α -кв., α -тридим., α -кристоб. и псевдоволластонита и гомогенизация стекла	1300-1400
15.	Осветленная и гомогенизированная стекломасса	1400-1450

Фактор времени оказывает заметное влияние на протекание физико-химических процессов в шихте лишь при высоких температурах (1000–1300°). Увеличение длительности выдержки от 1 до 5 часов приводит к ускорению процессов стеклообразования, которое выражается в увеличении потери веса шихты, а также в снижении содержания кристаллической фазы в образцах.

С целью выяснения характера структурных группировок, находящихся в исследуемом стекле, нами сняты инфракрасные спектры поглощения стекла 154б, полученного при температурах: 1300°, 1350°, 1400°, 1450°, 1500° в течение 1,3 и 5 час.

Данные инфракрасной спектроскопии подтверждают полученные вышеуказанными методами результаты. Стекло, синтезированное при 1300–1350°, независимо от времени выдержки отличается неоднородной структурой. Установлено наличие областей с практически ненарушенными связями $Si - O - Si$, а также предполагается существование областей с повышенной долей ионных связей и сильно деполлимеризованными кремнекислородными комплексами.

С повышением температуры варки до 1400–1450° при всех экспозициях выдержки наблюдается тенденция к образованию однотипных структурных элементов стекла, о чем свидетельствует сужение главного максимума спектра. При этих условиях образуется рентгеноаморфная стекломасса. Следует отметить, что повышать температуру варки стекла 154б до 1500°, а также продолжительность выдержки до 5 час. нецелесообразно, так как при этом характер спектров стекла практически не изменяется.

Анализ экспериментальных данных позволил установить следующие рациональные технологические параметры синтеза малощелочного высококальциевого шлакоосодержащего стекла 154б, разработанного нами: температура варки 1400–1450°, выдержка в течение 3 час.

Установлена взаимосвязь между процессами, происходящими в шихте и возможностью подбора рационального режима варки стекла, что позволило выбрать ускоренный низкотемпературный режим, за счет чего появляется возможность снизить расход топлива и уменьшить сроки амортизации стекловаренных печей.

3. Исследование взаимосвязи между режимами синтеза и свойствами стекла I546

Известно, что свойства стекла, в значительной степени, зависят от теплового прошлого. В процессе синтеза происходит формирование структуры стекла и изменение режимов варки несомненно должно вызывать различие в его структуре, а следовательно и свойствах. Поэтому нами исследовалась взаимосвязь между режимами загрузки шихты, варки и свойствами стекла I546 с целью окончательного уточнения параметров синтеза, разработанных на основании комплексного изучения физико-химических процессов.

Принято 3 режима, различие которых состояло в температуре загрузки шихты в печь и длительности ее термообработки до температуры варки. Изучены свойства стекла I546, полученного при различных режимах (вязкость, химическая устойчивость, термостойкость, и.т.р., прочность на изгиб, спектральное светопропускание, плотность, микротвердость).

Установлено, что повышение температуры загрузки шихты от 900 до 1100° способствует получению стекломассы с более высокой степенью однородности (от 10⁰ до 2,1⁰C соответственно), следствием чего является повышение физико-химических характеристик стекла. Для получения стекломассы с максимально возможной степенью однородности необходимо вести процесс так, чтобы не создавались благоприятные условия для формирования в шлаковой составляющей кристаллической фазы, которая, затрудняя процесс стеклообразования, приводит к получению неоднородной стекломассы.

Начиная от 1100° в шлаковой шихте достаточно быстро развивается и завершаются процессы плавления, исключается кристаллизация стекла. Установлено, что при варке высококальциевых малощелочных шлакосо-держающих стекол процесс стеклообразования должен проходить с наибольшей эффективностью в начальных стадиях варки. Полученные результаты исследований согласуются с данными К.Т.Бондарева, Л.Г.Мельниченко, В.Я.Пудовкиной.

4. Разработка рационального режима варки. Полупромышленное апробирование стекла I546

На основании комплексного исследования физико-химических процессов, происходящих в шихте I546 в процессе ее нагревания, а также исследования условий влияния предварительной термообработки шихты установлен следующий оптимальный режим синтеза стекла I546:

- загрузку шихты осуществлять при температуре 1100° , при которой наиболее активизируются реакции взаимодействия шлака с компонентами шихты и исключается кристаллизация шлаковой составляющей;
- нагрев шихты до температуры варки $1400-1450^{\circ}$ вести со скоростью ($100^{\circ}/\text{час}$), обеспечивающей получение однородного расплава, минуя кристаллизацию стеклообразной фазы шлака;
- продолжительность выдержки при $1400-1450^{\circ}$ должна составлять не менее 3-х час.;
- среда в печи должна быть слабоокислительной с целью получения стекла с высокой прозрачностью и устойчивой окраской.

Для обеспечения вышеуказанных параметров при варке шлако содержащих стекол целесообразно внести некоторые изменения в конструкцию стекловаренных печей с целью перемещения температурного максимума ближе к засыпному карману. Длина варочной части может быть сокращена, так как в шлаковых шихтах значительно быстрее развиваются и завершаются процессы плавления, чем в обычных промышленных шихтах. Результаты, полученные нами, подтверждены разработанными ранее Л.А.Луниной режимами варки практических составов с применением сульфата натрия и могут явиться также рекомендацией для синтеза сульфатсодержащих шлаковых стекол.

Проверка разработанного нами режима осуществлена в полупромышленных условиях в одногоршковой пламенной печи. Периодичность загрузки шихты и температура пламенного пространства обеспечивает предложенный нами выше оптимальный режим. Из стекломассы состава I546 получены изделия методами прессовывдувания, прессования и литья (бутылки емкостью 0,5л, банки - 0,325 л, плиты $250 \times 250 \times 25 \text{ мм}$, $150 \times 150 \times 15 \text{ мм}$). Партия изделий из стекла I546 успешно прошла испытания на Артемовском стекольном заводе по методике, предусмотренной ТУ 21-23-11-70 (ГОСТ 5717-51).

По предварительным данным НИИАтостекло годовая экономическая эффективность от внедрения стекла I546 в производство бутылок со-

ставит свыше 900 тыс.руб., экономия кальцинированной соды - свыше 19 тыс.т. Расчет произведен на объем производства 156тыс.т годной продукции в год, при 30% возвратного боя. Таким образом, ориентировочный экономический расчет подтвердил целесообразность синтеза влакосодержавшего малощелочного высококальцевого стекла состава 154б по предложенному нами режиму.

Стекло состава 154б может быть рекомендовано не только для получения стеклянной тары, но и различных прессованных изделий. В перспективе стекла 151б, 152б, 153б, 155б, 184б, 185б, 186б, 188б, 189б, 190б могут быть рекомендованы после полупромышленного апробирования для получения стеклотары, стекловолокна, архитектурно-строительных и других изделий.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании критического анализа обзора литературы и изучения состояния вопроса показана целесообразность синтеза высококальциевых малоцелочных стекол для производства тары с использованием доменного шлака.

2. Проведены исследования в области синтеза малоцелочных высококальциевых шлакосодержащих (4,5-66,8 вес.частей шлака на 100 вес.ч. стекломассы) стекол на основании диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$. Изучено 3 сечения диаграммы с 5,10 и 15 мол.% Na_2O . Синтезировано 7 серий стекол, в которых концентрация окислов составляла (в мол.%): 42,8-82,3 SiO_2 , 3,2-11,7 Al_2O_3 , 8-32,5 CaO , 5-15 Na_2O .

Установлено, что область стеклообразования расположена в следующих пределах содержания окислов (в мол.%): 42,8-82,3 SiO_2 , 3,2-11,7 Al_2O_3 , CaO 20-32,5, Na_2O 5-15. Сочетание окислов натрия и кальция (5-10 мол.% и 20-32,5 мол.% соответственно) улучшает вязочную способность стекла независимо от содержания остальных окислов, введенных в указанные пределы.

3. В результате изучения кристаллизационной способности стекол, расположенных в области стеклообразования, показано, что минимальной склонностью к кристаллизации обладают составы, лежащие в полях тридимита, кристобалита и частично волластонита, вблизи фазовых границ между этими полями диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$, максимальной - стекла, фигуративные точки которых лежат в полях волластонита и анортита.

Повышает склонность стекла к кристаллизации увеличение CaO от 28 до 32,5 мол.% и Al_2O_3 от 9,2 до 11,7 мол.% при одновременном снижении содержания Na_2O от 10 до 5 мол.%, что объясняется, по-видимому, смещением составов вглубь полей волластонита и анортита.

4. На основании комплексного изучения стеклообразования и кристаллизации стекол, а также по интенсивности и устойчивости окраски для детального изучения свойств выбрана область составов высококальциевых малоцелочных, слабокристаллизующихся в интервале выработки, шлакосодержащих стекол, находящаяся в следующих пределах концентрации окислов (мол.%): SiO_2 53-66,3; Al_2O_3 3,7-9,2; CaO 24-32,5; Na_2O 5-10. Эта область стекол располагается в полях кристобалита, тридимита и волластонита диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$.

5. Исследованием вязкости стекол оптимальной области составов установлена зависимость ее от концентрации в стекле окислов щелочных и щелочноземельных металлов. Повышение CaO от 24 до 32,5 мол.% и Na_2O от 5 до 10 мол.% в интервале 1500–1200° резко снижают вязкость стекла, а при дальнейшем понижении температуры до 1000° происходит усиленное нарастание вязкости. Это явление объясняется, вероятно, тем, что при высокой температуре крупные катионы Ca^{2+} и Na^+ влияют на сложные комплексные анионы, уменьшая степень полимеризации структуры стекла, а по мере снижения температуры происходит усложнение и рост этих структурных группировок.

Понижает вязкость в интервале 1350–1150° увеличение содержания Al_2O_3 от 3,7 до 11,7 мол.% при постоянных концентрациях CaO и Na_2O (24–32,5 и 5–10 мол.%), что связано, по-видимому, с переходом алюминия из четверного в шестикоординационное состояние.

Показано, что стекла составов 1516, 1546, 1846 по вязкостно-температурным характеристикам близки к промышленному стеклу для механизированной выработки бутылок 16.

6. Исследованием спектральных характеристик стекол оптимальной области составов в интервале длин волн 300–1000 мкм показано, что большая часть стекол имеет максимальное светопропускание в пределах желтой и инфракрасной областях спектра, при этом поглощая или частично пропуская ультрафиолетовые лучи. Это свидетельствует о соответствии требованиям, предъявляемым к современному тарному стеклу как в отношении технологических параметров (высокая теплопрозрачность), так и в отношении его потребительских характеристик. Составы 1516, 1546, 1846 и некоторые другие превосходят по спектральным характеристикам практические тарные стекла (16).

7. Исследование физико-химических свойств малощелочных высококальциевых шлакосодержащих стекол оптимальной области составов показало следующее.

Химическая устойчивость по отношению к 2н HCl заметно снижается при увеличении концентрации CaO от 28 до 32,5 мол.%, при этом возрастает устойчивость стекол по отношению к растворам 2н NaOH и 2н Na_2CO_3 . Это может быть объяснено увеличением содержания слабокислотоустойчивых волластонитовых структурных групп в стекле. Наблюдается повышение химической устойчивости ко всем испытываемым реагентам при снижении содержания Na_2O от 10 до 5 мол.%.

Плотность и микротвердость экспериментальных стекол возрастает с повышением в стекле содержания окислов кальция и алюминия до 32,5 мол.% и 9,2 мол.% соответственно.

Термическая устойчивость пропорционально уменьшается по мере повышения CaO и Na_2O (от 28 до 32,5 и от 5 до 10%) в составе стекла. Соответственно увеличивается коэффициент термического расширения стекла.

8. На основании комплексного исследования технологических и физико-химических свойств разработан высококальциевый малощелочной состав стекла I546, пригодный для производства тары, содержащий в вес. %: 58,08 SiO_2 ; 6,44 Al_2O_3 ; 25,25 CaO ; 2,54 MgO ; 0,17 TiO_2 ; 1,4 Mn_2O_3 ; 0,36 Fe_2O_3 ; 5,21 Na_2O ; 0,55 S^{2-} .

9. С целью разработки рационального режима варки стекла I546 изучены физико-химические процессы, протекающие при нагревании частных шихт и полной шихты. На основании комплексного исследования физико-химических явлений установлено существенное отличие процессов, протекающих в шлаковой шихте, по сравнению с обычными промышленными составами.

Показано, что в шлакосодержащей шихте состава I546 в процессе нагревания в интервале 800–1200° наблюдается активная тенденция к формированию и развитию (вплоть до кристаллизации) структурных мотивов фаз, содержащихся в шлаке (геленита, псевдодоластонита). Стремление к формированию и развитию этих фаз в условиях их устойчивого состояния является преобладающим, по сравнению с тенденцией шлака к химическому взаимодействию с компонентами шихты (песком и сульфатом натрия).

Интенсивное протекание процессов между шлаком и компонентами шихты наблюдается при 1100–1300°. Установлено, что с увеличением продолжительности выдержки шихты I546 от 1 до 5 часов при 1000–1300° наблюдается интенсификация процесса стеклообразования. При более низких температурах (до 950°) фактор времени не оказывает заметного влияния на процесс стеклообразования. Полный провар и осветление стекла I546 наблюдается при 1400–1450° в течение 3х часов.

На основании комплексного исследования физико-химических процессов, протекающих при нагревании шихты, разработаны следующие технологические параметры синтеза стекла I546 – температура варки 1400–1450°, выдержка 3 часа.

Ю. Учитывая большое влияние теплового прошлого на свойства стекла, исследовалась роль термообработки шихты до температуры варки. Нагрев шихты состава I54б осуществлялся при разных температурно-временных режимах с целью установления взаимосвязи между свойствами стекла и условиями нагревания шихты, а также установления оптимального температурно-временного режима загрузки шихты.

Установлено, что наиболее высокими показателями физико-химических свойств обладает стекло I54б, полученное при загрузке шихты при 1100° и скорости подъема температуры $100^{\circ}/\text{час}$ до $1400-1450^{\circ}$. Такой режим исключает вероятность формирования кристаллических образований из шлаковой составляющей и необходимость затраты тепла на разрушение этих кристаллических решеток.

На основании комплексного исследования физико-химических процессов, протекающих в шихте состава I54б при ее нагревании, и влияния условий термообработки шихты на свойства стекла, а также изучения спектральных характеристик, разработан следующий оптимальный режим загрузки шихты и варки стекла: загрузка шихты при 1100° , скорость нагрева шихты $100^{\circ}/\text{час}$, температура варки стекла $1400-1450^{\circ}$, длительность выдержки 3 час., среда слабоокислительная.

II. Разработанный высококальциевый малощелочной шлакосодержащий состав стекла I54б для тары и предложенный режим термообработки шихты и варки прошли апробацию в полупромышленных условиях. Результаты апробации подтвердили, что состав I54б обладает комплексом физико-химических свойств, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к стеклянной таре. Рекомендуемый режим варки обеспечивает получение стекла I54б с требуемыми свойствами.

Из стекла I54б получены образцы изделий (банки емкостью 0,325 л, бутылки емкостью 0,5л). Партия банок успешно прошла испытание согласно ТУ 21-23-II-70 (ГОСТ 5717-51).

Полупромышленная апробация и испытание по ТУ 21-23-II-70 показали, что состав I54б пригоден для производства стеклотары. Разработанный режим обеспечивает эффективный процесс варки и получение стекла с более высокими показателями свойств.

Предварительными исследованиями также установлено, что высококальциевые малощелочные шлакосодержащие составы I51б, I52б, I53б, I55б, I84б, I85б, I86б, I88б, I89б, I90б могут быть рекомендованы для получения стекловолокна, архитектурно-строительного стекла и других целей.

12. Предварительные технико-экономические расчеты показали, что при условии внедрения стекла I54б в производство (при масштабе производства I56 тыс.т годной продукции в год) экономический эффект составит свыше 900тыс.руб. за счет снижения себестоимости шихты. Кроме этого, экономия кальцинированной соды составит свыше I9 тыс.тонн в год. Приведенные технико-экономические расчеты подтверждают целесообразность внедрения разработанного состава стекла I54б и технологии его получения в производство.

Материалы диссертации доложены на следующих научных конференциях и совещаниях:

Всесоюзный симпозиум "Стеклообразные системы и новые стекла на их основе", (октябрь 1967г., Минск);

Всесоюзное совещание "Замена стекольного сырья недефицитными материалами и отходами промышленности" (май 1968г., Тбилиси);

УП конференции молодых научных работников стекольной промышленности (октябрь 1969г., ГИС, Москва);

II конференция молодых специалистов "Производство и исследование стекла и силикатных материалов" (март 1970г., Гусевской филиал ГИС"а);

Конференция молодых специалистов стекольной промышленности "Строительное и техническое стекло" (октябрь 1970г., Саратовский филиал ГИС"а);

6-ая Украинская республиканская конференция по неорганической химии (сентябрь 1968г., Донецк);

25-я научно-техническая конференция БПИ (апрель 1969г., Минск);

7-я Украинская республиканская конференция по неорганической химии (февраль 1972г., Одесса);

Всесоюзное совещание "Исследование стеклообразных систем и новых стекол на их основе" (декабрь 1971г., Гомель).

Материалы диссертационной работы опубликованы в следующих статьях:

1. Бондарев К.Т., Минаков А.Г., Резенко Г.В., Стрекалов А.В., Минаков В.А. Авторское свидетельство №217 609 "Официальный бюллетень", 1968, № 15.
2. Минаков А.Г., Резенко Г.В., Сас Р.И. Исследование в области прозрачных цветных стекол в системе $SiO_2-CaO-Al_2O_3$. "Материалы 6-ой Украинской республиканской конференции по неорганической химии". Изд. АН УССР, Донецк, 1968.
3. Резенко Г.В., Жунина Л.А., Сас Р.И., Кулакова Л.В. Малощелочные прозрачные стекла на основе доменного шлака. Тр. VII конференции молодых научных работников стекольной промышленности. ГИС, Москва, 1969.
4. Резенко Г.В., Жунина Л.А. Некоторые особенности стеклообразования в шлаковых шихтах. Тр. конференции молодых специалистов стекольной промышленности. Саратовский филиал ГИС, 1970.
5. Резенко Г.В., Жунина Л.А., Сас Р.И., Кулакова Л.В. Некоторые исследования цветных прозрачных стекол с введением доменного шлака. Тр. II конференции молодых специалистов, Гусевской филиал ГИС, Владимир, 1970.
6. Минаков А.Г., Резенко Г.В., Сас Р.И. Шлаковые стекла для тары. Сб. "Стеклообразные системы и новые стекла на их основе" ВНИИЭСМ, 1971.
7. Резенко Г.В., Жунина Л.А. Исследование стеклообразования в шлаковой шихте. "Стекло и керамика" 1971, № 5.
8. Минаков А.Г., Резенко Г.В., Сас Р.И. Тарное стекло на основе недефицитного сырья. Сб. "Использование в стекольном производстве недефицитных материалов" ВНИИЭСМ, М., 1971.
9. Бондарев К.Т., Минаков А.Г., Резенко Г.В., Стрекалов А.В., Минаков В.А. Авторское свидетельство № 288 251, "Официальный бюллетень", 1970, № 36.
10. Бондарев К.Т., Минаков А.Г., Резенко Г.В., Минаков В.А., Стрекалов А.В. Авторское свидетельство № 289 990, "Официальный бюллетень", 1971, № 2.
11. Кулакова Л.В., Резенко Г.В., Руденко В.С., Шабанова В.В. Конкурсная работа "Малощелочное стекло для производства стеклотары", Диплом Президиума Донецкого областного правления ВХО им. Д.А. Менделеева, 14.12.1971.

12. Минаков А.Г., Резенко Г.В. Исследование некоторых свойств малощелочных высококальциевых стекол в системе $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$. Тезисы докладов к Всесоюзному совещанию "Исследования стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе", ВНИИЭСМ, Госкомитет СМ СССР по науке и технике. М., 1971.

13. Сас Р.И., Кулакова Л.В., Резенко Г.В., Руденко В.С., Крюченков Д.А., Остапенко В.З. Синтез и исследование некоторых свойств стекла для производства штапельного стекловолокна. Сб. "Техническая информация", ВНИИЭСМ, М., 1972, № 1.

14. Минаков А.Г., Кулакова Л.В., Резенко Г.В., Руденко В.С., Остапенко В.З., Крюченков Д.А. Получение штапельного стекловолокна из малощелочных высококальциевых стекол. Сб. "Техническая информация", ВНИИЭСМ, М., 1972, № 2.

АТ 12052. Подписано в печать 28/III-72г. формат 60x84¹/16.
Объем 1,8 печ.л., 2 уч.-изд.л. Тир.200. Зак.367. Бесплатно.

БПИ. Минск, Ленинский пр., 65