

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/24710

*Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук, доц.,
Скрятина Е.Ю., аспирант,
Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,
Затакова Р.А., студент*

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ И ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ КОЛЕМАНИТА КАК СТЕКОЛЬНОГО СЫРЬЯ

viktor_onishchuk@mail.ru

Боросиликатные стекла имеют широкий диапазон химических составов. Актуальным является вопрос поиска качественного и недорогого борсодержащего сырья. ООО «Этипродакт» предлагает замену борной кислоты на кальциевый борат колеманит, что приводит к обязательному присутствию в стеклах оксида бора и оксида кальция и способствует определенным технологическим сложностям. Таким образом, имеет смысл выполнить исследования стеклообразования, фазового разделения и свойств стекол в системы материалов «колеманит-сода-песок» с широкими пределами варьирования оксидов в экспериментальных стеклах.

Ключевые слова: боросиликатное стекло, оксид бора, колеманит, пирекс, ликвация, стеклообразование, структура стекла, экспериментальное стекло, термический коэффициент линейного расширения.

Группа боросиликатных стекол охватывает широкий диапазон разнообразных химических составов, в том числе промышленно важных: стекла типа пирекс, нейтральные, химически и термически стойкие медицинские стекла, в том числе стекла первого гидролитического класса (ПГК), стекловолокна различного назначения (марки E, C, D), глазури, эмали и т.п.

Такой широкий диапазон функциональной применимости боросиликатных стекол обусловлен наличием в их составах уникального компонента – оксида бора, одновременно повышающего механические свойства, термическую и химическую стойкость и снижающего температуру варки. В зависимости от заданных показателей свойств содержание оксида бора в составе стекол варьирует от 1...3 до 10...15, в некоторых случаях его содержание составляет даже 20 мас. %, что актуализирует вопрос наличия на рынке сырьевых материалов качественного борсодержащего сырья, которое для российских заводов является достаточно дорогим и дефицитным.

К главнейшим минералам бора, встречающимся в промышленно разрабатываемых месторождениях, относят: натровые бораты – буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), тинкаконит ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), кернит ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); натрово-кальциевые бораты – улексит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); кальциевые бораты – колеманит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); боросиликаты – датолит ($\text{Ca}_2\text{B}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$) и данбурит $\text{CaB}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$ [1].

Отечественные стекольные заводы многие годы традиционно используют борсодержащее сырье (борную кислоту, борат кальция, борный ангидрид, датолитовый концентрат) АО «Горно-химическая компания Бор» (Приморский край), разрабатывающего крупнейшее в России и Юго-восточной Азии Дальнегорское борнорудное месторождение.

В последние годы на российский сырьевой рынок внедряется мировой лидер в области добычи и поставки борной минеральной руды, очищенной борной кислоты и боратов натрия компания «ETI MADEN I.G.M.», обладающая 74,8 % всех известных мировых запасов бора, создавшая для работы в России и странах СНГ ООО «ЭТИПРОДАКТС» [2], целью которого является совместная с рядом российских и белорусских научно-исследовательских институтов широкомасштабная работа по обеспечению предприятий новыми технологиями, позволяющими получить значимый технологический и экономический эффект за счёт применения соединений бора, поставляемых ею на российский рынок стекольного сырья.

В рамках расширения сферы продаж соединений бора, ООО «ЭТИПРОДАКТС» неоднократно информировало производителей стекла об экономических и экологических преимуществах замены борной кислоты (H_3BO_3) на колеманит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в процессе получения стеклообразных материалов, проведены лабораторные испытания колеманита в шихтах листо-

вого стекла [3-5] и стекловолокна [6]. Предполагается, что для отечественных и зарубежных производителей стекла, а также для поставщиков соединений бора весьма полезными могут стать данные, полученные в результате системной априорной оценки и последующей апробации в ходе экспериментальных исследований возможных границ применимости колеманита в стеклоделии.

Колеманит является наиболее доступным борным минералом, встречается в виде больших прозрачных и полупрозрачных кристаллов в основном в глинистых зонах, бледно-желтого или сероватого цвета. Твердость колеманита 4,45 по шкале Мооса, удельный вес 2420 кг/м³, объемная плотность 1000 кг/м³, температура плавления 986 °С [7].

Химический состав колеманита ООО «Этипродактс» характеризуется достаточной степенью стабильности, мас. %: B₂O₃ – 40,0±1; CaO – 27,0±1; SiO₂ – 4,0–6,0; Fe₂O_{3(max)} – 0,08; Al₂O_{3(max)} – 0,4; MgO_(max) – 3,0; Na₂O_(max) – 0,35 [2]. В колеманите оксиды бора и кальция химически связаны и при введении колеманита в стекольные шихты будут переходить в стекло в соотношении CaO/B₂O₃, изменяющемся от формульного значения 0,533 (2CaO/3B₂O₃ = 2·56/3·70) для чистого колеманита до 0,675 в присутствии сопутствующего минерала кальцита.

Обязательное присутствие в стеклах оксидов B₂O₃ и CaO при использовании колеманита

в качестве сырьевого материала, предположительно, может привести к определенным технологическим сложностям протекания процессов стекловарения, стеклования, фазового разделения, особенно в случае значительных (более 10 мас. %) содержаний оксида бора. Основанием являются: сложная функция бора в построении структуры стекла, значительное и неоднозначное влияние оксидов B₂O₃ и CaO на температурную зависимость вязкости, склонность к ликвации кальцийборосиликатных расплавов, проявление «борной аномалии» и др.

Таким образом, для установления рациональных границ эффективной применимости колеманита в качестве стекольного сырья имеет смысл выполнить исследования стеклообразования, фазового разделения и свойств стекол в системе материалов «колеманит – сода – песок» при широком варьировании содержания каждого компонента (рис. 1, табл. 1). Широкие пределы варьирования оксидов в экспериментальных стеклах, мас. %: SiO₂ – 50...86, B₂O₃ – 4...25, CaO – 3...17, Na₂O – 6...22 при различных вариантах их сочетания охватывают практически все варианты составов промышленных и проектных боросиликатных стекол.

Расчет и анализ структурно-химических параметров позволяет утверждать, что все представленные составы склонны к стеклообразованию.

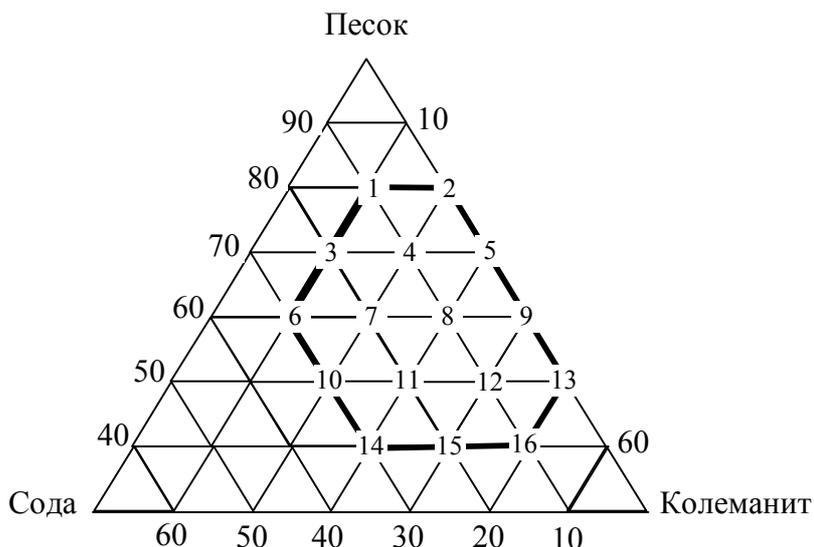


Рис. 1. Расположение экспериментальных составов шихт в системе материалов «колеманит – сода – песок»

Координационное число бора КЧ_В, установленное в соответствии с величиной коэффициента $\varphi_B = (m_{Na_2O} + 0,7m_{CaO})/m_{B_2O_3}$ [8], для большинства разработанных составов имеет значение 4, следовательно, катион В³⁺ в виде

боркислородных тетраэдров [BO₄]⁵⁻ будет встраиваться в структурную сетку стекла, увеличивая степень ее разветвленности и склонность расплавов к стеклообразованию. В бесщелочных составах 2, 5, 9, 13 вследствие нехватки «донорского» кислорода часть бора будет иметь

тригональную координацию и встраиваться в структуру стекла в виде треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. В стеклах с высоким содержанием B_2O_3 , например составы 13, 15, могут, по-видимому, фор-

мироваться более сложные структурные комплексы с участием 3-х- и 4-х координированного бора (рис. 2) [9].

Таблица 1

Вещественный состав шихт, химический состав и структурно-химические параметры экспериментальных стекол

Номер состава	Состав шихт, мас. %			Состав стекол, мас. %				Структурные параметры			
	Песок	Сода	Колеманит	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	CaO	ϕ_{B}	KЧ_{B}	f_{Si}	γ
1	80	10	10	86,31	6,29	4,36	3,04	2,2	4	0,45	3,82
2	80	0	20	85,36	0,00	8,62	6,01	0,6	3, 4	0,43	3,80
3	70	20	10	79,08	13,17	4,57	3,18	3,9	4	0,43	3,73
4	70	10	20	78,18	6,51	9,02	6,29	1,4	4	0,41	3,70
5	70	0	30	77,29	0,00	13,38	9,33	0,6	3, 4	0,39	3,68
6	60	30	10	71,14	20,73	4,79	3,34	5,5	4	0,40	3,60
7	60	20	20	70,29	13,65	9,46	6,60	2,2	4	0,38	3,59
8	60	10	30	69,45	6,74	14,02	9,78	1,2	4	0,36	3,57
9	60	0	40	68,64	0,00	18,47	12,89	0,6	3, 4	0,35	3,56
10	50	30	20	61,59	21,52	9,95	6,94	3,1	4	0,35	3,43
11	50	20	30	60,82	14,16	14,73	10,28	1,7	4	0,33	3,43
12	50	10	40	60,08	6,99	19,40	13,53	1,0	4	0,31	3,43
13	50	0	50	59,36	0,00	23,94	16,70	0,6	3, 4	0,30	3,42
14	40	30	30	51,27	22,38	15,52	10,83	2,2	4	0,29	3,24
15	40	20	40	50,62	14,72	20,42	14,24	1,4	4	0,28	3,25
16	40	10	50	49,98	7,26	25,19	17,57	0,9	3, 4	0,26	3,27

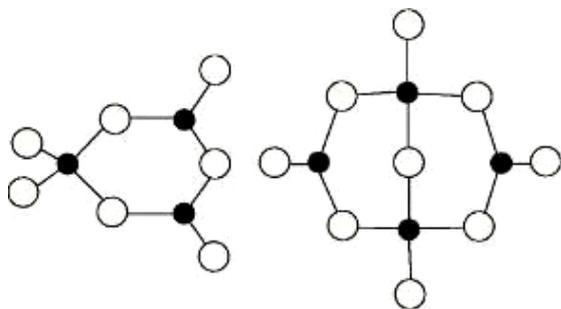


Рис. 2. Структуры боратных группировок:
а) триборатная; б) диборатная.
● – атом бора, ○ – атом кислорода

Следует отметить, что при использовании в шихтах колеманита даже в бесщелочных стеклах координационное число бора будет принимать значение 4, так как оксид кальция, являясь «донором кислорода», обеспечивает значение $\phi_{\text{B}} > 0,333$.

В целом, участие катионов бора в построении структурной сетки стекла увеличивает степень ее разветвленности γ , образующиеся структуры следует отнести к слоисто-каркастному (при $\gamma < 3,5$) и каркасно-слоистому (при $\gamma > 3,5$) типам, являющимся наиболее предпочтительными для стеклообразующих расплавов. В то время как степень связности кремнекислородной сетки f_{Si} для стекол, полученных из шихт с содержанием 50% песка и менее, имеет значение $< 0,333$, что соответствует цепочечному типу

структуры и с точки зрения кристаллохимии является критическим показателем для стеклообразования.

Для натрий- и кальцийборосиликатных систем процесс фазового разделения в виде ликвации следует считать скорее нормой, а не исключением, в связи с чем следует ожидать его проявления в той или иной мере и в разработанных экспериментальных составах на базе колеманита. С целью прогнозирования ликвации составы стекол были пересчитаны на трехкомпонентные в системах оксидов $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и нанесены на соответствующие диаграммы состояния (рис. 3).

Известно, что области стабильной ликвации (ликвация расплавов) исключаются из области стеклообразования систем. При метастабильной ликвации, характерной для переохлажденных расплавов (стекло), разделение фаз, вследствие высокой вязкости, происходит крайне медленно. Визуальное проявление внешних признаков изменения микроструктуры стекла (опалесценция, глушение) зависит от того, с какой скоростью охлаждается стекло и при какой температуре (вязкости) оно входит в область метастабильной ликвации. Например, в случае быстрого охлаждения расплава и температурной границы ликвации, соответствующей вязкости 10^{12} Па·с, разделение фаз замедляется настолько, что изменения микроструктуры невозможно наблюдать невооруженным глазом [10,11].

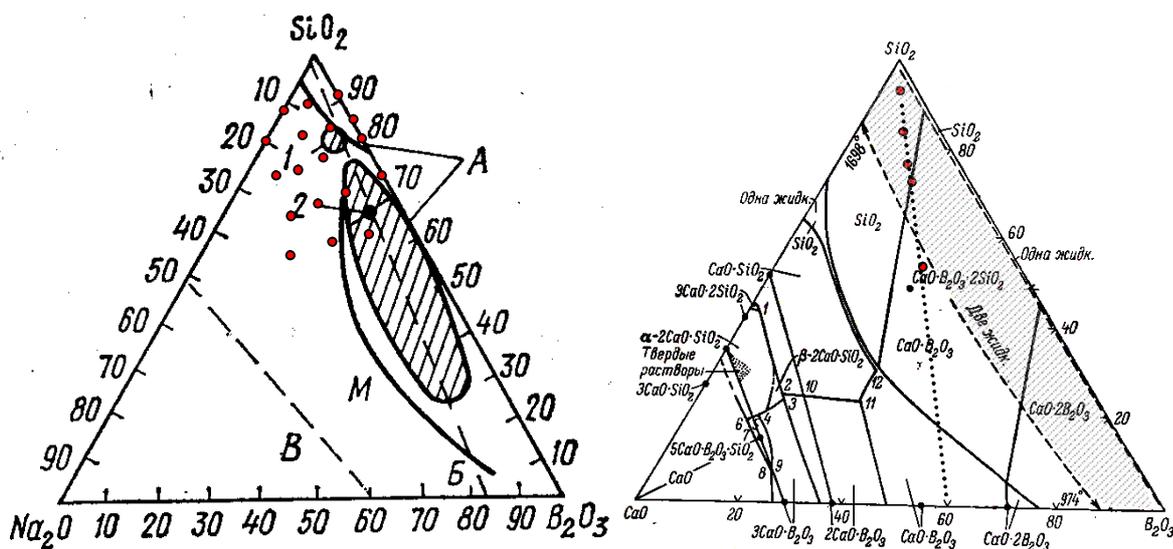


Рис. 3. Расположение экспериментальных составов стекол на диаграммах состояния систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Области стабильной ликвации заштрихованы

Определение области ликвирующих стекол, полученных в системе материалов «колеманит – сода – песок», исследование механизма фазового разделения, а также способов его стимулирования и подавления – чрезвычайно важная и сложная научно-практическая задача.

Обоснованная рациональная постановка экспериментальных исследований системы материалов «колеманит – сода – песок», во многом предопределяющая их эффективность, надежность и достоверность, невозможна без предварительного анализа температурных зави-

симостей вязкости (η) стекол. Для расчета вязкости представленных составов (см. табл. 1) были предложены алгоритмы, базирующиеся на методах МТШ и Гельгофа, Томаса, с последующим выведением уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана $\lg \eta = A + B/(T - T_0)$, где T – температура, A , B и T_0 – константы [12]. Результаты расчетов (рис. 4) следует считать приближенными ввиду отсутствия прямого способа расчета и многоступенчатости использованных алгоритмов.

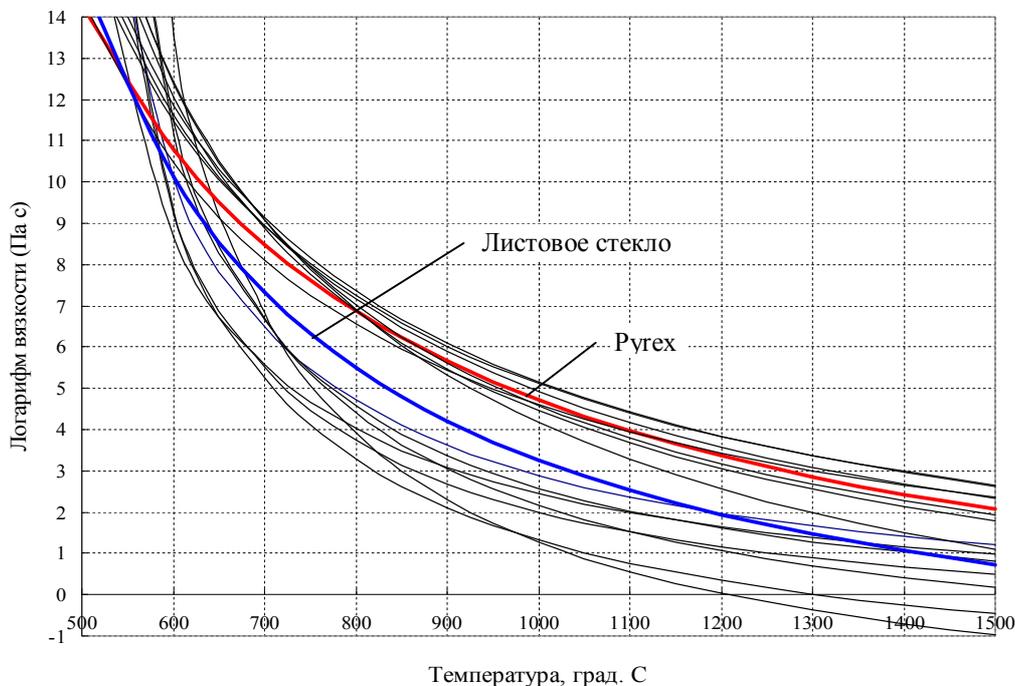


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости экспериментальных стекол в сравнении с политермами листового стекла и стекла Ругех

Тем не менее, анализ представленных (рис. 4) температурных зависимостей вязкости позволяет сделать следующие выводы:

– разработанные экспериментальные составы стекол существенно различаются по уровню динамической вязкости, например при

1500 °С вязкость состава 15 (см. рис. 1) равна примерно 10^{-1} Па·с (сравните масло оливковое – 0,085 Па·с), а состава 9 – $10^{2,7}$ Па·с. Вязкость листового стекла при этом составляет около 10 Па·с, а стекла ругех – 10^2 Па·с;

– температурный интервал варки (устанавливается по характеристическим значениям вязкости 10 – 10^2 Па·с) для легкоплавких (в сравнении с листовым стеклом) составов оценивается как 1000–1200 °С, для тугоплавких (сравнимых со стеклом ругех) – 1400–1500 °С и более;

– существует вероятность кристаллизации при выработке жидкотекучих расплавов 10, 14, 15;

– составы, в шихтах которых содержится значительное количество колеманита и соды, являются легкоплавкими и «короткими» (быстротвердеющими), вследствие неоднозначного влияния на вязкость оксидов B_2O_3 и CaO – понижают вязкость при высоких температурах и повышают при низких.

По результатам расчета вязкости были установлены температуры исследования областей стеклообразования в системе материалов «колеманит – сода – песок» – 1100, 1300 и 1500 °С, время выдержки принято – 1 ч.

Расчет физико-механических свойств экспериментальных стекол был выполнен по аддитивному методу А.А. Аппена [8] (табл. 2).

Таблица 2

Расчетные значения физико-механических свойств экспериментальных стекол

Номер стекла	ρ , кг/м ³	n_D	E, ГПа	G, ГПа	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹
1	2351	1,490	73,95	30,68	43,17
2	2320	1,489	73,56	30,81	24,17
3	2421	1,502	72,46	29,46	73,46
4	2447	1,511	77,35	31,95	53,14
5	2385	1,506	75,00	31,27	33,19
6	2498	1,515	71,05	28,23	106,54
7	2538	1,526	77,64	31,58	83,94
8	2499	1,525	81,01	33,32	62,55
9	2449	1,521	76,84	31,91	41,59
10	2588	1,535	77,31	30,85	113,92
11	2556	1,535	83,06	33,78	90,54
12	2526	1,536	86,01	35,31	67,65
13	2481	1,534	79,90	33,13	45,25
14	2653	1,551	84,93	34,09	118,97
15	2617	1,551	88,98	36,18	94,46
16	2583	1,552	90,43	37,12	70,50

Плотность стекол изменяется от 2300 до 2600 кг/м³. Стекла характеризуются высокими прочностными показателями и имеют широкий диапазон значений термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) – от $(25...40) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹, что характерно для термостойких стекол, до $(90...120) \cdot 10^{-7}$. Варьирование в широких пределах значений ТКЛР предопределяет возможность получения на базе рассматриваемой системы стекловидных покрытий, согласованных с различными материалами – металлами, керамикой, стеклом.

Предварительная комплексная расчетно-аналитическая оценка системы материалов «колеманит – сода – песок» на предмет стеклообразования и свойств стекол показала следующее:

– все экспериментальные составы, разработанные в широком диапазоне варьирования каждого из материалов, по значению структурно-химических параметров и уровню динамиче-

ской вязкости следует отнести к стеклообразующим;

– учитывая температурную зависимость вязкости, целесообразно исследовать процесс стеклообразования при температурах 1100, 1300 и 1500 °С;

– предполагается возможность кристаллизации в процессе охлаждения наименее вязких, жидкотекучих расплавов ($\lg \eta < 0$);

– в малощелочных составах, содержащих значительные количества B_2O_3 , а, следовательно, и CaO , весьма вероятен процесс фазового разделения в виде ликвации; особенности процесса и возможность его визуального проявления будут установлены в ходе эксперимента;

– все составы стекол характеризуются высокими прочностными показателями и широким диапазоном значений ТКЛР, что является следствием влияния оксидов бора и кальция и дает основания говорить о разнообразных функ-

циональных возможностях и областях эксплуатации рассматриваемых стекол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Обзор рынка бора и боратов в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса: Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности/ Москва, 2009. – 57 с.
2. ООО «Этипродактс» (официальный сайт) [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.etimaden.ru/> (дата обращения 08.09.2016).
3. Бондарева Л.Н., Горина И.Н., Полкан Г.А., Заварина С.В. и др. Борсодержащие материалы – перспективное сырье для стекольной промышленности. Стеклопрогресс – XXI: Сборник докладов 7 Международной конференции. Саратов. 2014. С. 12-15.
4. Полкан Г.А., Горина И.Н., Игитханян Ю.Г., Заварина С.В. и др. Результаты исследований различных видов борсодержащего сырья фирмы «Eti Maden Isl. G.M.» в производстве флоат-стекла. Стеклопрогресс – XXI: Сборник докладов 7 Международной конференции. Саратов. 2014. С. 16–21.
5. Скурятин Е.Ю., Онищук В.И., Жерновая Н.Ф., Затакова Р.А. Исследование возможности использования колеманита в технологии листового стекла// Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №12. С. 200-205.
6. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Мазура Н.В. Использование колеманита в производстве стеклянного волокна// Стекло и керамика. 2009. №10. С. 9–13.
7. Колеманит [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pro-kamni.ru/kolemanit> (дата обращения 13.10.2016).
8. Аппен А.А. Химия стекла//Л.: Химия. 1974. 352 с.
9. М.М. Шульц. Стекло: структура, свойства, применение // Соросовский общедобразовательный журнал. 1996. №3. С. 49-55.
10. Основные положения вопроса о метастабильной ликвации в стеклах [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://spektr-izoplast.com/osnovnye-polozheniya-voprosa-o-metastabilnoj-likvacii-v-stekлах/> (дата обращения 09.10.2016).
11. Милюков Е.М., Касымова С.С. Несмешивающиеся расплавы и стекла// Ташкент: Изд-во: «Фан», 1981. 176 с.
12. Мазурин О.В., Николина Г.П., Петровская М.Л. Расчет вязкости стекол// Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 48 с.

Zhernovaya N.F., Skuryatina E.Y., Onischuk V.I., Zatakova R.A.

A PRIORI ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS AND LIMITS OF APPLICABILITY OF COLEMANITE AS GLASS RAW MATERIALS

Borosilicate glass has a wide range of chemical compositions. Relevant is the question of finding quality and affordable boron-containing raw materials. ООО "Ecoprodukt" offers replacement of boric acid on the calcium borate colemantite, which leads to the obligatory presence in the glass of boron oxide and calcium oxide, and contributes to certain technical difficulties. Thus it makes sense to execute research of stekloobrazovaniya, phase separation and properties of glasses in the system of records "colemantite-soda-sand" with wide limits of variation of oxides in experimental glasses.

Key words: borosilicate glass, boron oxide, colemantite, Pyrex, liquation, glass formation, structure of glasses, experimental glass, the thermal coefficient of linear expansion.

Жерновая Наталья Фёдоровна, кандидат технических наук, доцент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

Скурятин Елена Юрьевна, аспирант.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.
E-mail: alena.skuryatina@mail.ru

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, доцент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

Затакова Раиса Александровна, студент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.