

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Пантус Дмитро Євгенович

УДК 666.2

ЗАБАРВЛЕННЯ СИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ ЗАЛІЗО- ТА МАРГАНЕЦЬВМІЩУЮЧИМИ
ВІДХОДАМИ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

Спеціальність 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор
Брагіна Людмила Лазарівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей

Офіційні опоненти : доктор технічних наук, професор
Голеус Віктор Іванович,
Український державний хіміко-технологічний
університет, м. Дніпропетровськ, завідувач
кафедри хімічної технології кераміки та скла

кандидат технічних наук, доцент
Литовченко Сергій Володимирович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, доцент кафедри
матеріалів реакторобудування

Провідна установа: Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”,
кафедра хімічної технології кераміки і скла,
Міністерство освіти і науки України, м. Київ

Захист відбудеться 30.09.2004 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д
64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут”
за адресою:
61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий 27.08.2004 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗГАЛЬГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво скла є однією з найбільш ресурсо- та енергоємних промислових галузей. Одним із шляхів вирішення проблеми ресурсо- і енергозбереження є використання різних промислових відходів, що мають значний потенціал теплової і хімічної енергії, у тому числі як забарвлюючої сировини в виробництві скла, замість вітчизняних і закордонних синтетичних барвників, які дорого коштують. У зв'язку з цим питання ресурсо- та енергозбереження, при умові зберігання конкурентної здатності продукції, є найбільш актуальними щодо підвищення рентабельності галузі, особливо у сучасних економічних умовах України. Успішна діяльність виробників склопродукції залежить не тільки від ступеню досконалості форми і рівня експлуатаційних властивостей, але і від їх естетико-декоративних показників, провідне місце серед яких займають кольорові характеристики.

При виробництві скляної тари і листового склопрокату для забарвлення використовують сполуки марганцю, заліза і інших, а також велику кількість вугілля для забезпечення коричневого кольору. Відомі у наступний час барвники на основі промислових відходів, які вміщують ці та інші сполуки перехідних металів – іонних забарвлювачів, не знайшли широкого застосування через непостійність їх хімічного складу, токсичність та необхідність використання значних енергоресурсів на їх додаткову обробку. Тому дана дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального наукового та прикладного завдання - встановленню факторів, які визначають можливість використання конкретних техногенних матеріалів – потенціальних джерел іонних барвників, вибору найбільш технологічно і економічно перспективних з них і розробці надійної промислової технології забарвлення скловиробів у різноманітні кольорові відтінки з їх використанням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Здобувач, як виконавець проводив дослідження у рамках держбюджетної теми “Фізико-хімічні основи регульованого синтезу легкотопких стекел з високим питомим електроопором в системі $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ та процесів формування багат шарових склоемалевих покриттів одноразового випалу” (№ Д.Р. 0100U001679), за науковим напрямком 70 “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” (Наказ Міністерства освіти і науки України №507 від 30.10.2000 р), яка входила до плану фундаментальних НДР МОН України. Був відповідальним виконавцем за госпдоговорами: з науково-виробничим ТОВ “Укрвест” (м. Костянтинівка, Донецька область), з сумі-

сним підприємством ТОВ “Скло” (м. Мерефа, Харківська область), ВАТ “Гостомільський склозавод” (смт Гостоміль, Київська область) і ТОВ “Бучанський завод скловиробів” (смт Буча, Київська область).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка наукових основ забарвлення кальційнатрієвосилікатних стекел масового виробництва залізо- та марганецьвміщуючими металургійними відходами і промислове освоєння результатів досліджень. Для досягнення вказаної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- провести комплексну всебічну оцінку можливості використання техногенних матеріалів в якості ефективних забарвлюючих компонентів при синтезі кольорових стекел;
- встановити роль редокс-показників шихти і пічного середовища у формуванні кольорових характеристик стекел, синтезованих при використанні залізо- та марганецьвміщуючих техногенних матеріалів;
- доповнити відомості про механізм забарвлення залізо- і марганецьвміщуючих стекел;
- визначити фізико-хімічні та технологічні властивості стекел, склади яких є оптимальними за спектрально-кольоровими показниками;
- встановити та відпрацювати технологічні параметри виробництва розроблених стекел, провести їх дослідно-промислові випробування і впровадження в серійне виробництво.

Об'єкт дослідження: кальційнатрієвосилікатні стекла, що забарвлені в масі іонами полівалентних елементів.

Предмет дослідження: ресурсо- та енергозберігаюча технологія забарвлення Са-На-силікатних стекел залізо- та марганецьвміщуючими відходами металургійного виробництва.

Методи дослідження: рентгенофазовий, диференціально-термічний, спектрофотометричний аналізи, ІЧ-, ЕПР- спектроскопія, аналіз в'язкісних і фізико-хімічних характеристик з використанням стандартних матеріалознавчих методик, а також і застосування програм для ЕОМ щодо розрахунків шихтового складу стекел і прогнозування їх фізико-хімічних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів:

- встановлено межі значень окисно-відновних параметрів, які визначають механізм формування та умови існування хромофорних центрів, що забезпечують стійке забарвлення стекел у коричневій, зеленій, рожевій, пурпурово-фіолетовій та чорній кольоровій відтінки;
- вперше встановлено інтегральну залежність кольорових характеристик стекел систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ від редокс-стану шихти і пічного середовища;

- встановлено за допомогою ЕПР та ІКС структурні особливості різнокольорових стекол, що отримані з використанням залізо- та марганецьвміщуючих відходів металургійних виробництв;

- доведено, що формування кольорових характеристик стекол відбувається не при охолодженні, а на стадії їх варки;

- розроблено методику комплексної всебічної оцінки можливості використання техногенних матеріалів у виробництві Са-На-силікатних стекол;

- науково обґрунтовано технологічні параметри отримання у промислових умовах стекол, забарвлення яких забезпечується нетрадиційними залізо- та марганецьвміщуючими барвниками.

- розроблено програми щодо розрахунків на ЕОМ складів шихт багатокomпонентних стекол;

Практичне значення одержаних результатів.

На підставі висунутих наукових положень розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію виробництва Са-На-силікатних стекол різних кольорових відтінків у промислових електричних і газоопалювальних печах з використанням в якості барвників залізо- та марганецьвміщуючих відходів металургійних виробництв. Науково-технічна новизна розробки підтверджена двома патентами України. Промислове випробування результатів досліджень з їх подальшим впровадженням у серійне виробництво було здійснено на ВАТ “Гостомільський склозавод”, смт Гостоміль, Київської обл. (коричнева склотара) і СП ТОВ “Скло”, м. Мерефа, Харківської обл. (коричнева і оливкова тара), на ТОВ “Бучанський завод скловиробів”, смт Буча, Київської обл. (коричневий склопрокат). Застосування одержаних результатів дозволило отримати стійко забарвлену, не схильну до вторинного пузиротворення скломасу для виробництва зазначеної продукції. Економічний ефект тільки за рахунок скорочення шихтової добавки вугілля, яка забезпечує редокс-стан склорозплаву необхідний для отримання коричневого забарвлення скла для тари, на ВАТ “Гостомільський склозавод”, склав 19649 грн.

Особистий внесок здобувача

- участь у постановці задач, що вирішувались у дисертаційній роботі;

- систематизація даних щодо процесів забарвлення кальційнатрієвосилікатних стекол іонними барвниками та використання нетрадиційних барвників на основі різних промислових відходів;

- вибір об'єкта і предмета досліджень та базового складу скла, варка експериментальних стекол та визначення комплексу їх оптичних, технологічних і фізико-хімічних властивостей;

- підготовка матеріалів для заявок на винахід та участь у підготовці публікацій;

- складання програм розрахунків складу шихти для багатокомпонентних стекол;
- підготовка і проведення промислових випробувань з подальшим впровадженням у серійне виробництво склотари та склопрокату нетрадиційних барвників і результатів досліджень.

Внесок співавторів спільних публікацій полягав у загальному науковому керівництві, участі в постановці завдань дисертаційної роботи та обговоренні результатів лабораторних і промислових експериментів, а також підготовці результатів досліджень до опублікування.

Апробація результатів дисертації. Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних науково-технічних конференціях: “Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов” (м.Костянтинівка, 1997р), “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 1998-2000р), “Технология и применение огнеупоров и технической керамики” (м. Харків, 2001, 2002р); на науково-практичній конференції “Потребительская кооперация России на пороге третьего тысячелетия” (м. Белгород, 1999р); Перших наукових читаннях ім. академіка А.С.Бережного “Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства” (м. Харків, 2001р); на Першій обласній конференції молодих вчених “Тобі Харківщино – пошук молодих” (м. Харків, 2002р); конференції керівників та фахівців підприємств Асоціації “Скло України” (м. Київ, 2003 р), на круглих столах і семінарах в рамках виставки “Укрсклопром - 2003” (м. Київ, 2003р)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 робіт: 6 статей, 4 тези та 2 патенти.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та 6 додатків. Повний обсяг дисертації складає 163 сторінки, з них 17 ілюстрацій по тексту, 2 ілюстрації на 2 сторінках; 21 таблиця по тексту, 3 таблиці – на 4 сторінках; 6 додатків на 8 сторінках; 217 найменувань використаних літературних джерел на 19 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано мету й шляхи її досягнення.

У **першому розділі** проведено аналіз стану питань щодо засобів та механізмів забарвлення кальційнатрієвосилікатних стекол різного призначення колоїдними, молекулярними та іонними барвниками.

Найбільш широке застосування при масовому виробництві забарвлених тарних та архітектурно-будівельних стекол мають іонні барвники, в тому числі сполуки заліза та марганцю, що обумовлено їх відносною дешевизною і зручним регулюванням забарвлюючого ефекту у порівнянні з іншими барвниками. Розглянуто процеси забарвлення скла іонами заліза, марганцю та сірки, питання хімізму їх взаємодії у розплаві та вплив на формування спектрально-кольорових і фізико-хімічних властивостей забарвлених стекол від їх концентрації, як поодиноці, так і при комбінованому використанні цих елементів, складу скла і температурних та окисно-відновних умов його варки. За наведеною інформацією з'ясовано перспективність використання промислових відходів – носіїв полівалентних елементів в якості нетрадиційних барвників та показано недоліки відомих техногенних матеріалів, що відносяться до цієї групи, які визначають технологічну, екологічну та економічну недоцільність їх використання в скловиробництві. З'ясовано, що відомості про вплив кількісних параметрів окисно-відновного стану в системі “склорозплав – пічна атмосфера” на процес забарвлювання скла, особливо при використанні відходів, вельми обмежені. Обґрунтовано необхідність створення наукових основ забарвлення кальційнатрієвосилікатних стекол масового виробництва залізо- та марганцевміщуючими металургійними відходами для впровадження їх на вітчизняних підприємствах скляної галузі.

У **другому розділі** наведено обґрунтування вибору напрямку і методики досліджень. Дослідження фазового складу обраних відходів виконували за допомогою РФА на дифрактометрі ДРОН-3М, з лічильником Гейгера при Cu_α -випромінюванні. Умови зйомки: напруга на трубіці 24 кВ, анодний тиск 6 мА, швидкість обертання лічильника 2 об/хв. Вивчення процесів, які мають місце при нагріванні обраних відходів, здійснювали за допомогою ДТА на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Маса зразку, що вивчався, становила 2,11 г. В якості еталону використовували прокалений при 1300°C Al_2O_3 . Термодинамічну оцінку можливості утворення хромофорів здійснювали за значеннями ΔG реакцій, отриманими розрахунковим шляхом на ЕОМ. Для синтезу стекол були застосовані сировинні матеріали, які використовуються у виробництві скляної тари на ВАТ “Гостомільський склозавод” і ТОВ ТК “Кристал”. Варку експериментальних стекол здійснювали в корундових тиглях у лабораторній електричній печі з силітовими нагрівачами та вікнах промислових газоопалюваних печей ($p\text{O}_2$ у пічному середовищі складало 20 і 4, 8 кПа відповідно), з послідуочим відпалом у муфельній та промислових печах відпалу. Вимірювання світлопропускання здійснювали на спектрофотометрі СФ-26 в інтервалі довжини хвиль 300-1100нм, ЕПР – на спектрометрі РЕ /1301 в 3 см діапазоні при кімнатній температурі і посиленні 10^3 , з використанням в якості еталону ДФПГ. Реєстрацію ІЧ-спектрів - на спектрофотометрі Spekorд 80М в інтервалі частот 1400-400 cm^{-1} .

ТКЛР стекел визначали на кварцевому дилатометрі ДКВ-5А за ДОСТ 10978-83, кристалізаційну здатність – політермічним методом в градієнтній печі в температурному інтервалі 460-900°C, щільність дослідних зразків – методом гідростатичного зважування за ДОСТ 9553-74, поверхневий натяг – методом ваги каплі, водостійкість – зерновим методом за ДОСТ 25535-82. Дослідження низькотемпературної в'язкості проводили на віскозиметрі ВІР-1, високотемпературної – на віскозиметрі ІФ-25 за методиками УкрДІС, ДОІ та ІХС РАН. Визначення модулів зсуву та пружності проводили розрахунковим шляхом на ЕОМ.

У **третьому розділі** проведено комплексну оцінку обраних техногенних матеріалів. За даними сучасних фізико-хімічних методів аналізу (хімічного та рентгенофазового) та екологічними характеристиками з'ясовано, що ці відходи вміщують значну кількість сполук марганцю і заліза та при цьому є достатньо безпечними, об'єм їх накопичення також є достатнім для використання в якості барвників для скла. На підставі РФА і ДТА - досліджень встановлено, що введення у шихту обраних техногенних матеріалів інтенсифікуватиме процеси силікато- та склоутворення, при цьому катіони марганцю та заліза будуть входити в скломасу у формах Mn_2O_3 , Fe_2O_3 і Fe_3O_4 , які є найкращими щодо забезпечення необхідних кольорових характеристик стекел. Термодинамічними розрахунками з'ясована можливість отримання за допомогою вказаних техногенних матеріалів стекел широкої кольорової гами. За здійсненою комплексною оцінкою встановлено, що дослідні залізо- та марганецьвміщуючі металургійні відходи можуть бути використані в якості перспективних барвників для отримання кольорових стекел масового виробництва таких як склопрокат і склотара.

У **четвертому розділі** з'ясована можливість синтезу експериментальних стекел у псевдопотрійних системах Б.с.– $Fe_2O_3 - Na_2O$ (s) (рис.1) і Б.с – $(Mn_2O_3, Fe_2O_3) - Na_2O$ (s) (рис.2) де

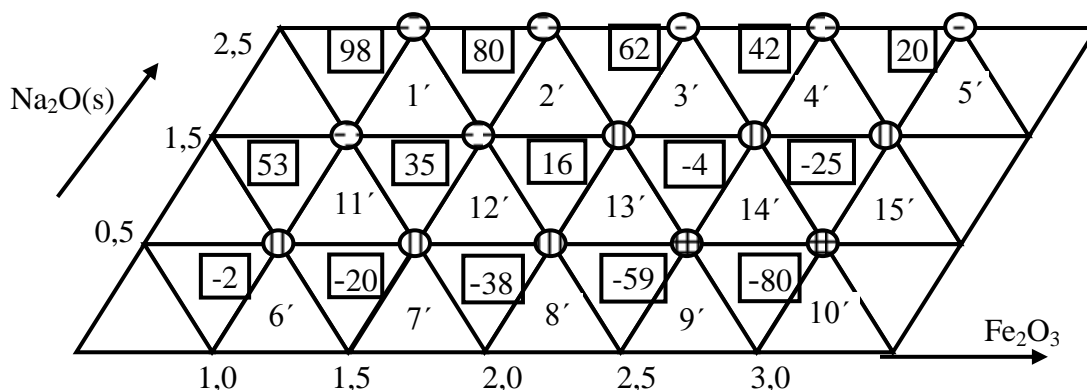


Рис.1 Дослідні стекла псевдопотрійної системи Б.с.– $Fe_2O_3 - Na_2O$ (s):
склад, колір та ОВП шихти

⊖ - жовто-зелений; ⊕ - зелений; ⊕ - синьо-зелений
□ - значення ОВП шихти

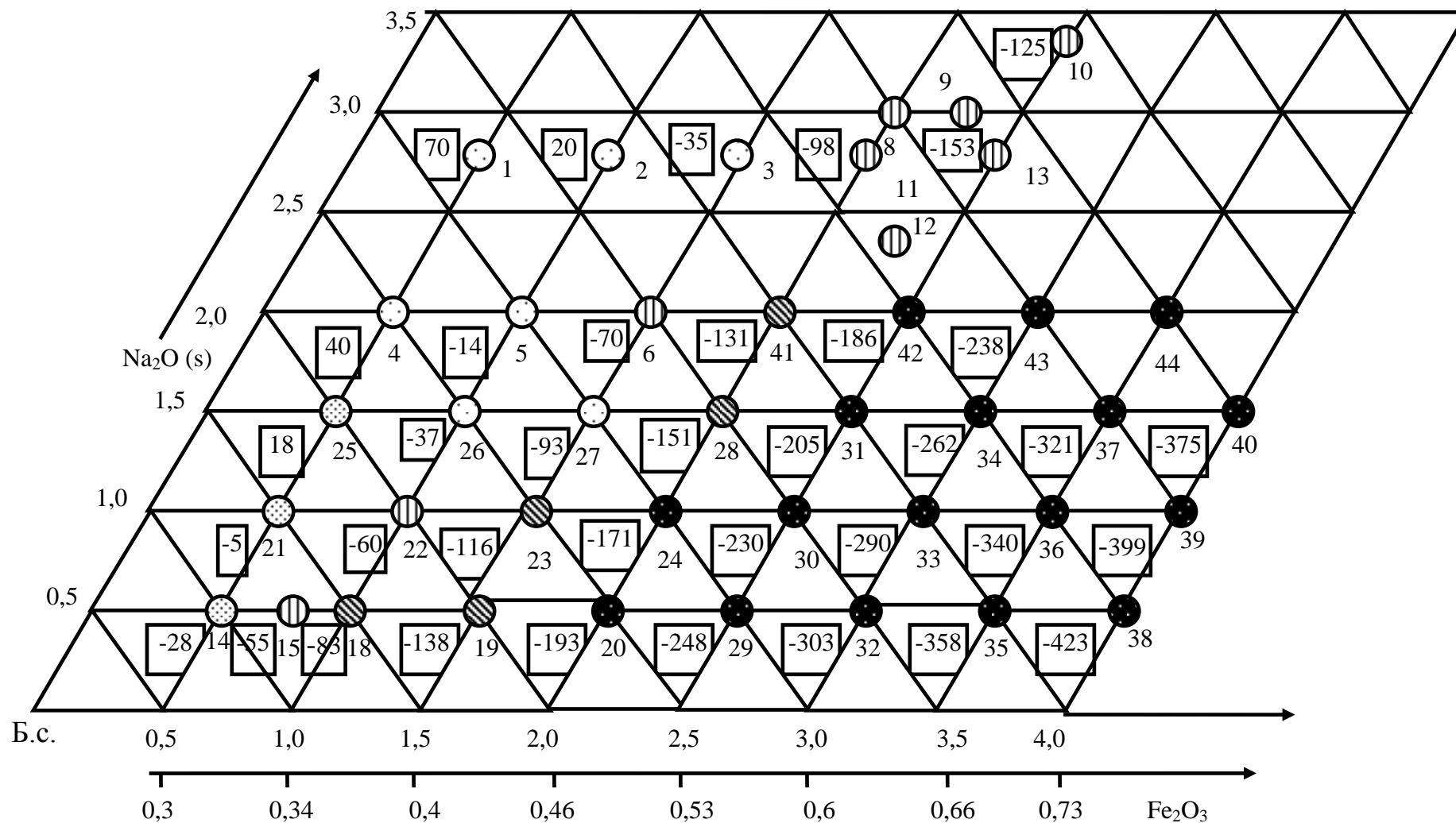


Рис. 2 Дослідні стекла псевдопотрійної системи Б.с. – (Mn₂O₃, Fe₂O₃) – Na₂O(s): склад, кольор та ОВП шихти

○ - рожевий; ● (stippled) - пурпурово-фіолетовий; ○ (vertical lines) - зелений; ○ (diagonal lines) - коричневий; ● (solid) - чорний

□ - значення ОВП шихти

Б.с.– базове скло, яке за хімічним складом та властивостями відповідає промисловим стек лам, що використовуються в виробництві склотари та склопрокату; $\text{Na}_2\text{O}(s)$ – частка оксиду натрію, який вводився сульфатом; Mn_2O_3 , Fe_2O_3 – оксиди марганцю і заліза, що вводилися досліджуваними марганець- та залізовміщуючими техногенними матеріалами, яким було присвоєно найменування 1кф (Mn_2O_3 , Fe_2O_3) і 2кл (Fe_2O_3).

Встановлено, що при різному концентраційному співвідношенні Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , які вводили випробовуваними відходами 1кф, 2кл, та сульфатної частки ($\text{Na}_2\text{O}(s)$) можливе забезпечення різновиду кольорових характеристик стек: жовтих та синіх відтінків зеленого кольору для стек системи Б.с.– Fe_2O_3 – $\text{Na}_2\text{O}(s)$ і рожевого, пурпурово-фіолетового, зеленого, коричневого, чорного кольорів стек системи Б.с.–(Mn_2O_3 , Fe_2O_3)– $\text{Na}_2\text{O}(s)$. З використанням спектрофотометрії ідентифіковано хромофорні центри, які забезпечують забарвлення стек обох псевдопотрійних систем (рис. 3, 4, 5).

Встановлено, що кольорові властивості стек системи Б.с.– Fe_2O_3 – $\text{Na}_2\text{O}(s)$ визначаються різним співвідношенням $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, зокрема, жовті – перевагою впливу Fe^{3+} , сині - Fe^{2+} , зелений колір - рівноцінною дією Fe^{2+} і Fe^{3+} .

Забарвлення стек у системі Б.с.–(Mn_2O_3 , Fe_2O_3)– $\text{Na}_2\text{O}(s)$ обумовлюється наявністю різних хромофорних центрів: пурпурово-фіолетове і рожеве - Mn^{3+} , зелене - $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, коричневе - сульфодерітним аніоном $[\text{Fe}^{3+}\text{S}_2\text{O}_2^{2-}]$, чорне - FeS і, можливо, MnS .

Механізм утворення вказаних хромофорів у стеклах обох псевдопотрійних систем полягає у тому, що при збільшенні кількості введених нетрадиційних барвників, поряд з побільшенням концентрації полівалентних катіонів, зростає доля вуглецю у шихті, наявність якої обумовлює зміну валентного стану заліза та марганцю та сприяє створенню комплексних сполук, які визначають кінцеве забарвлення дослідних стек. Підвищення вмісту Na_2SO_4 компенсує відновлювальну дію вуглецю, але роль цієї складової не є однозначною. Тому це трактування механізму забарвлення є тільки попереднім.

ЕПР та ІЧ- методами встановлено характер координаційного оточення полівалентних катіонів заліза та марганцю і їх структурна роль у побудові скломатриці стек системи Б.с.–(Mn_2O_3 , Fe_2O_3)– $\text{Na}_2\text{O}(s)$ в залежності від концентрації оксидів заліза, марганцю та складової частки Na_2O , яка вводилася сульфатом. За наведеними спектральними характеристиками дослідних стек з'ясовано, що катіони Mn^{2+} шестикоординовані (сигнал на ЕПР-спектрах з $g \approx 2$ лінії на ІЧ-спектрах при $850\text{-}870\text{ см}^{-1}$) та виконують функції модифікаторів. Іони Fe^{2+} та Fe^{3+} знаходяться як у четверній (ЕПР- сигнали з $g \approx 4,3$), так і у шестерній координації (лінії на ІЧ- спектрах з частотами $960, 520, 430\text{ см}^{-1}$) та є переважно модифікаторами. Через це в разі збільшення концентрацій вказаних катіонів спостерігається посилення деполімерізації кремнекисневої сітки. В разі введення однакової кількості залізо- та марга-

нецьвміщуючого дослідного матеріалу (1кф) та при забезпеченні різного кольору (рис.2) відмічається менший ступінь деполімерізованості матриці коричневого скла у порівнянні з зеленим, що пояснюється участю тетраедрично координованого забарвлюючого центру у побудові сітки скла та, можливо, більш рівномірним розподілом комплексів полівалентних катіонів в структурі цих стекел. Збільшення кількості Na_2SO_4 забезпечує більш високий ступінь полімеризації скло-утворюючих ланцюжків тільки при вмісті $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ до 0,8 мас.%. При більшій концентрації цих оксидів таке явище не спостерігається, що можна пояснити більш впливовою деполімерізуючою дією катіонів марганцю та заліза. Було доведено, що кристалізаційні процеси у стеклах обох псевдопотрійних систем з вмістом Fe_2O_3 до 3 мас.% та Mn_2O_3 , Fe_2O_3 до 4,73 мас.% не відбуваються, незважаючи на деполімерізуючу дію катіонів марганцю та заліза. Це може бути пояснено тим, що до вказаних меж концентрацій катіонів змінної валентності у матриці експериментальних стекел не відбувається утворення асоційованих угруповань, розміри яких були б достатніми для ініціювання вказаних процесів.

Щодо повної характеристики процесів, які визначають механізм формування кольорових характеристик у псевдопотрійних системах, тих досліджень, що були проведені, недостатньо. У зв'язку з можливістю значного зміщення окисно-відновного співвідношення компонентів у шихті при зміні кількості введених залізо- і марганецьвміщуючих техногенних матеріалів 1кф, 2кл і частки Na_2SO_4 є доцільним проведення досліджень у напрямку встановлення впливу редокс - умов на синтез дослідних стекел і виявлення процесів, які визначають формування їх кольорових характеристик. Для цього у **п'ятому розділі** були проведені розрахунки значень окислювально-відновлювального потенціалу (ОВП) шихт стекел обох псевдопотрійних систем (рис.1, 2). На підставі цього було з'ясовано хімізм та причини протікання хімічних реакцій, завдяки чому були доповнені відомості щодо механізму утворення різних хромофорних центрів. Визначені межі значень ОВП, які характеризують кольорові області дослідних систем. Доведено, що протікання реакцій в дослідних стеклах здійснюється при температурі і в процесі варки, та доведено, що при охолодженні, швидкість якого відповідає тій, що має місце у реальному виробництві, зміни кольорових характеристик не відбуватиметься. Встановлено результуючий вплив різного $p\text{O}_2$ у північній атмосфері на формування кольорових характеристик експериментальних стекел дослідних систем (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Кольорові характеристики залізозвміщуючих дослідних стекел

№ скла	Вміст, мас. %		ОВП	Кольор скла при $p\text{O}_2$ у півночному середовищі, кПа		
	Fe_2O_3	$\text{Na}_2\text{O}(s)$		20	8	4
4'	2,5	2,5	42	Зелено-жовтий	Зелений	Зелений
14'	2,5	1,5	4	Зелений	Синьо-зелений	Синій
9'	2,5	0,5	-59	Синьо-зелений	Синій	Синій

На підставі проведених досліджень було встановлено можливість забезпечення широкої кольорової гама скловиробів при використанні нетрадиційних барвників 1кф і 2кл в разі застосування електричної варки в виробництві склопрокату та тари, при якій p_{O_2} у пічному середовищі може бути подібним до атмосфери лабораторної силітової печі і матиме значення близьке до 20 кПа. Поряд з цим було встановлено перспективність використання дослідних

Таблиця 2

Кольорові характеристики марганець- та залізовміщуючих дослідних стекл

№ скла	Вміст, мас. %			ОВП	Кольор скла при p_{O_2} у пічному середовищі, кПа		
	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O(s)		20	8	4
1	0,5	0,3	2,75	70	Рожевий	Рожевий	Рожевий
14	0,5	0,3	0,5	-28	Пурпуро-во-фіолетовий	Янтарно-коричневий	Темно-коричневий
15	0,75	0,32	0,5	-55	Жовто-зелений	Темно-коричневий	Чорний
9	2,5	0,66	3,25	-125	Зелений	Коричневий	Темно-коричневий
18	1,0	0,34	0,5	-83	Коричневий	Чорний	Чорний

матеріалів 1кф і 2кл щодо отримання стекл коричневого і чорного кольорів у газоопалювальних печах з середовищем, відповідаючим значенням $p_{O_2} \approx 8$ та 4 кПа, які застосовуються у теперішній час у виробництві листового прокату і склотари. Розроблено склади для отримання стекл вказаного сортаменту, які є забарвленими у коричневий і чорний кольори з урахуванням їх здатності щодо стабільного кольороутворення і задовільного освітлення. Фізико-хімічні (табл.3), технологічні (табл.4) та світлотехнічні характеристики (τ_{\max} при 630-700нм 53%, УФ- світлопрозорість 2-6%) отриманих стекл задовольняють вимогам, а стекл №14, 14^a та 4Г - перевищують за цими показниками стекла, що використовуються у вітчизняній склопромисловості.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості експериментальних стекл

№ скла	Щільність ρ , кг/м ³	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	Термостійкість, °С	Поверхневий натяг σ , н/м	Хімічна стійкість		Модуль пружності, $E \cdot 10^{-3}$, МПа	Модуль зсуву, $G \cdot 10^{-3}$, МПа
					гідроліт. клас	0,01н HCl, мл		
Г	2,489	83	85	0,323	2	0,55	68,2	27,52
4Г	2,493	83	85	0,323	2	0,54	68,2	27,52
14 ^a	2,499	84	86	0,323	2	0,50	68,1	27,51
14	2,514	84	85	0,323	2	0,46	68,1	27,5

18	2, 523	85	83	0, 324	2	0, 53	68	27, 5
----	--------	----	----	--------	---	-------	----	-------

Примітка: Г – промислове коричневе скло

У шостому розділі на підставі результатів дослідно-промислових випробувань з подальшим впровадженням на ВАТ “Гостомільський склозавод” встановлено, що завдяки використанню нетрадиційного барвника 2кл у серійному виробництві коричневої склотари різного призначення є можливим отримання стійко забарвленої, не схильної до повторного пузире -

Таблиця 4

Технологічні властивості експериментальних стекел

№ скла	T _{варки} , °C	T _{каплі} , °C	T _{літ} , °C	T _{в.в.} , °C	T _{н.в.} , °C	T', °C	T'', °C	ТІФ, °C	ІК	ПШСМ, %
Г	1480	1195	710	525	505	470	410	185	25	98, 5
4Г	1480	1185	705	525	505	480	400	180	20	100
14 ^a	1495	1215	700	530	505	465	420	165	5	100
14	1510	1240	690	530	510	460	440	160	0	104,1
18	1460	1190	710	520	500	440	400	190	30	96, 3

Примітка: T_{варки} - температура варки скла ($\eta=10$ Па·с); T_{каплі} - температура початку формування ($\eta=10^3$ Па·с); T_{літ} - точка Літтона ($\eta=10^{6,65}$ Па·с); T_{в.в.} - верхня температура відпалу; T_{н.в.} - нижня температура відпалу; T' - температурний інтервал “варка-виробка”; T'' - температурний інтервал “виробка-деформація”; ТІФ – температурний інтервал формування; ІК – індекс кристалізації; ПШСМ – порівняльна швидкість склоформуєчої машини; утворення скломаси в умовах планових та позапланових регламентованих змінах технологічного процесу її варки, до яких відносяться: використання суміші різно забарвленого скло бою, варіювання співвідношення шихти і бою від 70/30 до 60/40, зміна продуктивності печі в межах проектної, немінучі коливання газового складу її атмосфери. За результатами промислових випробувань на ВАТ “Гостомільський склозавод”, ТОВ “Бучанський склозавод” доведено, що за допомогою дослідного марганецьвміщуючого барвника 1кф можливе отримання стабільно забарвленої, стійкої до спінення коричневої скломаси для тари та склопрокату в окислювальних умовах варки ($\alpha=1,14 - 1,25$), які є сприятливими щодо організації найбільш оптимального спалювання газоподібного палива та його економію до 4,5 % (табл. 5) та подовження строку служби вогнетривкої кладки ванної печі на 5 місяців.

Таблиця 5

Витрати газу по ванній печі

Період	Витрати газу, м ³ / добу	Економія газу, м ³ , %	
До випробувань	38250	-	-
Випробування	36887	1363	4,5

Встановлено, що використання 1кф дозволяє повністю виключити шихтову домішку вугілля для отримання коричневих стекел. Вони при цьому мають необхідний рівень забарвлення при застосуванні суміші різнокольорового склабою з коливаннями складу. Встановлено можливість забарвлення скломаси у газоопалювальних печах барвником 1кф не тільки у коричневий, а також у комплексі з портахромом в оливковий кольор. Склопродукція, яка була виготовлена за допомогою 1кф, за рівнем якісних показників задовольняє вимогам споживачів і ТУУ 00333888.003-98 та 00333888.001-95, ДОСТ13906-78, 10117-80 та 5533-86), та за якістю перевищує продукцію, що виготовлялася раніше зокрема значення опору внут-ряшньому тиску збільшені з 1,6-1,86 до 1,87-2,1 МПа. При використанні 1кф покращилася теплопрозорість скломаси, що сприяло зменшенню на 40-50% кількості непроварених шихт-них часток – каміння на виготовленій склопродукції. Отримано економію у розмірі 19649 грн за рік тільки за рахунок зменшення до 50 % кількості витраченого вугілля при використанні 2кл у виробництві коричневої склотари при умові виготовлення скловиробів з необхідним рівнем експлуатаційно-споживацьких властивостей.

Відпрацьовані технологічні параметри отримання забарвленої скломаси з використанням матеріалів 1кф та 2кл для склопродукції різного призначення, яка виробляється при застосуванні ванних печей з різними конструктивними та технологічними особливостями регулювання.

У **додатках** наведено розрахункова програма для ЕОМ, акти промислових випробувань і впровадження дослідних барвників та результатів досліджень.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено наукові основи синтезу кальційнатрієвосилікатних стекел масового виробництва, забарвлених сполуками заліза та марганцю у процесі варки, які полягають у відтворенні умов формування визначених хромофорних центрів комплексним регулюванням значень окислювально-відновлювальних параметрів системи шихта – склорозплав - пічна атмосфера шляхом варіювання співвідношення сировинних компонентів та парціального тиску кисню у пічному середовищі. Розроблені склади і ресурсо- та енергозберігаюча технологія отримання кольорових тарних і архітектурно-будівельних стекел забарвлених залізо- та марганецьвміщуючими металургійними відходами, в печах з різним способом опалення та атмосферою з рО₂ від 4 до 20 кПа. Використання результатів досліджень у серійному вироб-

ництві забарвлених склотари і склопрокату показало їх переваги, що обумовлюють забезпечення стабільного забарвлення скломаси в коричневий та оливковий кольори в газоопалюваних печах при $\alpha = 1,14 - 1,25$, зниженні її схильності до вторинного пузиротворення та збільшення виходу гідної склопродукції, у порівнянні з технологічними рішеннями, що використовуються традиційно.

2. Встановлено можливість синтезу стекол широкої кольорової гами в псевдопотрійних системах Б.с. – $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O(s)}$ і Б.с. – $(\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{Na}_2\text{O(s)}$ з використанням складу, що застосовується у виробництві склотари в якості базового (Б.с), при різному концентраційному співвідношенні сульфатної складової ($\text{Na}_2\text{O(s)}$) та нетрадиційних барвників – залізо- і марганецьвміщуючих техногенних матеріалів 1кф і 2кл.

3. Ідентифіковано хромофорні центри, що забезпечують забарвлення синтезованих стекол у вказаних псевдопотрійних системах, та з використанням ЕПР і ІЧС визначено їх структурну роль у побудові скломатриці і вплив на кристалізацію в цих стеклах.

4. Вперше встановлено інтегральну залежність кольорових стекол систем $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ від редокс-стану шихти і пічного середовища та визначено межі значень окисно-відновних параметрів в системі

“склорозплав – пічна атмосфера”, які визначають механізм утворення і умови існування хромофорних центрів, що забезпечують стійкі рожеві, пурпурово-фіолетові, зелені, коричневі і чорні кольорові відтінки Са-На-силікатних стекол при використанні обраних техногенних матеріалів, що дозволило доповнити відомості щодо забарвлення стекол сполуками заліза та марганцю.

5. Розроблено методику комплексної всебічної оцінки можливості використання техногенних матеріалів в склоробстві, яка містить визначення їх хімічного, мінерального і фракційного складу, фізико-хімічних властивостей, екологічних характеристик та об'єму накопичення. Її використання дозволило встановити перспективність застосування залізо- та марганецьвміщуючих відходів металургійних виробництв в якості компонентів-барвників шихт кальційнатрієвосилікатних стекол.

6. Розроблено склади та промислову технологію виробництва стійко забарвлених коричневих та оливкових стекол для тарних і склопрокату з фізико-хімічними та технологічними властивостями на рівні світових аналогів, зокрема, термостійкість $85-86^\circ\text{C}$, водостійкість II гідролітичний клас, коефіцієнт світлопрозорення при $630-700 \text{ нм}$ 53% , в УФ-області $2-6\%$, індекс кристалізації $0-20$, низька схильність до вторинного пузиротворення.

7. Проведено багатомасштабні дослідно-промислові випробування і впровадження складів стекол та технології їх отримання з використанням залізо- і марганецьвміщуючих

відходів в серійному виробництві склотари і склопрокату на ВАТ “Гостомільський склозавод”, СП ТОВ “Скло” та ТОВ “Бучанський завод скловиробів”. Отримана склопродукція відповідає вимогам ТУУ 64.00333888.03-98 і 64.00333888.01-95, ДОСТ 13906-78, 10117-80 та 5533-86 і перевершує склотару, що виготовлялася раніше за якістю: значення опору внутрішньому тиску підвищені з 1,6-1,86 до 1,87-2,1 МПа, кількість непроварених часток знижена на 40-50%.

8. Досягнуто суттєве ресурсо- та енергозбереження за рахунок виключення або зменшення до 50% кількості вугілля в складі шихти коричневих стекол та зменшення витрат природного газу на 4,5%, збільшення виходу гідних виробів, подовження строку служби вогнетривів скловарених печей. Економічний ефект тільки за рахунок скорочення кількості вугілля на ВАТ “Гостомільський склозавод” склав 19649 грн. Отримані акти випробування і впровадження підтверджують економічну та технічну ефективність результатів виконаних досліджень і свідчать про перспективність розширення масштабів їх використання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Брагина Л.Л., Пантус Д.Е., Шитц Л.К. Исследования высокотемпературной вязкости щелочносиликатных стекол, содержащих соединения железа и марганца // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ, 2000.-Вып. 105.-С.58-60.

Здобувачем досліджено високотемпературні в'язкісні властивості коричневих і чорних експериментальних стекол.

2. Перспективы использования техногенных, отходов содержащих поливалентные катионы, в силикатных технология / Л.Л. Брагина, Г.К. Воронов, Н.П. Соболев, Д.Е. Пантус // Сборник трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного” Харьков: Каравелла, 2000.- №100. - С.132-138.

Здобувачем визначено технологічні характеристики дослідних кольорових стекол.

3. Пантус Д.Е., Брагина Л.Л., Пантус Н.А. Спектрофотометрические исследования стекол, окрашенных ионами переменной валентности // Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск: УГХТУ.- 2001.-№4.-С.43-45.

Здобувачем ідентифіковано хромофорні центри і встановлено механізм забарвлення синтезованих стекол.

4. Пантус Д.Е. Промышленные испытания техногенного красителя в производстве стеклотары // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. - Харьков: НТУ “ХПИ”. - 2001. - №20. – С. 30-32.

5. Пантус Д.Е. Исследования влияния скорости охлаждения на формирование цвета железомарганецсодержащих стекол // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. - Харьков: НТУ “ХПИ”.- 2002.– Вып. 6. – Том 2.- С. 116-119.

6. Патент 44856 Україна, МКІ^б С 03 С 1/10 Барвник для / Н.О. Пантус, Д.Є. Пантус, М.Й. Мілян (Україна).- № 98126857; Заявлено 24.12.1998; Видано 15.03.2002. Бюл.№3.

7. Деклараційний патент 49183А Україна, МКІ^б С 03 С 1/10 Барвник для скла / Д.Є. Пантус, С.П. Гірник, Н.О. Пантус, М.Й. Мілян (Україна).- №2001053250; Заявлено 15.05.2001; Видано 16.09.2002. Бюл.№9.

8. Брагина Л.Л., Пантус Д.Е. Цветное стекло для тары // Упаковка. - Киев. - 2000. - №5.-С.20-21.

Здобувачем обґрунтовано і експериментально доведено перспективність використання техногенних матеріалів, як барвників для скла, та доцільність застосування чисельних розрахунків редокс-параметрів щодо варки кольорових стекол.

9. Пантус Н.А., Пантус Д.Е. Применение нетрадиционных красителей на основе отходов различных производств для окрашивания стеклянной тары в зеленый цвет // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов”. – Константиновка, 1997. – С. 24.

Здобувачем здійснено аналіз даних щодо використання різних промислових відходів як барвників для скла та синтезовано кольорові стекла.

10. Получение окрашенных стекол с применением техногенных отходов / Л.Л Брагина, Д.Е Пантус., Н.П. Соболев, Н.А. Пантус // Тезисы докладов научно-практической конференции “Потребительская кооперация на пороге III тысячелетия Белгород, 1999. - Ч.1. - С. 162-168.

Здобувачем досліджено фізико-хімічні і кольорові характеристики стекол, забарвлених залізо- та марганецьвміщуючими металургійними відходами.

11. Пантус Д.Е., Брагина Л.Л. Влияние окислительно-восстановительной среды в системе “стеклорасплав - печная атмосфера” на процесс образования хромофорных центров в стекле // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. - Харьков: Каравелла 2001.-С.60-61.

Здобувачем експериментально встановлено вплив значень редокс-параметрів варки на кольороутворення і технологічність скломаси забарвленої техногенними матеріалами.

12. Пантус Д.Е., Брагина Л.Л. ЭПР- исследования железо- и марганецсодержащих кальцийнатрийсиликатных цветных стекол // Сборник тезисов докладов Международной

научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”. -Харьков: Каравелла. - 2002. - С. 53-54.

Здобувачем досліджено структурні особливості кольорових стекол.

АНОТАЦІЇ

Пантус Д.Є. – Забарвлення силікатних стекол залізо- і марганецьвміщуючими відходами металургійних виробництв. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11–технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2004.

Дисертація присвячена розробці наукових основ забарвлення кальційнатрієвосилікатних стекол металургійними залізо-і марганецьвміщуючими відходами і створенню ресурсо- і енергозберігаючої технології виробництва кольорових скловиробів. За комплексною оцінкою з використанням сучасних методів досліджень встановлено перспективність застосування вказаних відходів в якості барвників для скла. Синтезовано дослідні стекла у двох псевдопотрійних системах, що базувалися на складі промислового тарного скла, Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , які вводили дослідними відходами 1кф, 2кл, та Na_2O , - сульфатом. Встановлено хромофори, які забезпечують забарвлення та їх вплив на структуроутворення, кристалізаційні процеси у дослідних стеклах. Вперше встановлені межі значень редокс - параметрів в системі “склорозплав –підна атмосфера” щодо механізму утворення хромофорних центрів. Розроблено склади стекол з урахуванням їх здатності до стабільного кольороутворення, задовільного освітлення та високим рівнем фізико-хімічних і технологічних властивостей, науково обґрунтовані параметри їх варки в промислових ванних печах. Здійснено промислові випробування і впровадження нетрадиційних барвників та результатів досліджень у серійне виробництво скляних тари і прокату.

Ключові слова: силікатні стекла, іони змінної валентності, окисно-відновні умови варки скла, іонні барвники, склопрокат, склотара.

Пантус Д.Е. – Окрашивание силикатных стекол железо- и марганецсодержащими отходами металлургических производств. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”. Харьков, 2004.

Диссертация посвящена разработке научных основ окрашивания кальцийнатрийсиликатных стекол массового производства, в частности тарных и листового проката, железо- и

марганецсодержащими отходами металлургических производств, созданию ресурсо- и энерго-сберегающей технологии производства цветных стекол.

Проведена комплексная оценка указанных техногенных материалов 1кф и 2кл, которая включала анализ химического, фазового, гранулометрического составов, поведения при термическом воздействии, экологических характеристик и установления возможности протекания некоторых окислительно-восстановительных реакций по расчетным значениям энергии Гиббса. На основании этого была установлена возможность использования этих отходов в качестве перспективных нетрадиционных красителей для кальцийнатриевосиликатных стекол массового производства.

Синтезированы стекла широкой цветовой гаммы в псевдотройных системах, базовой основой которых является тарное стекло, переменными: Fe_2O_3 , Mn_2O_3 – вводимые техногенными материалами 1кф и 2кл, а также Na_2O , вводимый сульфат. Идентифицированы хромофорные центры, обеспечивающие окрашивание, установлена их роль в построении стекло матрицы и влияние на кристаллизационные процессы в экспериментальных стеклах. Впервые установлены граничные значения редокс-параметров в системе “стеклорасплав – печная атмосфера”, определяющие механизм образования и условия существования хромофорных центров, обеспечивающих устойчивые розовые, пурпурно-фиолетовые, зеленые, коричневые и черные цветовые оттенки стекол при использовании экспериментальных нетрадиционных красителей. Установлена стадия технологического процесса, на которой происходит формирование цветовых характеристик синтезированных стекол. Оптимизированы составы стекол прокатно-листового и тарного сортаментов с учетом их способности к стабильному цветообразованию и удовлетворительному освещению, которые обладают физико-химическими и технологическими свойствами, отвечающими требованиям, предъявляемым к указанным видам стекол, и научно обоснованы технологические параметры их варки в промышленных ваннах печей.

Проведены опытно-промышленные испытания с последующим внедрением в серийное производство стеклотары и листового проката разработанной ресурсо- и энергосберегающей технологии получения стекол с цветовыми и эксплуатационными характеристиками, которые удовлетворяют требованиям к этим видам стеклопродукции. Доказаны преимущества разработанных технологических решений по сравнению с традиционно применяемыми на предприятиях стекольной отрасли.

Ключевые слова: силикатные стекла, ионы переменной валентности, окислительно-восстановительные условия варки стекла, ионные красители, стеклопрокат, стеклотара.

Pantus D.E. Colouring of silicate glasses by iron and manganese containing wastes of metallurgical industry. - Manuscript.

Thesis for scientific degree of Technical sciences Candidate of the speciality 05.17.11– technology of refractory non-metal materials. - National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute", Kharkov, 2004.

The thesis is devoted to development of Ca-Na silica- glasses colouring scientific bases, in particular tare and sheet roll stock by Fe-and Mn-containing metallurgical wastes and creation of resource- and energysaving production technology of stained glasses. The complex estimation is carried out which powered of advanced researches methods the opportunity of use of this wastes as perspective nonconventional dyes for Ca-Na- silica-glasses was established. Glasses in pseudotriple systems on base packing glass are synthesized the, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 entered by wastes 1кф and 2кЛ, also Na_2O -entered by sulphate. Are identified whis chromophories provides colouring, their role in glass structure and influence on crystallizing and liquation glasses is established. Boundaries of redox-parameters in system "glassmelt-furnace atmosphere", defining mechanism of formation of co-lor skilled glasses. The compositions for glasses sheet and tare sorts optimised in view of their abi-lity to stable colour formation and satisfactory clearing, and also having necessary physico-chemical and processing behaviour, and the technological parameters of their melting in furnaces are scientific justified. Are carried out industrial trials with introduction in serial production of empties and sheet roll stock designed resource and energysaving production technology of obtaining colour glasses.

Key words: silica glasses, variable valency ions, redox conditions of glass melting, ions colorants, sheet glass, glass packing.

Відповідальний за випуск к.т.н. Шабанова Г.М.

Підп. до друку 30.06.2004 р. Формат видання 145x215.
Формат паперу 60x 90/16. Папір Могра. Друк – ризографія.
Обсяг 0,9 авт арк. Наклад 100 прим. Зам. №

Видавничий центр НТУ “ХП”. Свідотство ДК № 116 від 10.07.2000 р.
Друкарня НТУ “ХП”, 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21
