

УДК 666.1.022.8

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКУЮ ОДНОРОДНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

Н.С. Крашенинникова

Томский политехнический университет
E-mail: vver@mail2000.ru

Рассмотрено влияние условий термообработки на структуру и химическую однородность гранул стекольных шихт. Гранулы стекольных шихт в процессе термообработки приобретают зональное строение, которое обуславливает их химическую неоднородность. Негативное влияние неоднородности гранул на процесс варки стекла показано в данной работе.

Наиболее распространенным способом производства стекла у нас в стране является его варка с использованием порошкообразных шихт. Варка стекла из таких шихт осложняется не только агрегацией и пылением мелкодисперсных компонентов, но и высокой летучестью соединений бора, мышьяка, фтора, оксидов щелочных металлов и других легколетучих компонентов шихт. Кроме того, при любом способе транспортировки и хранения порошкообразных шихт наблюдается их расслоение и слеживание, приводящие к нарушению химической однородности шихт и образованию свилей, полосей и других пороков стекла.

Одним из путей повышения эффективности стекольного производства является использование для варки стекла гранулированных стекольных шихт, прошедших предварительную термическую обработку, что позволяет увеличить производительность печи, сократить расход топлива и унос компонентов [1].

Увлажненная стекольная шихта представляет собой трехфазную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Каждая из фаз оказывает существенное влияние на свойства и поведение шихты на всех стадиях ее подготовки и варки. Особый интерес в этом плане представляют шихты, в состав которых входят химически активные по отношению к воде и друг к другу компоненты, такие, как сода, поташ, сульфаты, бораты и др. Увлажнение таких шихт сопровождается сложными физико-химическими процессами, связанными с растворением и кристаллизацией химически активных к воде компонентов, которые изменяют фазовый состав шихт и, как следствие, их деформационные свойства и химическую активность [2].

Практика гранулирования стекольной шихты методом окатывания показала, что гранулы, полученные с использованием в качестве связки воды, имеют низкую механическую прочность и высокое влагосодержание. Значительно улучшить технологические свойства гранул можно введением в технологию операции сушки. В условиях выраженной тенденции к использованию отходящих газов для прогрева гранулированных стекольных шихт особо

важным становится выявление характера зависимости свойств гранулята от условий термообработки.

При термообработке происходит изменение физико-механических характеристик гранул, так как в процессе нагрева и удаления влаги происходит перемещение подвижных фаз, что приводит к их дислокации и перераспределению, следствием чего является изменение структуры и свойств гранул [3].

Специфические особенности стекольных шихт, связанные с наличием в их составе растворимых и кристаллизующихся компонентов, на стадии сушки могут привести не только к изменению структуры и механической прочности гранул, но и к нарушению их химической однородности.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния условий термообработки на структуру и химическую однородность гранул из шихты для производства оптического стекла. Выбор объекта исследования определяется особо жесткими требованиями к качеству шихты для производства такого стекла. Химический состав шихты для производства стекла марки К-100 представлен в таблице. В состав шихты входит 35,22 % растворимых компонентов и 11,35 % компонентов, способных связывать воду в кристаллогидраты различной степени водности.

Сырые гранулы, полученные методом окатывания на тарельчатом грануляторе, имели влажность 15...18 %, прочность 320...360 г/гранулу. Гранулы сушили на воздухе при температуре 18...20 °С; в сушильном шкафу при нагревании от 20 до 120 °С; в муфельной печи при температуре 400 °С.

Структуру сухих гранул изучали, рассматривая поверхность их среза под микроскопом. В поле зрения микроскопа отчетливо видно зональное строение гранул: светлый плотный поверхностный слой и более темная рыхлая центральная часть. У гранул, высушенных на воздухе при 20 °С, толщина поверхностного слоя не превышала 0,1...0,2 мм. Толщина поверхностного слоя у гранул, высушенных при нагреве от 20 до 120 °С в сушильном шкафу, составляла 0,5...1,0 мм. Центральная часть отличалась более рыхлым строением, размер пор достигал 0,3...4,0 мм. При сушке гранул в муфельной печи (400 °С) на

Таблица. Химический состав шихты оптического стекла

Содержание компонентов, в мас. %									
SiO ₂	MgO	ZnO	Ba(NO ₃) ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	CaCO ₃
56,42	1,66	1,66	14,57	0,42	1,66	0,4	11,35	8,9	2,96

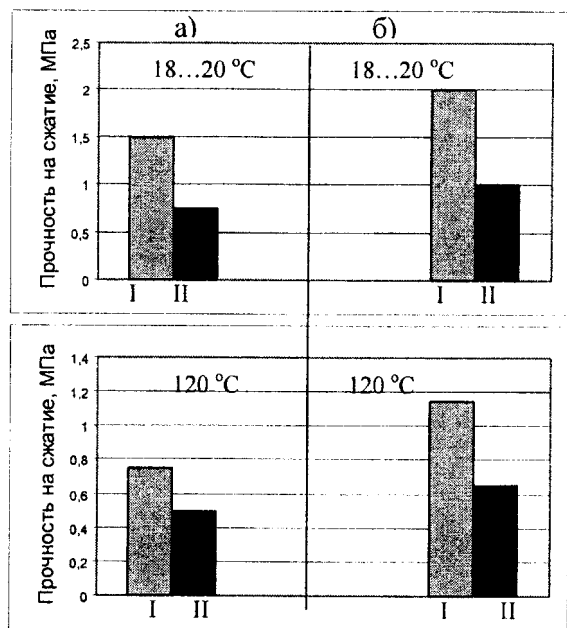


Рис. 1. Прочность гранулы (I) и ее центральной части (II), высушенной при различных условиях. Размер гранулы а) 8...10 мм; б) 10...12 мм

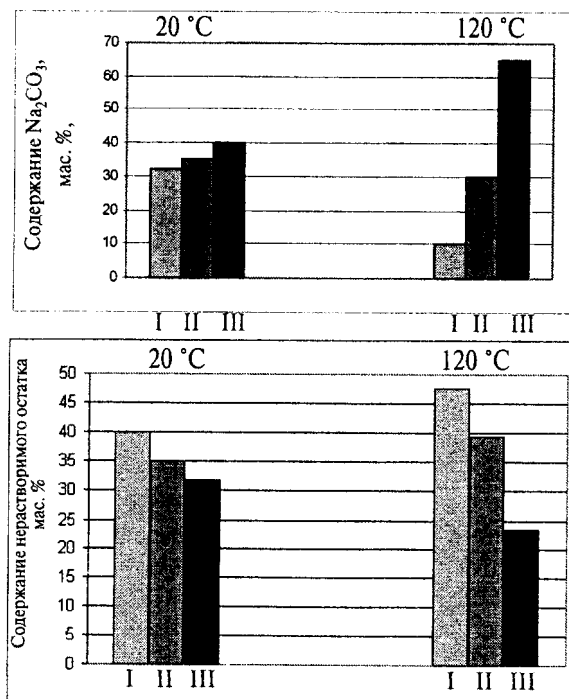


Рис. 2. Гистограмма распределения Na_2CO_3 и нерастворимого остатка в объеме гранул, высушенных в различных условиях. I – центральная часть гранулы; II – промежуточный слой; III – поверхностный слой

их поверхности появляются трещины шириной 0,1...0,2 мм и белый неравномерно распределенный налет. Внутренняя часть гранулы содержит большое количество крупных (2...4 мм) сквозных пор. Очевидно, такое неоднородное строение гранул будет оказывать влияние на их механические характеристики и химическую однородность. Результаты испытаний гранул, высушенных при разных условиях

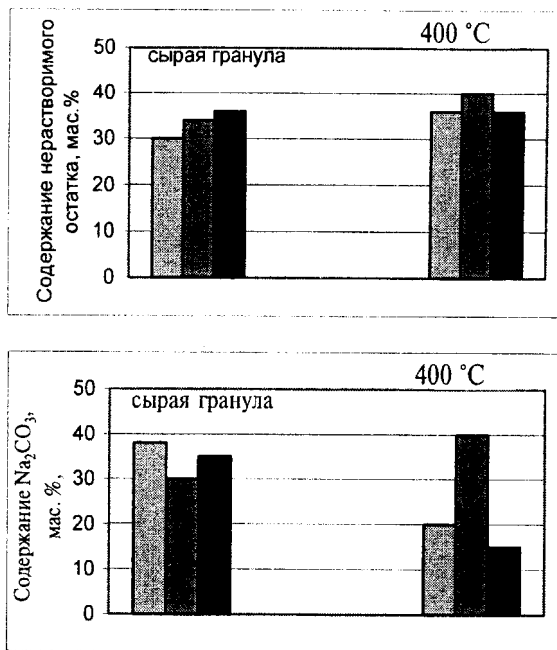


Рис. 3. Гистограмма распределения Na_2CO_3 и нерастворимого остатка в сырой грануле и грануле, высушенной при температуре 400 °C. Гранула: I – центральная часть; II – промежуточный слой; III – поверхностный слой

(рис. 1), показали, что прочность гранул на 40...50 % выше прочности ее ядра. Причем максимальную прочность имели гранулы, высушенные на воздухе при температуре 18...20 °C, что в два раза превышает прочность гранул, высушенных при температуре 120 °C (при одинаковом остаточном влагосодержании 1,0...1,2 %).

Для оценки однородности гранулы проводили химический анализ отдельных ее слоев: поверхностного – толщиной 0,2D; промежуточного – 0,4D и ядра гранулы – 0,4D (D – диаметр гранулы, мм). Результаты химического анализа (рис. 2) показали, что количество нерастворимого остатка понижается от центра гранулы к периферии, причем при сушке на воздухе – на 15 %, а в сушильном шкафу – не более на 50...55 %.

Количество щелочных компонентов возрастает от центральных слоев к поверхности. У гранул, высушенных на воздухе, их содержание в поверхностном слое на 5 % выше, чем в ядре, тогда как после сушки в сушильном шкафу содержание щелочных компонентов в поверхностном слое в 6 раз превышает их содержание в ядре гранулы. Удовлетворительную химическую однородность имели гранулы сырые и высушенные при температуре 400 °C (рис. 3).

Для получения наиболее полного представления об однородности гранул, методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав гранул, их поверхностного слоя и ядра. Установлено, что на рентгенограмме гранулированной стекольной шихты наряду с максимумами отражения, соответствующих SiO_2 (0,245; 0,334; 0,181 нм) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,264; 0,305 нм) присутствуют максимумы отраже-

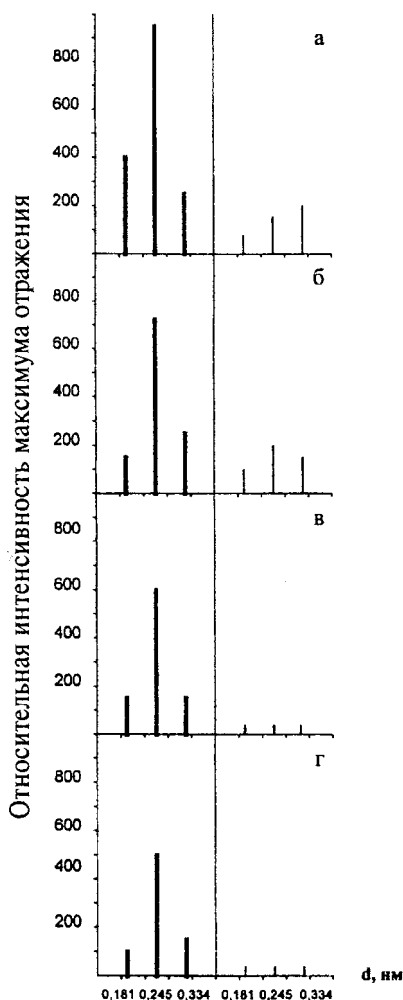
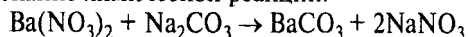


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма максимумов отражения кварца ($d = 0,181; 0,245; 0,334$ нм) в шихте оптического стекла: — при 1050°C ; - - - при 1300°C : а) порошкообразная шихта; б) гранулированная, высушенная при 120°C ; в) $18...20^\circ\text{C}$; г) 400°C

ния, соответствующие BaCO_3 (0,337; 0,368; 0,212 нм) и NaNO_3 (0,303; 0,231; 0,189 нм), что указывает на протекание химической реакции:



Сравнение штрих-рентгенограмм поверхностного слоя и ядра гранулы показало, что интенсивность максимумов отражения кварца, снятых с центральной части, выше, чем на штрих-рентгенограмме поверхностного слоя, а интенсивности максимумов отражения, соответствующие соде, ниже.

Таким образом, в процессе термообработки структура гранул приобретает зональное строение:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Болдырев Р.А., Ушмайкин Э.Г., Желтов В.Г. Эффективность предварительного подогрева стекольной шихты // Стекло и керамика. — 1987. — № 12. — С. 8–9.
- Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах при уплотнении // Стекло и керамика. — 2002. — № 12. — С. 38–42.
- Лыков А.В. Теория сушки. — М.: Энергия, 1968. — 471 с.

плотный поверхностный слой и относительно рыхлая центральная часть. Причиной зонального строения гранул является массоперенос капиллярно-подвижной жидкости, представляющей раствор химически активных к воде и друг к другу компонентов, к поверхности гранул, в зону испарения. Степень неоднородности зависит от режима термообработки. Установлено, что зональное строение гранул обуславливает их химическую неоднородность. Количество нерастворимого остатка понижается от центра гранулы к периферии, а содержание щелочных компонентов — наоборот.

Очевидно, химическая неоднородность гранул окажет негативное влияние на химическую активность шихт на стадии их варки из-за нарушения контакта тугоплавких компонентов шихты с содой и другими легкоплавкими соединениями.

С целью изучения влияния условий термообработки на химическую активность шихт проводили сравнительные лабораторные варки. Максимальная температура варки составляла 1400°C с выдержкой 30 мин. Стекло варили из шихты промышленного состава: порошкообразной и гранулированной высушенной при различных условиях. О скорости процесса стеклообразования судили по интенсивности максимумов отражения, соответствующих кварцу. Результаты рентгенофазового анализа проб стекломассы, отобранных при температуре 1050 и 1300°C , показали, что интенсивность максимумов отражения, соответствующих кварцу, значительно меньше, чем на пробах стекла из порошкообразной шихты (рис. 4). Причем, минимальная интенсивность максимумов отражения кварца наблюдалась в пробах на гранулированной шихте, высушенной при температуре 400°C и на воздухе при $18...20^\circ\text{C}$.

Результаты сравнительных варок показали, что нарушение химической однородности гранул приводит к уменьшению скорости стеклообразования. Поэтому, с целью повышения механической прочности и сохранения химической однородности гранул, выбор условий термообработки следует проводить с учетом химического состава стекольных шихт, и, прежде всего, содержания растворимых компонентов и компонентов, способных связывать воду в кристаллогидраты. Для большинства содосодержащих стекольных шихт, в том числе, и шихты исследуемого состава, рекомендуется использовать смешанный режим сушки, сочетающий низкотемпературную стадию сушки с высокотемпературной стадией.