

На правах рукописи

КРАШЕНИННИКОВА Надежда Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ УПЛОТНЕНИИ
СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2007 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор

Минько Н.И.

Доктор технических наук, профессор

Мелконян Р.Г.

Доктор технических наук, профессор

Дерябин В.А.

Ведущая организация:

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева,*

Защита состоится 22 мая 2007 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из эффективных способов интенсификации процессов стекловарения, снижения удельного расхода энергии и исходного сырья является уплотнение стекольных шихт, как на основе традиционных сырьевых материалов, так и с использованием не кондиционного природного и техногенного сырья. Уплотнение, позволяет значительно сократить пыление, расслоение и слеживание шихты на стадии подготовки и загрузки в печь, сохранив при этом ее высокую удельную поверхность и реакционную способность, улучшить теплофизические свойства и газопроницаемость слоя шихты, сократить расход топлива и выбросы пыли в атмосферу и т.д.

В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт в области уплотнения различных дисперсных систем, в том числе стекольных шихт. Однако в практике отечественного стекольного производства уплотнение, как способ улучшения технологических свойств сырьевых материалов и шихт на их основе, не получило широкого распространения. Результаты научных исследований в данном направлении отражают частные случаи уплотнения различных по составу стекольных шихт. В настоящее время не предложено общих научных представлений о процессах, протекающих при уплотнении стекольных шихт. Отсутствие универсальных теоретически обоснованных критериев оценки формуемости стекольных шихт не позволяет осуществлять выбор способа уплотнения и условий его проведения, что ограничивает возможности активного направленного воздействия на протекание физико-химических процессов с целью получения уплотненных стекольных шихт с заданными технологическими свойствами.

Решение научной проблемы установления общих закономерностей физико-химических процессов, протекающих при уплотнении стекольных шихт различного состава, и разработка универсальных параметров и критериев, позволяющих прогнозировать поведение стекольных шихт при уплотнении и осуществлять выбор способа уплотнения, является актуальным. Особую актуальность приобретают вопросы расширения сырьевой базы стекольного производства за счет использования местного природного сырья и техногенных отходов, качество которых часто не соответствует требованиям отраслевых стандартов. Возможности уплотнения, как способа улучшения технологических свойств дисперсных материалов, в том числе и в стекольном производстве далеко не исчерпаны.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: 1986-1989 гг – региональная программа «Природокомплекс»; госбюджетной НИР по научному направлению Томского политехнического университета «Разработка эффективных технологий и материалов на основе природного сырья и отходов промышленности»; госбюджетной НИР 01200105918 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Объект исследования – стекольные шихты для производства различных видов стекол, а также традиционные и не кондиционные природные и техногенные сырьевые материалы.

Предмет исследования – физико-химические процессы, протекающие в стекольных шихтах при уплотнении, их влияние на выбор способа уплотнения и качество уплотненных шихт.

Цель работы. Определение общих закономерностей физико-химических процессов, протекающих в стекольных шихтах на всех стадиях их подготовки, включая увлажнение, уплотнение и сушку, и установление их влияния на технологические параметры процесса получения уплотненных стекольных шихт и их качество, с целью совершенствования технологии приготовления стекольных шихт.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Обобщение накопленного теоретического и экспериментального материала в области гранулирования дисперсных материалов.

2. Комплексное исследование технологических свойств промышленных стекольных шихт, кварцсодержащего и щелочесодержащего стекольного сырья, а также физико-химических процессов, протекающих в них при увлажнении.

3. Изучение кинетики влагообмена в слое стекольной шихты и особенностей механизма гранулообразования стекольных шихт с учетом характера фазовых превращений, обусловленных процессами растворения, кристаллизации и химического взаимодействия компонентов.

4. Установление основных факторов, влияющих на формуемость стекольных шихт, разработка универсальных критериев оценки формуемости, выбора способа уплотнения шихт и условий его проведения.

5. Исследование влияния процессов тепло и массопереноса на структуру и химическую однородность уплотненных стекольных шихт.

6. Установление технологических особенностей использования не кондиционного природного сырья и техногенных щелочесодержащих отходов в технологии различных видов стекол.

7. Установление влияния уплотнения стекольных шихт на основные стадии процесса стекловарения и качество стекла.

8. Разработка новых и совершенствование существующих технологий уплотнения стекольных шихт для производства различных видов стекол.

Научная новизна.

1. Установлены закономерности и особенности фазовых изменений в увлажненных стекольных шихтах на стадии уплотнения, обусловленные растворением и кристаллизацией щелочесодержащих компонентов (кальцинированная сода, поташ, сульфат натрия). Увлажнение кальцинированной соды сопровождается образованием на поверхности ее зерен плотной оболочки из кристаллов с различным количеством гидратной воды. Увлажнение поташа сопровождается интенсивным растворением с выделением большого количества газовой фазы и сравнительно медленным (в

5-6 раз медленнее соды) развитием кристаллизационных процессов с образованием разрозненных кристаллов. Установлено, что повышение температуры шихты (выше 35 °С), использование для увлажнения растворов карбонатов щелочных металлов, замена кальцинированной соды щелочными компонентами с пониженным содержанием карбоната натрия и других кристаллизующихся веществ, использование модификаторов (в том числе сульфата или гидрокарбоната натрия) для формирования фазы схватывания в виде моногидрата или троны, сдерживает образование многоводных кристаллогидратов, что оказывает положительное влияние на пластические свойства стекольных шихт.

2. Установлена зависимость свободной и связанной в кристаллогидраты воды от количества, химического и фазового состава щелочесодержащих компонентов, влагосодержания и температуры шихты: с увеличением влагосодержания (до 20-22 мас. %) и температуры шихты (до 35-37 °С), а также количества растворимых соединений в составе щелочного компонента количество свободной влаги возрастает. С увеличением количества кристаллизующихся соединений (прежде всего карбоната натрия) в щелочном компоненте и понижением температуры шихты количество свободной влаги уменьшается.

3. Впервые установлено, что применение разработанных универсальных параметров и критериев оценки формуемости стекольных шихт (модуль растворимости, учитывающий индивидуальную растворимость всех щелочесодержащих компонентов; критерий активного влагообмена, представляющий собой отношение времени активного влагопоглощения к условному времени пропитки образца, критерий кристаллизационной активности, в основе которого лежит определение времени твердения увлажненных шихт, удельное электрическое сопротивление), позволяет осуществлять выбор способа уплотнения и условий его проведения. Установлена взаимосвязь предложенных критериев с основными параметрами процесса уплотнения: время уплотнения, влагосодержание шихты, механическая прочность уплотненных шихт. Предложена классификация стекольных шихт по их формуемости (не формующиеся, удовлетворительно формующиеся с активными добавками и пластификаторами, хорошо формующиеся) и кристаллизационной активности (низкий-, средний- и высокий уровень кристаллизационной активности).

4. Впервые установлено, что использование кинетики капиллярной пропитки в слое уплотненной стекольной шихты под действием постоянной равномерно-распределенной нагрузки, в качестве физической модели процесса гранулообразования, и закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы позволяет экспериментально установить и рассчитать изменения во времени объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз, обусловленные физико-химическими процессами, происходящими в стекольных шихтах на отдельных стадиях гранулообразования, а также построить фазовые диаграммы в координатах – объемная концентрация твердой, жидкой и газообразной фаз, время контакта

фаз, отражающие основные закономерности поведения стекольных при гранулировании и позволяющие прогнозировать активное воздействие на характер физико-химических процессов с целью получения продукта с заданными технологическими свойствами.

5. Установлено, что особенностью механизма гранулообразования стекольных шихт является изменение во времени их формовочных свойств, обусловленное растворением и кристаллизацией химически-активных компонентов. Увеличение объема жидкой фазы, в результате растворения и появление коллоидных частиц на первой стадии кристаллизации, способствуют коагуляционному структурообразованию поровой суспензии и эффективному образованию зародышей гранул. Увеличение концентрации поровой суспензии, вызванное развитием кристаллизационных процессов, приводит к снижению ее подвижности и скорости роста гранул. Развитие кристаллизационных и рекристаллизационных процессов в значительной степени стабилизирует структуру гранул на стадии их обкатки и сушки. Сырая гранула имеет коагуляционно-конденсационно-кристаллизационную структуру, прочность которой обеспечивает коагуляционно-молекулярная природа сил сцепления частиц.

6. Установлено, что при сушке гранула, представляющая собой капиллярно-пористое тело, в результате процессов тепло и массопереноса, приобретает зональное строение – плотный поверхностный слой и сравнительно рыхлая центральная часть. Толщина поверхностного слоя, возрастает с увеличением в шихте количества химически-активных по отношению к воде компонентов и температуры сушки и составляет $(0,01-0,2)d$ (d - диаметр гранулы). Зональное строение гранул обуславливает их химическую неоднородность – повышенное содержание щелочных веществ в поверхностном слое и нерастворимого остатка в центральной части гранулы. Установлено два типа термического разрушения гранул при высокотемпературной сушке – поверхностное трещинообразование и полное разрушение гранул в объеме. Установлено, что принудительное охлаждение гранул перед сушкой (для щелочесодержащих шихт) и использование эффективного связующего (раствор поташа, соды или жидкого стекла и др.) для шихт с небольшим (менее 3 %) содержанием кристаллизующихся компонентов повышают термостойкость гранул.

7. Установлено, что предварительная обработка тонкодисперсного природного кварцсодержащего сырья с щелочесодержащими компонентами, в том числе природной кристаллической содой и твердыми щелочесодержащими отходами других производств, позволяет получить сырьевые концентраты в виде гранул (крупки), обеспечивающих химическую однородность шихт при уплотнении и повышенную химическую активность на стадии варки (температура начала реакций силикатообразования для шихт с использованием гранулированных сырьевых концентратов на 20-25 °C ниже, чем для традиционных стекольных шихт), что обусловлено тесным контактом реагирующих компонентов, размером и строением зерен материалов, наличием различного рода дефектов в их структуре. Кроме того, присутствие

в составе щелочных компонентов (сернисто-щелочные отходы производства этилена) таких химически-активных веществ, как гидрооксид, хлорид и сульфид натрия, увеличивает модуль растворимости шихт и их пластичность, снижает на 4-6 % значения рабочей влаги окомкования и на 30-40 % увеличивает механическую прочность гранул.

Практическая ценность работы.

1. Разработаны универсальные критерии, позволяющие прогнозировать поведение стекольных шихт при уплотнении, осуществлять обоснованный выбор способа уплотнения и условий его проведения, и методики их определения.

2. Предложен экспериментально-расчетный метод построения фазовых диаграмм, позволяющих определять изменение объемных концентраций фаз в увлажненных стекольных шихтах и прогнозировать их поведение в процессе гранулирования и сушки.

3. Предложена методика расчета свободной и связанной в кристаллогидраты влаги в увлажненной стекольной шихте, позволяющая выбрать оптимальные условия хранения, увлажнения и приготовления стекольных шихт с учетом условий конкретного производства.

4. Предложена методика определения удельного электрического сопротивления, позволяющая установить один из важнейших технологических параметров процесса гранулирования – значение рабочей влаги окомкования.

5. Разработаны составы и способы получения гранулированных сырьевых концентратов на основе не кондиционного природного сырья, включая метод пластичного формования на разработанном грануляторе роторно-лопастного типа, позволяющие создавать запасы природного сырья большими партиями, обеспечивающими удовлетворительное постоянство химического состава.

6. Разработаны способы получения химически однородной стекольной шихты с частичной или полной заменой традиционных сырьевых материалов гранулированными сырьевыми концентратами.

7. Предложены способы реализации щелочесодержащих промышленных отходов производств этилена и капролактама в технологии электровакуумного и тарного стекол для частичной замены кальцинированной соды.

8. Предложены схемы расположения рабочих зон на тареле гранулятора, позволяющие эффективно организовать процесс гранулообразования стекольных шихт, снизить значение рабочей влаги окомкования, сократить время гранулообразования и увеличить механическую прочность гранул.

Реализация результатов работы.

Разработанные технологии гранулирования содосодержащей и свинецсодержащей стекольных шихт для производства оптического стекла прошли опытно промышленные испытания на Лыткаринском заводе оптического стекла (Московская область).

Разработанная технология гранулирования стекольной шихты для производства сортовой посуды прошла промышленное опробывание и

внедрена на Лучановском стекольном заводе (Томская область) по производству сортовой посуды.

Разработанные технологии гранулирования стекольных шихт для производства молочного, хрустального и бесцветного стекол прошли промышленное опробование в условиях действующего производства на Никольском стекольном заводе (Владимирская область).

Предложен комплекс мероприятий по повышению эффективности работы действующей установки по компактированию стекольной шихты для производства электротехнического стекла на Томском электроламповом заводе (г. Томск).

Разработанная технология гранулирования стекольной шихты для электровакуумного стекла прошла опытно-промышленное опробование в условиях действующего предприятия «ЭКРАН» (г. Новосибирск).

Разработанные составы и технологии получения гранулированных сырьевых концентратов на основе не кондиционного природного сырья (Туганский песок, каолин и природная сода Михайловского месторождения) прошли промышленное опробование на действующих предприятиях МУП «Стеклострой» (Томская область) и ООО «Томское стекло» (Томская область).

Предложены способы реализации содосодержащих отходов производства капролактама ПО АЗОТ (г. Кемерово) и этилена ПО Нефтьоргсинтез (г. Ангарск) для производства электротехнического, листового и тарного стекла, которые прошли опытно-промышленные испытания в условиях действующих производств Томский электроламповый завод (г. Томск), Моряковский стекольный завод тарного стекла (Томская область).

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-практических конференциях регионального, всероссийского и международного уровня: Международная конференция по современным проблемам строительного материаловедения (г. Самара, 1995); Международная конференция по проблемам использования вторичного сырья и производства строительных материалов, (г. Новосибирск, 1996); Международная конференция «Энергосберегающие технологии» (г. Новосибирск, 1997); Международная научно-практическая конференция «Химия – XXI век. Новые технологии, новые продукты» (г. Кемерово, 2000); Международный научный симпозиум им ак. Усова П.Е. «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2000, 2001, 2002); The 4 Korea – Russia Symposium on Science and Technology, at the University of Ulsan (Republic of Korea, 2000); Международная научно-практическая конференция «Наука, технология и производство силикатных материалов» (г. Москва, 2003); Всероссийская научно-техническая конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2004); Всероссийская конференция «Физика твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2005), 1-я международная конференция технологов стеклоизделий всех подотраслей «Стекло Технолог-XXI-1» (г. Белгород, 2006) и др.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 27 работах, рекомендованных ВАК, включая 1 авторское свидетельство и 3 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения и семи глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 265 наименований и приложений. Работа изложена на 335 стр. машинописного текста, включая 85 рисунков, 38 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагается цель работы, ее актуальность, задачи для достижения поставленной цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (*Анализ современного состояния теории и практики уплотнения стекольных шихт*) приведен аналитический обзор литературных данных о состоянии теории и практики, проблемах и задачах в области интенсификации стекольного производства за счет использования процесса уплотнения в качестве эффективного способа улучшения технологических свойств стекольных шихт и отдельных ее компонентов, а также методах оценки формовочных свойств стекольных шихт и современного состояния сырьевой базы стекольного производства. Анализ литературных данных и практики стекольного производства позволил выявить основные проблемы производства стекла, связанные с использованием порошкообразных шихт и местного природного сырья. Несмотря на явные преимущества, уплотнение как способ приготовления стекольных шихт и улучшения технологических свойств не кондиционного сырья, не получило широкого распространения в практике отечественного стекольного производства. Главным образом, из-за отсутствия эффективных технологий и надежного аппаратного оформления, адаптированных к условиям конкретного стекольного производства, а также отсутствия универсальных критериев оценки формовочных свойств шихт и выбора способа их уплотнения. Большой вклад в данную область исследований внесли как зарубежные, так и отечественные ученые: В.М. Витюгин, Н.А. Панкова, Н.И. Минько, Б.К. Демидович, Р.Г. Мелконян, В.Г. Калыгин, К.Н. В.А. Дерябин, И. Ямамото, А.Р. Болдырев и др.

Во второй главе (*Объекты и методы исследования*) представлено описание методической части работы, включающей перечень объектов и физико-химических методов исследования, характеристика основных сырьевых материалов и стекольных шихт промышленного состава, а также процессов, протекающих в них при увлажнении. Стекольные шихты представляют собой многокомпонентные полидисперсные смеси природных (кварцевый песок, доломит, мел, известняк и др.) и синтетических (кальцинированная сода, сульфаты щелочных металлов, оксиды редкоземельных металлов и др.) материалов. Специфической особенностью стекольных шихт является наличие в их составе химически-активных компонентов: растворимых в воде (РК) и способных образовывать

термически неустойчивые кристаллогидраты различной степени водности (КК) (табл. 1). Содержание химически-активных компонентов (сода, поташ, натриевая и калиевая селитра, борная кислота и др.) в стекольных шихтах составляет 2.64-66.5%.

Таблица 1. Содержание растворимых и кристаллизующихся компонентов в стекольных шихтах

Компоненты (масс. %)	Индекс шихты									
	Ш-1	Ш-2	Ш-3	Ш-4	Ш-5	Ш-6	Ш-7	Ш-8	Ш-9	Ш-10
РК	27.37	24.34	24.43	25.94	66.50	35.22	2.64	28.59	21.63	26.35
КК	27.37	24.34	24.43	25.94	15.80	11.35	–	20.00	21.63	25.46

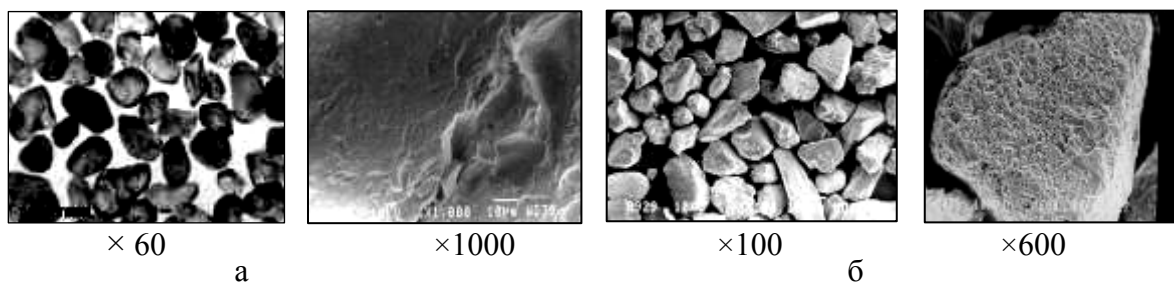
Ш-1 – шихта тарного стекла; Ш-2 – шихта листового стекла; Ш-3 – шихта сортового стекла; Ш-4 – шихта электротехнического стекла; Ш-5 – шихта электровакуумного стекла; Ш-6, Ш-7 – шихта оптического стекла; Ш-8 – шихта хрустального стекла; Ш-9 – шихта молочного стекла; Ш-10 – шихта бесцветного стекла.

По гранулометрическому составу стекольные шихты являются грубодисперсными системами, в которых содержание фракции с размером частиц более 0,25мм составляет более 70 %. Относительно тонкодисперсными являются шихты для производства оптических стекол, состоящих из молотого кварца и синтетических материалов, которые более чем на 85 % представлены частицами размером менее 0,25 мм. Основными стеклообразующими оксидами являются SiO_2 и Na_2O , для введения которых в состав стекла используют различные кремнеземсодержащие (кварцевый песок, кварциты, молотый кварц) и щелочесодержащие (сода, содопоташная смесь, сульфат натрия) материалы. Природа и степень дисперсности этих материалов во многом определяют поведение стекольных шихт при уплотнении. Для изучения свойств сырьевых материалов и шихт на их основе использовали рентгеновскую дифрактографию, оптическую и электронную микроскопию, дифференциально-термический и гравиметрический методы анализа, спектральный и химический и др..

Основным отличием природного не кондиционного сырья и техногенных отходов от традиционных сырьевых материалов является пониженное содержание основного вещества и повышенное содержание примесей, в том числе оксидов железа и титана, которые относятся к вредным примесям, способным вызвать изменение колера стекла (табл. 2). По гранулометрическому составу не кондиционное кварцсодержащее сырье (песок Туганского месторождения) относится к тонкодисперсным материалам, т. к. на 97 % состоит из частиц размером менее 0,25 мм, из них 14 % составляют частицы размером менее 0,16 мм. В отличие от кварцевого песка Ташлинского месторождения, туганский песок в основном представлен зернами остроугольной осколочной формы, с шероховатой поверхностью и большим количеством дефектов в виде раковин и трещин (рис. 1).

Таблица 2. Химический состав кварцсодержащего сырья

Наименование материала	содержание, мас. %								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	п.п.п
туганский песок	98,15	0,09	0,67	0,07	0,02	0,06	–	–	0,94
ташлинский песок	99,10	0,10	0,27	0,07	0,05	–	–	–	0,41

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки песка:
а) – ташлинского; б) – туганского

Щелочесодержащие компоненты различаются по химическому, фазовому и гранулометрическому составам. По химическому составу природная сода и техногенные щелочесодержащие материалы отличаются от синтетической кальцинированной соды пониженным содержанием карбоната натрия (70–96,83 %) и повышенным содержанием примесей – хлорида, сульфата и гидрокарбоната натрия, оксидов кремния и алюминия, которые не являются вредными примесями, так как могут служить дополнительным источником стеклообразующих оксидов (табл. 3). Кроме того, сернисто-щелочные отходы производства этилена содержат органические примеси и сульфид натрия.

Таблица 3. Химический состав щелочесодержащих материалов

Индекс соды	Содержание соединений, мас. %						
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п
Сс-1	99.01	0.02	0.37	–	–	–	0.6
Сп-2	27,49	5,30	2,11	2,4	–	–	–
Сп-3	70.00	17.90	0.42	4.71	0.89	0.13	5.95
Сп-4	74.47	18.70	0.44	5.10	0.54	0.11	0.64
Со-5	96.83	0.07	1.25	NaHCO ₃	NaOH	–	–
				0.13	1.68		
Со-6	92.53	0.49	2.8	–	3.47	0.004	0.739

Сс-1 – синтетическая кальцинированная сода; Сп-2 – природная сода-сырец;

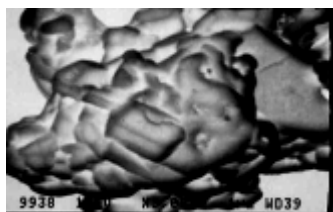
Сп-3 – природная сода высушенная на воздухе при температуре 18-20 °С;

Сп-4 – природная сода высушенная в муфельной печи при температуре 300-350 °С;

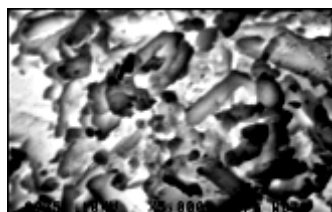
Со-5 – щелочесодержащий отход производства капролактама, высушенный при температуре 110-115 °С; Со-6 – щелочесодержащий отход производства этилена, высушенный при температуре 110-115 °С.

Повышенное содержание в щелочесодержащих материалах красящих примесей, в том числе оксида железа, ограничивает область их применения, так как они способны вызвать нежелательную окраску стекла. Фазовый состав природной соды зависит от условий термообработки соды-сырца и в отличие от соды синтетической характеризуется присутствием троны, гидрокарбоната и сульфата натрия. Различное строение зерен и дисперсность щелочесодержащих материалов во многом определяются их фазовым составом (рис. 2).

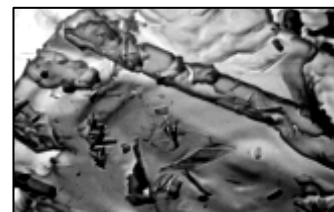
Синтетическая сода (рис. 2, а) представлена рыхлосвязанными конгломератами, состоящими из кристаллов, преимущественно гексагональной и округлой формы с расплывчатыми гранями. Природная кристаллическая сода, в зависимости от способа сушки соды-сырца, представлена: прочносвязанными конгломератами из кристаллов преимущественно таблитчатой формы (сушка при температуре 18-20 °С); отдельными кристаллами палочкообразной и округлой формы (сушка при температуре 350 °С), (рис. 2, б и в).



а)



б)



в)

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки соды(×5000):
а) – синтетической; б) – природной Сп-4; в) – природной Сп-3.

Щелочные материалы имеют различный гранулометрический, химический и фазовый составы, а также различную химическую активность на стадии увлажнения. Сравнительно грубодисперсная (содержание частиц размером более 0,25 мм около 80 %) природная сода Сп-3 характеризуется не высокой химической активностью при увлажнении: температура в слое материала с различной влажностью и концентрация карбоната натрия в растворе, через 5 и 10 минут с момента увлажнения в 1,5-1,6 раза ниже соответствующих показателей у синтетической кальцинированной и природной кристаллической соды Сп-4.

Установленные различия свойств щелочесодержащих сырьевых материалов связаны с условиями их получения и предварительной обработкой, включающей измельчение, сушку и рассев.

Таким образом, присутствие в составе стекольных шихт химически-активных компонентов различной природы и степени дисперсности, главным образом, будут определять характер физико-химических процессов, протекающих в стекольных шихтах на всех стадиях процесса их приготовления, включая увлажнение, уплотнение и сушку.

Приводится краткое описание разработанных методик, позволяющих: рассчитывать соотношение свободной и химически связанной влаги в

увлажненных стекольных шихтах; прогнозировать поведение шихт при уплотнении; осуществлять обоснованный выбор способа уплотнения и условий его проведения; определять технологические параметры процесса уплотнения. Данные методы необходимы для достижения поставленной цели и более глубокого понимания процессов, происходящих в шихте на всех стадиях ее приготовления. Подробное описание методов приводится в соответствующих разделах работы.

В третьей главе (Физико-химические процессы в стекольных шихтах при увлажнении) изложены результаты исследований фазовых изменений, вызванных процессами растворения, кристаллизации и химического взаимодействия компонентов, происходящих в стекольных шихтах при увлажнении; результаты изучения структурно-механических свойств и удельного электрического сопротивления увлажненных стекольных шихт, методики определения критерия кристаллизационной активности увлажненных стекольных шихт ($K_{кр}$) и расчета количества свободной ($W_{св}$) и химически связанной влаги ($W_{кр}$). Любой способ подготовки стекольных шихт, включая уплотнение, предполагает их увлажнение. Результаты микроскопического и рентгенофазового анализов продуктов увлажнения стекольных шихт и отдельных щелочных компонентов показали, что увлажнение сопровождается процессами диспергирования, растворения и кристаллизации, приводящими к качественным и количественным фазовым изменениям: растворение уменьшает отношение твердого к жидкому (Т:Ж), в результате перехода в раствор преимущественно тонкодисперсной составляющей химически активных компонентов, и увеличивает количество газовой фазы; кристаллизация увеличивает отношение (Т:Ж) за счет появления большого количества мелких кристаллов с большой удельной поверхностью и их роста. Основным кристаллизующимся веществом является карбонат натрия, растворение и кристаллизация которого сопровождается образованием термически не устойчивых кристаллогидратов различной степени водности. При этом на поверхности не полностью растворившихся зерен карбоната натрия образуется плотная оболочка из кристаллов призматической и таблитчатой формы, лимитирующая дальнейшее их растворение (рис. 3, а).

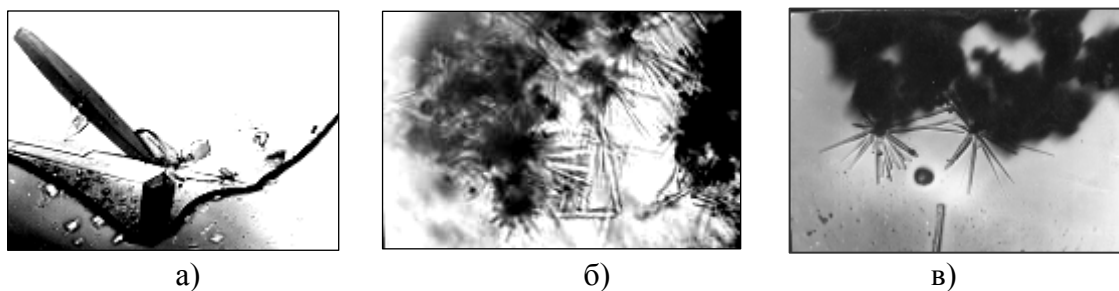


Рис. 3. Микроснимки соды и шихты при увлажнении ($\times 60$): а) сода водой; б) шихта водой; в) сода раствором поташа

Увлажнение соды раствором поташа или увеличение температуры воды выше 35°C сопровождается образованием маловодных кристаллогидратов,

преимущественно моногидрата (кристаллы игольчатой формы, рис. 3, б, в). Увлажнение других щелочных компонентов, в том числе поташа, сопровождается образованием разрозненных кристаллов призматической и таблитчатой формы, степень водности которых зависит от температуры и количества влаги. Результаты РФА (рис.4) показали изменение во времени фазового состава синтетической и природной соды при увлажнении. Снижение интенсивностей рефлексов, соответствующих карбонату и моногидрату натрия и увеличение рефлексов натрона наблюдается во всех пробах. Через две минуты с момента увлажнения интенсивность рефлексов, соответствующих натрону, в синтетической соде уменьшается. Менее активно протекают процессы растворения и кристаллизации в природной кристаллической соде Сп-3, что связано с присутствием в ней троны и натрона. С увеличением содержания троны, количество натрона уменьшается, максимальному содержанию троны соответствует минимальное количество натрона (рис. 4, б).

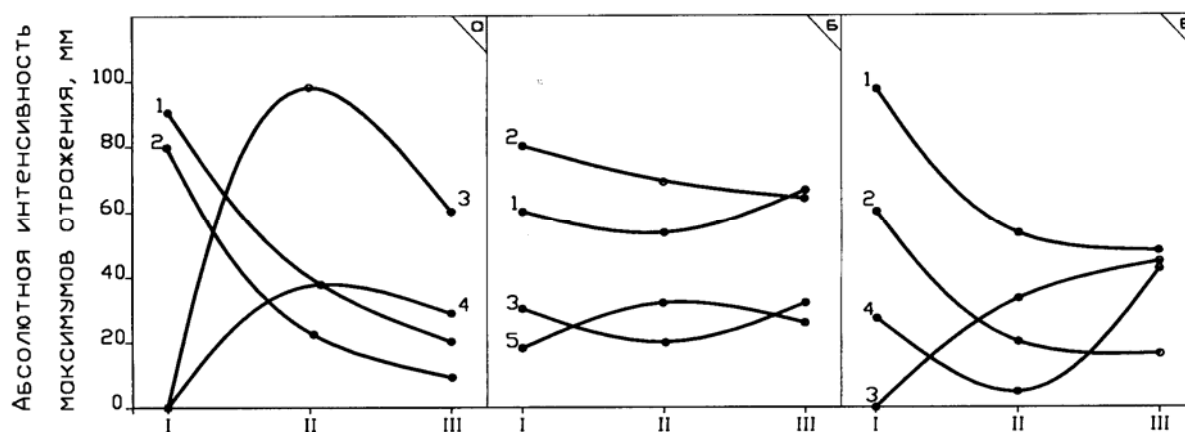
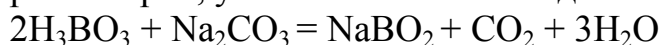


Рис. 4. Интенсивность рентгеновских максимумов отражения кристаллогидратов при увлажнении различных видов соды: а – сода синтетическая; б – сода Сп-1; в – сода Сп-2; I – сода в воздушно-сухом состоянии; II – сода через две минуты после увлажнения; III – сода через 15 минут после увлажнения;
1 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $d=2,37$; 2 - Na_2CO_3 , $d=2,60$; 3 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $d=2,05$;
4 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $d=2,35$; 5 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d=1,65$.

Увлажнение стекольных шихт может сопровождаться не только процессами растворения и кристаллизации химически-активных компонентов, но и химическим взаимодействием их друг с другом, ярким примером тому является борсодержащая шихта (Ш-5) для производства электровакуумного стекла. Результаты термодинамического расчета вероятности протекания реакции химического взаимодействия в этой шихте показали, что в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl}$ в интервале температур 20-60°C единственной возможной реакцией является химическое взаимодействие между кальцинированной содой и борной кислотой с образованием метабората натрия, углекислого газа и воды:



Увлажнение этой шихты сопровождается образованием термически не устойчивых кристаллогидратов, которые разлагаются при повышении температуры: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ при $t=35^\circ\text{C}$; $\text{NaBO}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – при $t=57^\circ\text{C}$. Разложение кристаллогидратов сопровождается выделением свободной воды, которая способствует пластификации шихт. Как показала практика гранулирования дисперсных материалов, в том числе стекольных шихт, для эффективного процесса гранулообразования необходимо, чтобы определенное количество жидкой фазы находилось в свободном капиллярно-подвижном состоянии. Предложена методика расчета количества свободной ($W_{\text{св}}$) и химически связанной влаги ($W_{\text{кг}}$), согласно которой:

$$W_{\text{св}} = W - K_i P_1 P_2 / 100$$

где W – влагосодержание шихты; K_i – коэффициент водности кристаллогидрата; P_1 – содержание в шихте щелочного компонента; P_2 – количество в щелочном компоненте вещества, способного связывать воду в кристаллогидраты.

Количество свободной влаги увеличивается с ростом влагосодержания и температуры шихты и уменьшается с увеличением содержания в шихте веществ, способных связывать воду в кристаллогидраты и понижением температуры.

С позиций физико-химической механики увлажненная стекольная шихта представляет собой высококонцентрированную дисперсную систему из смеси грубых и тонких минеральных частиц, являющихся структурным каркасом, и пластификатора - жидкой дисперсионной среды (поровым раствором).

Поровый раствор и тонкодисперсная составляющая твердой фазы образуют поровую суспензию, пластические свойства которой изменяются в результате процессов растворения и кристаллизации химически-активных компонентов стекольных шихт. Значение оптимальной рабочей влаги окомкования определяли на основе изучения структурно – механических свойств и удельного электрического сопротивления увлажненных стекольных шихт. Установлено влияние влажности, компонентного, гранулометрического составов стекольных шихт и температуры на изменение структурного состояния системы, вызванное физико-химическими процессами, происходящими в ней при увлажнении. Структурное состояние системы достаточно полно можно охарактеризовать величиной пластической прочности массы, величина которой для оптимальных значений рабочей влаги окомкования лежит в интервале $6 \cdot 10 - 10 \cdot 10 \text{ Н/м}^2$ (рис.5). С увеличением содержания в шихте компонентов, способных связывать воду в кристаллогидраты значение рабочей влаги окомкования возрастает, а с увеличением количества хорошо растворимых соединений – уменьшается. Значения оптимальной рабочей влаги окомкования для стекольных шихт находятся в интервале 8 – 28 %. При нагревании шихт до температуры $40-45^\circ\text{C}$ значения оптимальной рабочей влаги окомкования для щелочесодержащих шихт уменьшается в среднем на 2-3 %. С увеличением степени дисперсности компонентов шихт, например, молотого кварца в

составе шихты для производства оптического стекла (Ш-6), значение рабочей влаги окомкования увеличивается (рис.5, кр. 13).

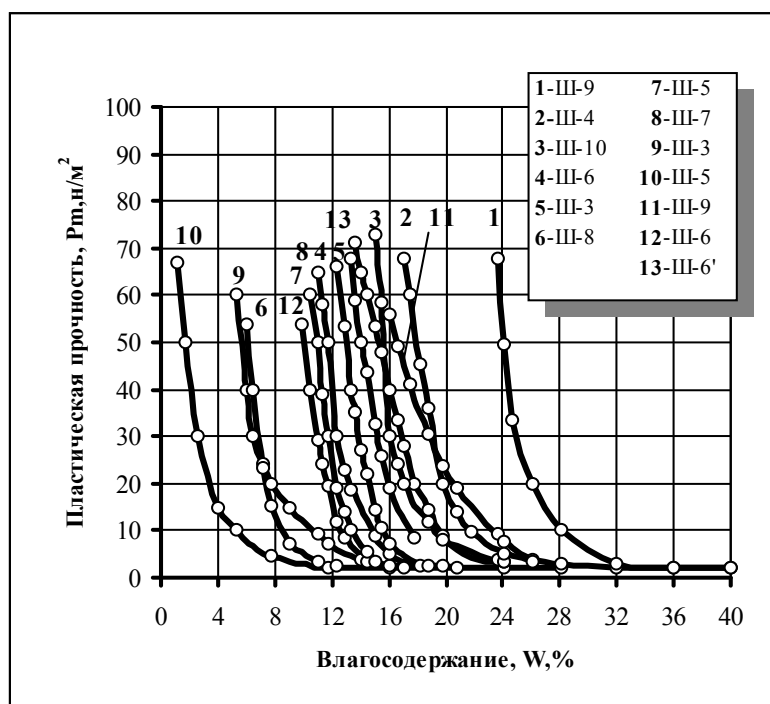


Рис. 5. Зависимость пластической прочности шихт от влагосодержания

В качестве одного из параметров, чувствительных к фазовым изменениям, происходящим в стекльной шихте при увлажнении, предлагается использовать удельное электрическое сопротивление увлажненной шихты. Установлена взаимосвязь данного параметра с природой щелочесодержащего компонента, влагосодержанием стекльных шихт и временем контакта фаз. Зависимость удельного электрического сопротивления от влагосодержания шихты позволяет определить значение рабочей влаги окомкования в точке пересечения касательных, проведенных к двум прямолинейным участкам кривых (рис. 6). Значения рабочей влаги окомкования, полученные расчетным путем, удовлетворительно согласуются с результатами прямых опытов по гранулированию шихт (пунктирные линии).

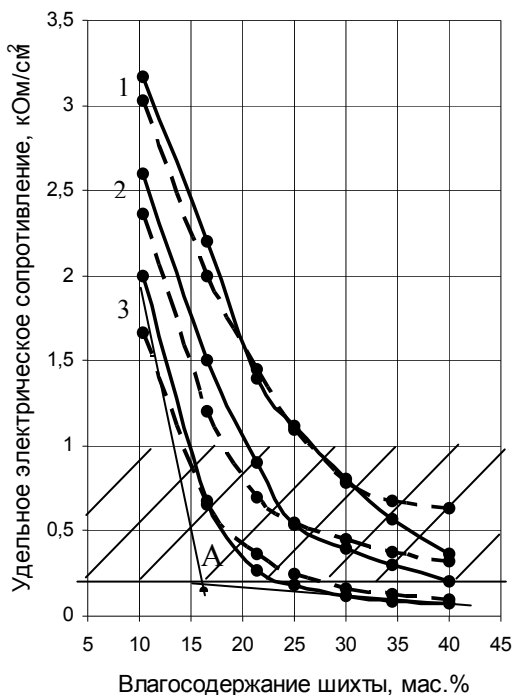


Рис. 6. Зависимость удельного электрического сопротивления от влагосодержания шихты

Предложены параметры и критерии

оценки химической активности шихт на стадии растворения и кристаллизации. Модуль растворимости, учитывает индивидуальную растворимость всех веществ, входящих в состав щелочесодержащих компонентов стекольных шихт:

$$M_p = R_i P_i / 100$$

где R_i – растворимость i -го компонента шихты; P_i – содержание i -го компонента в шихте.

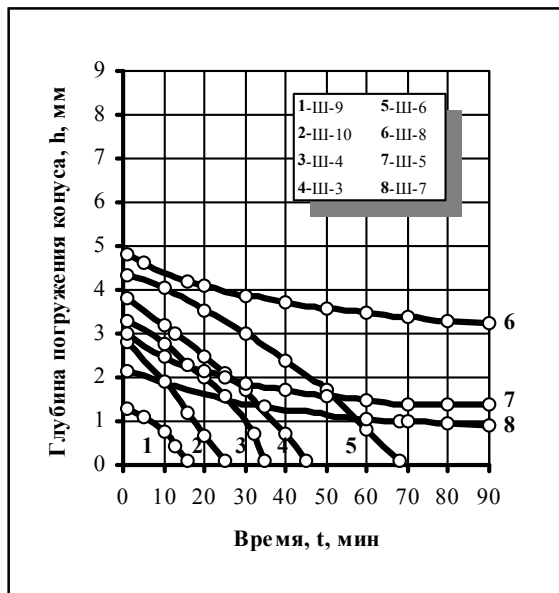


Рис. 7. Зависимость глубины погружения конуса от времени

Критерий кристаллизационной активности, в основе которого лежит определение времени твердения увлажненных стекольных шихт (рис. 7), позволяет классифицировать стекольные шихты по кристаллизационной активности: $K_{кр} = (0-0,2)$ – слабо кристаллизующиеся или не кристаллизующиеся, $K_{кр} = (0,2-0,5)$ – средний уровень кристаллизационной активности, $K_{кр} = (0,5-1,0)$ – высокий уровень кристаллизационной активности.

С увеличением в шихте количества веществ, способных связывать воду в термически неустойчивые кристаллогидраты различной степени водности,

значение $K_{кр}$ увеличивается, а с ростом температуры уменьшается.

Разработанные параметры и критерии позволяют установить влияние химически-активных компонентов, с учетом индивидуальной растворимости и кристаллизационной активности веществ, входящих в их состав, на фазовые изменения, происходящие в увлажненной стекольной шихте и ее пластические свойства при уплотнении, а также установить один из важнейших технологических параметров процесса – рабочую влагу окомкования.

В четвертой главе (Кинетики и механизма капиллярного влагообмена при уплотнении стекольных шихт) приведены результаты изучения влияния фазовых изменений, вызванных растворением, кристаллизацией и химическим взаимодействием компонентов стекольных шихт на кинетику и механизм капиллярного влагообмена. Кинетика пропитки слоя уплотненной стекольной шихты является физической моделью процесса гранулообразования. Кинетические кривые для стекольных шихт имеют экспоненциальный характер (рис. 8, 9). Исключение составляют шихты с минимальным содержанием (менее 3 %) химически-активных компонентов (рис. 9, кр. 6).

Кинетические зависимости имеют три характерных участка пропитки, отличающиеся скоростью влагопоглощения и удельным объемом впитанной влаги. Максимальные значения скорости влагопоглощения и объема

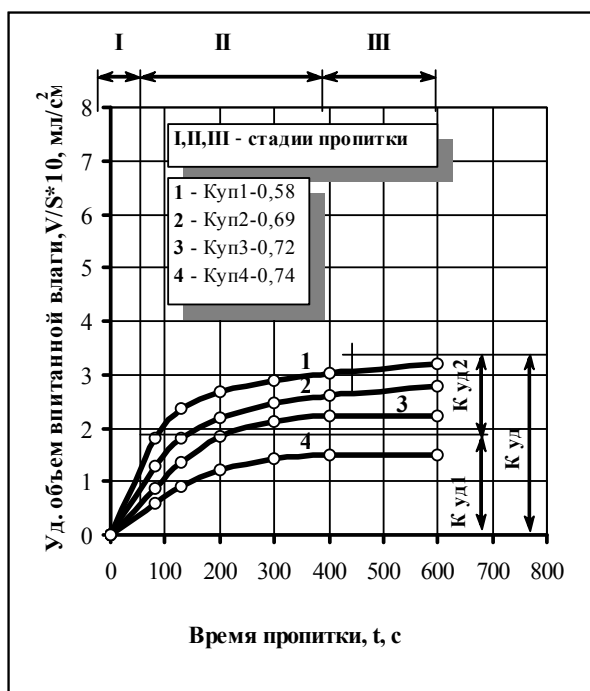


Рис. 8. Зависимость удельного объема впитанной влаги от времени пропитки при разной плотности слоя шихты

впитанной влаги соответствуют первой стадии пропитки, что связано с увеличением пористости, слоя обусловленное растворением химически-активных компонентов. Уменьшение скорости влагопоглощения на второй стадии и достижение ее минимального значения на завершающей стадии пропитки, главным образом, связано с началом и развитием кристаллизационных процессов, а также миграцией с поровым раствором тонкодисперсной составляющей твердой фазы, приводящих к уменьшению пористости слоя шихты. Установлена зависимость характера влагопоглощения от компонентного состава, дисперсности, природы химически активных компонентов шихт, способа уплотнения, давления

прессования и температуры.

Предложено математическое описание процесса влагопоглощения.

$$V_{уд} = K_{уд} (1 - e^{-T/\tau}),$$

где $V_{уд}$ – удельный объем впитанной влаги; $K_{уд}$ – коэффициент пропорциональности, характеризующий общий объем впитанной влаги за время пропитки; τ – время пропитки; T – постоянная времени.

Характер фазовых изменений, происходящих в стекольной шихте вследствие физико-химических процессов растворения и кристаллизации ее химически-активных компонентов, во время пропитки достаточно полно отражает время активного влагообмена, это время, в течение которого пропитка идет со скоростью превышающей ее минимальное значение. Для оценки комкуемости стекольных шихт, выбора способа уплотнения и условий его проведения предложен критерий активного влагообмена ($V_{акт}$), который представляет собой отношение времени активного влагопоглощения ($T_{акт}$) к условному времени пропитки образца ($T_{пр}$) и изменяется от 0 до 1. По

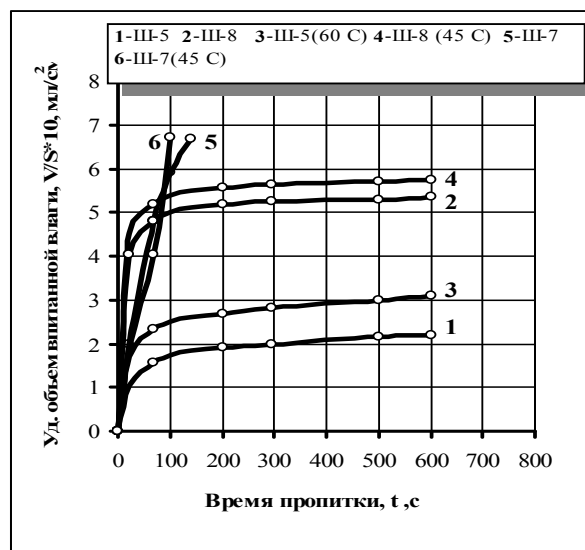


Рис. 9. Зависимость удельного объема впитанной влаги от времени пропитки при различных температурах

склонности к пластичному формированию все стекольные шихты делятся на три группы: $V_{\text{акт}} = (0-0,3)$ – не формируются, $V_{\text{акт}} = (0,3-0,7)$ – удовлетворительно формируются, $V_{\text{акт}} = (0,7-1,0)$ – хорошо формируются. С увеличением температуры и модуля растворимости шихт значение $V_{\text{акт}}$ увеличивается, а с ростом кристаллизационной активности шихт – уменьшается. Установлена зависимость характера влагопоглощения от дисперсности и природы химически активных компонентов, а также природы и дисперсности кварцсодержащих и других не растворимых в воде компонентов шихт, образующих каркас гранулы.

Качественные и количественные фазовые изменения, вызванные процессами растворения и кристаллизации, а также действие внешних сил на стекольную шихту при уплотнении, изменяющее подвижность жидкой фазы, обуславливают специфику изучения кинетики капиллярного влагообмена при гранулировании стекольных шихт. Приведены результаты изучения кинетики влагопоглощения в слое стекольной шихты под действием постоянной равномерно-распределенной нагрузки, которые позволили определить объемные концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз в стекольных шихтах на отдельных стадиях пропитки, соответствующих стадиям гранулообразования.

Расчетная часть основана на фундаментальном законе постоянства объемного фазового состава дисперсной системы:

$$K_{T1} + K_{ж1} + K_{г1} = K_{T2} + K_{ж2} + K_{г2} = K_{Tn} + K_{жn} + K_{гn}$$

где K_T , $K_{ж}$ и K_g – объемные концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз.

Объемная концентрация твердой фазы рассчитывается по следующей формуле:

$$K_T^i = \rho_T^i / \rho_{и}^i,$$

где: ρ_T^i – кажущаяся плотность слоя сухого материала, г/см³;

$\rho_{и}^i$ – истинная плотность материала на i -ой стадии пропитки, г/см³.

Расчет кажущейся плотности осуществляли по формуле:

$$\rho_T^i = \rho_{вл}^i / (1 + W_i)$$

где: $\rho_{вл}^i$ – кажущаяся плотность влажного материала на i -ой стадии пропитки, г/см³;

W_i – абсолютная влажность материала на i -ой стадии пропитки, отн. ед.

Расчет истинной плотности твердой фазы на соответствующей стадии пропитки осуществляется по формуле:

$$\rho_{и}^i = \sum_{j=1}^m V_j \rho_j$$

где: V_j – объемная доля j -ой фазы, отн. ед; ρ_j – плотность j -ой фазы, г/см³;
 m – количество фаз.

Объемная концентрация жидкой фазы рассчитывается по формуле

где: W_i – абсолютная влажность материала на i -ой стадии пропитки, отн. ед.; $\rho_{ж}^i$ – плотность жидкой фазы на i -ой стадии пропитки, г/см³.

$$K_I^i = 1 - K_T^i - K_{\mathcal{K}}^i$$

В пятой главе (*Формуемость и механизм гранулообразования стекольных шихт*) приведены основные факторы, определяющие формуемость стекольных шихт с учетом их специфических особенностей, предложен механизм гранулообразования стекольных шихт и схемы расположения рабочих зон на тарели гранулятора, с целью организации эффективного процесса гранулообразования. Приведены результаты прогнозирования поведения стекольных шихт в процессе уплотнения, с

использованием разработанных параметров и критериев оценки формовочных свойств и выбора способа уплотнения шихт. Установлены особенности механизма гранулообразования стекольных шихт, в которых часть традиционных сырьевых материалов заменена на гранулированный сырьевой концентрат, представляющий собой гранулы (размером менее 1 мм) из двух или трех компонентных смесей традиционных сырьевых материалов и не кондиционного природного или техногенного сырья.

Известно, что формуемость дисперсных материалов зависит от свойств фаз и характера их взаимодействия. При уплотнении стекольных шихт взаимодействие фаз сопровождается физико-химическими процессами, приводящими к качественным и количественным изменениям фаз. Поэтому, к основным свойствам твердой фазы, наряду с компонентным и гранулометрическим составами, относится содержание химически-активных компонентов с учетом индивидуальной растворимости и кристаллизационной активности веществ, входящих в их состав. Основными свойствами газовой и жидкой фаз являются природа и агрегатное состояние, а также степень минерализации и концентрация ионов диссоциированных солей в жидкой фазе. Основными параметрами, влияющими на характер фазовых превращений в стекольных шихтах при взаимодействии фаз, являются время контакта фаз и температура (рис. 11).



Рис. 11. Блок-схема основных характеристик фаз и их взаимодействия

Особенности механизма гранулообразования стекольных шихт, обусловлены, главным образом, поведением в процессе окатывания их активной составляющей - структурированной поровой суспензии, обеспечивающей пластичность шихты и эффективность процесса образования зародышей гранул (рис. 12).

Наиболее благоприятной стадией физико-химических процессов, с точки зрения образования прочных зародышей гранул, является стадия соответствующая началу развития кристаллизационных процессов, которая сопровождается появлением большого количества мелких частиц, в том числе

и коллоидного размера, способствующих коагуляционному структурообразованию поровой суспензии.

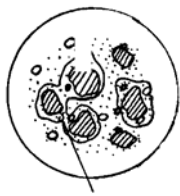
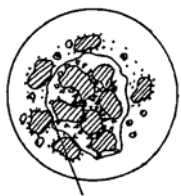
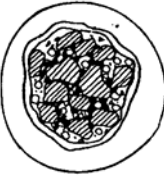
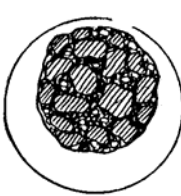
Капиллярно-молекулярная природа сил сцепления частиц				
Адсорбционно-гигроскопическая влага	Пленочная влага, капиллярно-стыковая, адсорбционно-гигроскопическая	Поровый раствор (фуникулярная влага)	Кристаллизационные и коагуляционные контакты	Единичные коагуляционные контакты, кристаллизационные контакты
				
Шихта в воздушно-сухом состоянии	Шихта в начальной стадии увлажнения	Образование зародышей гранул	Рост гранулы	Стабилизация структуры гранулы

Рис. 12. Механизм гранулообразования стекольных шихт

Стадия роста гранул лимитируется скоростью массопереноса и зависит от концентрации поровой суспензии, с увеличением которой уменьшается скорость массопереноса и роста гранул. Стабилизация структуры гранул на стадии обкатки происходит, главным образом, за счет развития кристаллизационных и рекристаллизационных процессов и зависит от кристаллизационной активности шихт и температуры. Сырая гранула имеет коагуляционно-конденсационно-кристаллизационную структуру, прочность которой обеспечивается молекулярно-капиллярным механизмом действия сил.

Особенности механизма гранулообразования стекольных шихт, в которых часть традиционных компонентов заменена гранулированными сырьевыми концентратами, связаны с поведением в объеме шихты гранул сырьевого концентрата, являющимися капиллярно-пористыми телами. Вследствие диффузии жидкой фазы из зоны коагуляционных контактов частиц шихты и гранул сырьевого концентрата, происходит уменьшение толщины жидких прослоек, увеличение прочности коагуляционных контактов и зародышей гранул на начальной стадии гранулообразования. Капиллярно-пористая структура гранул сырьевого концентрата способствует равномерному распределению влаги и сырьевых материалов в объеме уплотненной шихты.

С учетом механизма гранулообразования предложены схемы расположения рабочих зон на тарели гранулятора для эффективной организации процесса гранулирования и увлажнения шихты во время гранулирования.

Приведены результаты прогнозирования поведения стекольных шихт при уплотнении и выбора способа уплотнения и условий его проведения с использованием разработанных критериев и параметров. Например, для шихт со значениями $V_{акт} = (0,7-1,0)$ и $K_{кр} = (0-0,2)$ эффективным способом уплотнения является гранулирование методом окатывания, а введение специальных связующих добавок или операции сушки позволит улучшить технологические свойства гранул. Уплотнение шихт со значениями критериев $V_{акт} = (0,3-0,7)$ и $K_{кр} = (0,2-0,5)$ следует проводить со специальными связующими или пластифицирующими добавками. Эффективным способом уплотнения шихт, для которых значения критерия $V_{акт}$ увеличивается при нагревании более чем на 40-50 %, является термогранулирование. Стекольные шихты, для которых $V_{акт} = (0-0,3)$ и $K_{кр} = (0,5-1,0)$ рекомендуется уплотнять методом непрерывного прессования на валковом прессе.

Взаимосвязь критериев активного влагообмена и кристаллизационной активности с прочностью и влагосодержанием гранул представлена на рис.13.

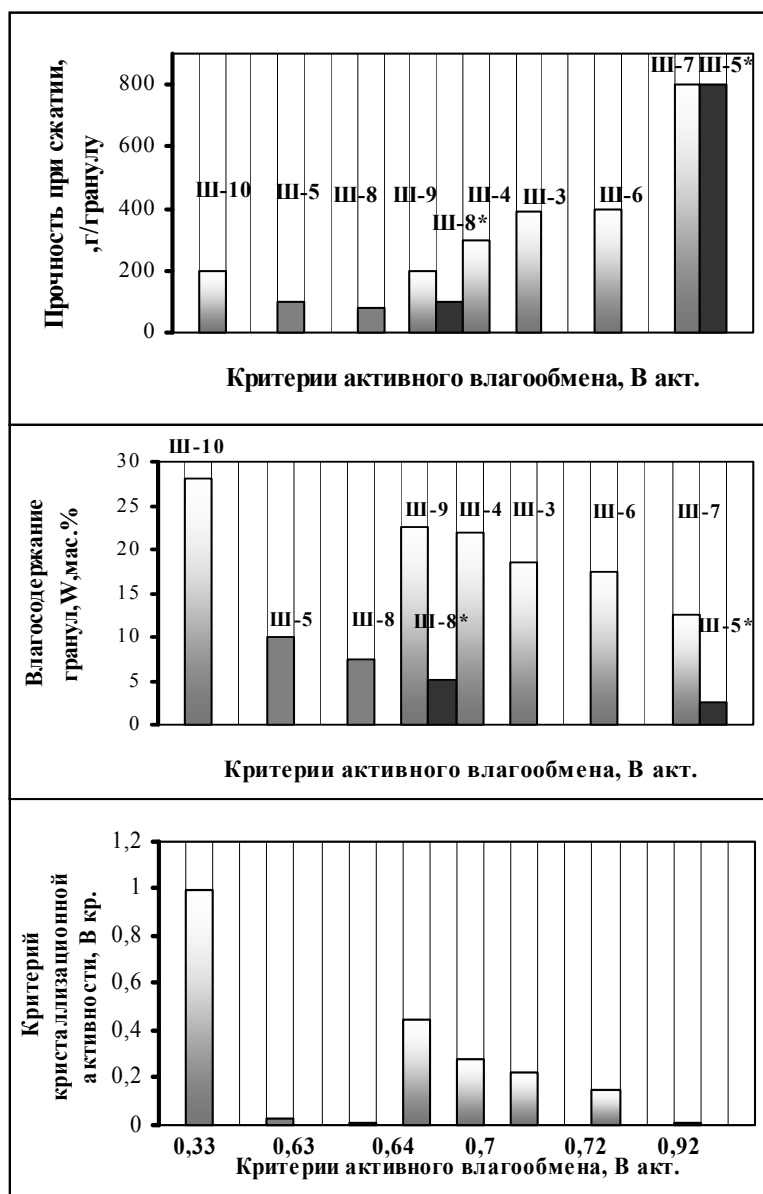


Рис.13. Взаимосвязь влагосодержания и прочности гранул со значениями $V_{акт}$ и $K_{кр}$

Для большинства стекольных шихт с увеличением критерия активного влагообмена увеличивается прочность гранул и уменьшается их влагосодержание, за исключением свинесодержащих шихт для производства оптического и хрустального стекла, для эффективного гранулообразования которых следует использовать специальные активные добавки.

В шестой главе (*Технология уплотнения стекольных шихт*) приведены результаты многочисленных опытов по уплотнению стекольных шихт промышленного состава методом окатывания на грануляторе тарельчатого типа и методом прессования на валковом прессе. Установлены технологические особенности использования не кондиционного природного и техногенного сырья. Приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных варок различных стекол из порошкообразных и уплотненных стекольных шихт. Показана возможность получения уплотненных стекольных шихт с частичной или полной заменой традиционных сырьевых материалов гранулированными сырьевыми концентратами.

Результаты опытов по уплотнению промышленных шихт методом окатывания приведены в табл. 4.

Полученные данные по уплотнению стекольных шихт и сырьевых смесей на основе не кондиционного природного сырья подтвердили возможность использования комплекса разработанных параметров и критериев, в том числе, критериев активного влагообмена и кристаллизационной активности, для выбора способа уплотнения и условий его проведения. Приведены результаты исследования влияния различного рода активных добавок на эффективность процесса гранулообразования и качество гранул. В качестве добавок использовали растворы поливинилового спирта, крахмала, глюкозы, жидкого стекла, сульфитно-спиртовой бурды, азотной кислоты, карбамида, а также гипс, силикагель и бентонит. Как показали результаты опытов, большинство добавок не способствовали эффективному гранулообразованию и существенному улучшению технологических свойств гранул, за исключением раствора жидкого стекла, бентонита.

Основными недостатками гранулированных стекольных шихт являются низкая механическая прочность и сравнительно высокое влагосодержание сырых гранул. Улучшить технологические свойства гранул можно введением в технологию операции сушки. Выбор режима сушки осуществлялся с учетом критериев активного влагообмена и кристаллизационной активности. Установлено, что сравнительно однородная структура сырых гранул в процессе сушки в результате тепло массообменных процессов изменяется.

Гранула приобретает зональное строение: плотный поверхностный слой и сравнительно рыхлая центральная часть. Степень неоднородности гранул зависит от количества химически-активных компонентов в шихте и температуры сушки. Установлено, что сравнительно однородная структура сырых гранул в процессе сушки в результате тепло массообменных процессов изменяется. Гранула приобретает зональное строение: плотный поверхностный слой и сравнительно рыхлая центральная часть. Степень

неоднородности гранул зависит от количества химически-активных компонентов в шихте и температуры сушки. Зональное строение гранул обуславливает их химическую неоднородность: количество нерастворимого остатка уменьшается от центра гранулы к периферии; содержание щелочных компонентов возрастает от центра к поверхности гранул (рис. 14).

Таблица 4. Характеристика процесса гранулирования стекольных шихт

Условия гранулирования	Индекс шихты	Выход гранул размером 5-10 мм, %	Влажность сырых гранул, %	Прочность гранул, г/гранулу			Плотность гранул, г/см ³	Время гранулирования, мин
				Сырых	Через 5 минут			
					На воздухе	Обдув холодным воздухом		
Гранулирование при температуре 18-20 °С	Ш-6''	65-70	15.8	320-360	380-450	-	2.01	10-12
	Ш-4	55-60	18.3	300-310	360-400	650-720	1.70	15-20
	Ш-6	45-50	16.2	310-320	320-330	-	1.92	15-17
	Ш-3	65-70	17.9	350-400	400-450	780-840	1.9	10-15
	Ш-10	60-65	18.6	300-350	370-450	-	1.88	15-18
	Ш-9	20-25	28.5	150-200	250-270	-	1.32	20-25
Термогранулирование (45-50 °С)	Ш-6''	70-75	10.6	250-270	-	910-950	2.21	7-10
	Ш-4	65-70	15.5	180-200	-	980-1000	1.97	10-12
	Ш-6	50-55	14.2	180-200	-	890-1000	1.97	13-15
	Ш-3	75-80	12.8	200-250	-	900-1000	2.0	7-10
	Ш-10	65-70	17.6	280-290	-	850-900	1.98	10-15
	Ш-9	60-65	21.2	140-180	-	980-1100	2.01	15-18

Обнаружено два вида термического разрушения гранул в условиях высокотемпературной сушки: поверхностное трещинообразование и «шоковое» разрушение гранул. Предложены способы повышения термостойкости гранул: для шихт, в состав которых входит менее 3 % химически активных компонентов ($B_{\text{акт}} = 1$) ($K_{\text{кр}} = (0-0,2)$) – смешанный режим сушки (сочетание низкотемпературного режима на первом этапе сушки с высокотемпературным – на заключительном этапе); для щелочесодержащих шихт ($B_{\text{акт}} = 0,3 - 0,7$) - принудительное охлаждение гранул перед сушкой, эффективное связующее, например, раствор поташа, жидкого стекла, бентонита и др.

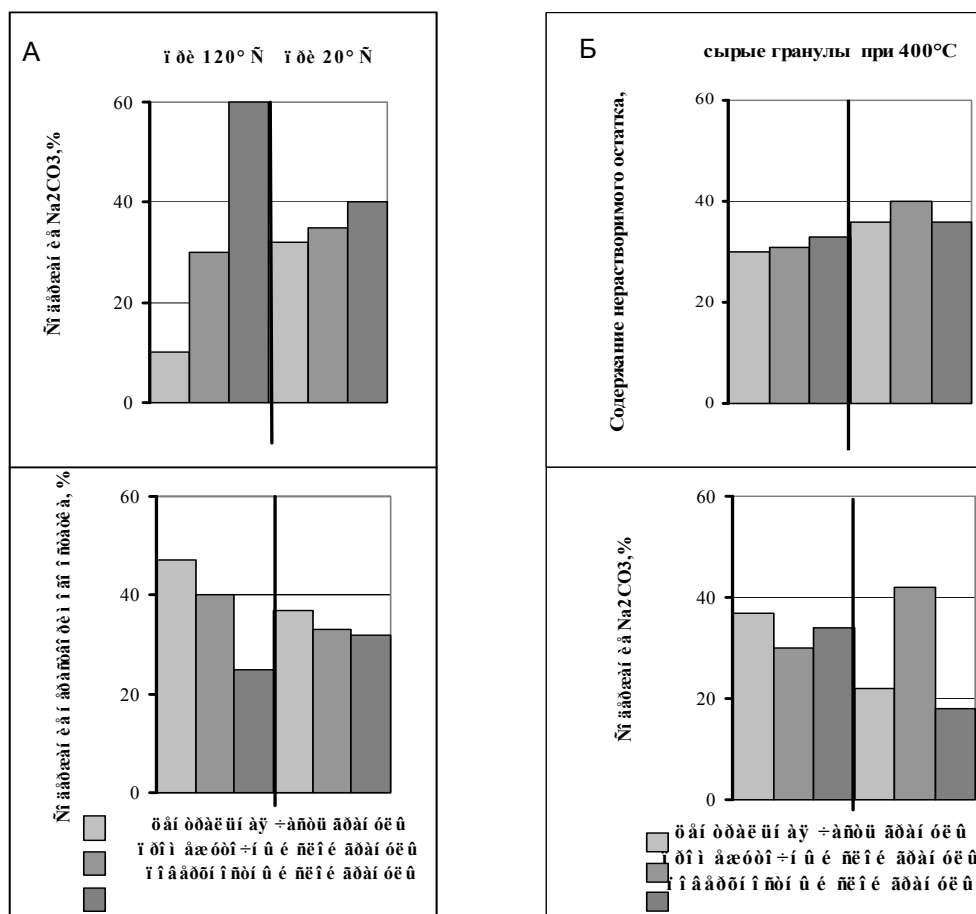


Рис. 14. Гистограмма распределения карбоната натрия и нерастворимого остатка в объеме гранулы: А) высушенной при температуре 20-120 °C; Б) – сырой и высушенной при температуре 400 °C

Результаты лабораторных исследований и анализ работы действующей установки по компактированию стекольной шихты на валковом прессе (Томский электроламповый завод) позволили выявить ряд существенных недостатков в ее работе и выдать практические рекомендации по их устранению, с целью повышения качества компактированной шихты. Показана необходимость снижения давления прессования и скорости вращения валков, с целью создания благоприятных условий для перераспределения жидкой фазы в объеме плитки, образования коагуляционных контактов, обеспечивающих ее начальную прочность. Снижение скорости вращения валков позволяет снизить эффект псевдооживления в зоне загрузки и пыление шихты на всех технологических этапах. Использование для увлажнения стекольной шихты раствора поташа и принудительного охлаждения на выходе из зоны деформации способствует повышению механической прочности и химической однородности гранул.

Приведены результаты исследования возможности использования не кондиционного природного кварцсодержащего (туганский песок и каолин) и щелочесодержащего (природная сода) сырья для частичной или полной замены традиционных сырьевых материалов в технологии различных видов стекол. Выбор способа уплотнения осуществлялся на основе разработанных

параметров и критериев. Эффективным способом уплотнения сырьевого концентрата из смеси туганского каолина и природной соды является метод пластичного формования. Для формования был разработан и изготовлен роторно-лопастной гранулятор. Процесс формования проходит стабильно, выход гранулированного продукта составляет 80-90 % (размер гранул менее 1 мм, прочность при сжатии 8-10 кг/см², количество осыпи не превышает 5-10 %). Эффективным способом уплотнения сырьевых смесей состава: туганский песок, природная сода и каолин, является метод непрерывного прессования на валковом прессе, с последующим измельчением полученных плиток в крупку с размером частиц менее 1мм. Показано, что использование гранулированных сырьевых концентратов для частичной или полной замены традиционных сырьевых материалов, позволяет получить уплотненную химически однородную шихту (отклонения по содержанию карбоната натрия составляют ± 1 %).

Приведены результаты опытов по гранулированию модельных и промышленных стекольных шихт для производства тарного, листового и электротехнического стекла, в составе которых часть кальцинированной соды заменяли твердыми щелочесодержащими отходами производства капролактама или этилена. Установлено, что использование щелочесодержащих отходов повышает модуль растворимости и снижает кристаллизационную активность стекольных шихт, что улучшает пластические свойства стекольных шихт на стадии уплотнения, снижает в среднем на 4-6 % значение рабочей влаги гранулирования и на 30-40 % повышает прочность гранул, за счет появления большого количества мелких частиц моногидрата и увеличения числа контактов.

Термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов образует однородный расплав, называется стекловарением. Продолжительность последовательного превращения шихты в стекломассу зависит от многих факторов, в том числе от способа подготовки стекольных шихт. Приведены результаты изучения влияния уплотнения стекольных шихт на процесс варки и качество стекла. Рассмотрен механизм провара куч гранулированной стекольной шихты промышленного состава для производства сортовой посуды. Из гранулированной шихты в результате расплава постепенно образуются отдельные группы, на поверхности которых значительно больше пустот, чем на поверхности порошкообразной шихты. Крупнопористая структура и лучшие теплофизические свойства гранулированной шихты способствуют ускорению процесса их плавления за счет эффективного использования тепла и фильтрации газовых потоков через слой шихты. Зона пены, в случае варки гранулированной шихты, смещается в среднем на 20 % в сторону более низких температур.

Приведены результаты изучения стадии силикатообразования в интервале температур 20-800 °С на модельных шихтах, представляющих собой трехкомпонентные смеси песка, доломита и щелочного компонента. В качестве щелочного компонента использовали кальцинированную и

кристаллическую природную соду, а также твердые щелочесодержащие отходы (рис. 15, 16).

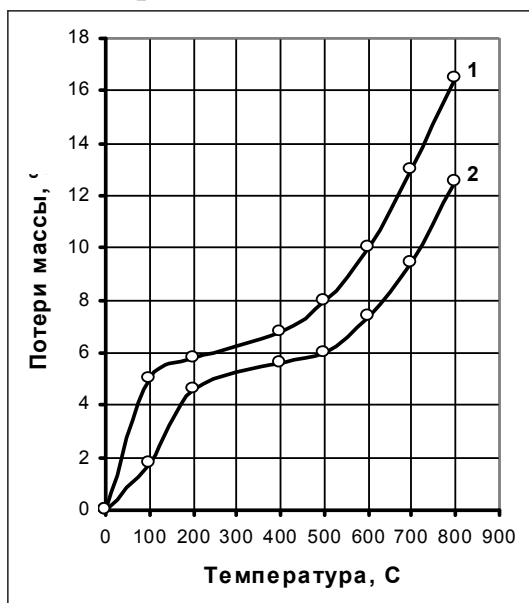


Рис. 15. Зависимость потерь массы от температуры для шихт: 1) гранулированная; 2) порошкообразная

строением и степенью дефектности структуры их зерен, а также присутствием в их составе соединений, обладающих высокой реакционной способностью (гидроксид, хлорид и сульфид натрия).

Показано, что использование уплотненных шихт, а также шихт с заменой традиционного сырья гранулированными сырьевыми концентратами, приводит к увеличению скорости реакций силикатообразования, температуры начала реакций силикатообразования смещаются в область более низких температур на 15-20 °С. По всей вероятности, возросшая химическая активность уплотненных стекольных шихт и шихт с гранулированными сырьевыми концентратами на основе тонкодисперсного кварцсодержащего и щелочесодержащего природного сырья обусловлена тесным контактом реагирующих компонентов,

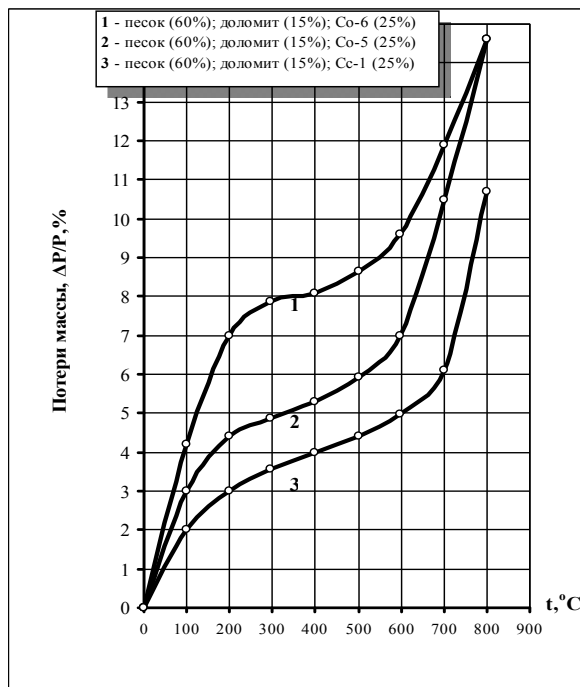
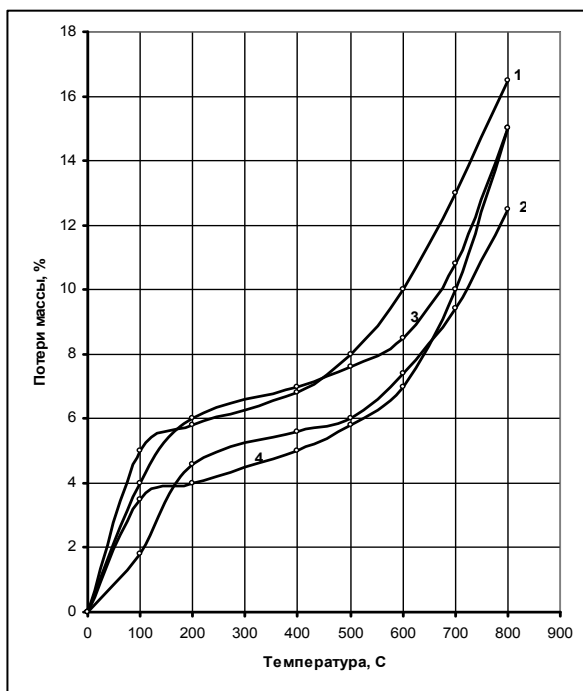


Рис. 16. Зависимость потерь массы от температуры для модельных шихт: 1) с природными не кондиционными материалами; 2) с щелочными отходами.

Приведены результаты лабораторных варок порошкообразных и уплотненных стекольных шихт промышленного состава для производства тарного, листового и электротехнического стекла, в которых в качестве щелочного компонента использовали кальцинированную соду и щелочесодержащие отходы производства капролактама и этилена. Для варки полубелого и зеленого тарного стекла использовали шихты промышленного состава с частичной заменой традиционных сырьевых материалов гранулированными сырьевыми концентратами на основе туганского песка, каолина и природной соды.

Варку проводили в электрических печах, в корундовых тиглях, максимальная температура варки составляла 1450 °С. Пробы стекломассы отбирали в течение всего процесса варки через каждые 30 минут. О скорости процесса стеклообразования судили по изменению интенсивности рефлексов, соответствующих кварцу. Многократное наблюдение за процессом варки стекла показали, что существенное отличие в поведении шихт наблюдается уже при температуре 1000 °С. В тиглях с уплотненной шихтой масса оседает, имеет место частичное оплавление шихты, в то время как в тиглях с порошкообразной шихтой оседание шихты незначительное, а оплавление шихты практически отсутствует. При температуре 1100 °С в уплотненных шихтах появляется провар и при 1300 °С наблюдается практически полный провар и частичное осветление стекломассы. В порошкообразной шихте при температуре 1300 °С провар составляет 85-90 %. В целом, результаты лабораторных и опытно-промышленных сравнительных варок стекольных шихт промышленного состава для производства тарного, листового, электротехнического и других видов стекол показали, что в случае использования уплотненных стекольных шихт, а также гранулированных сырьевых концентратов, время варки сокращается в среднем на 15-20 %. Качество стекол удовлетворяет требованиям отраслевых стандартов.

В седьмой главе (Разработка и совершенствование технологий уплотнения стекольных шихт) приведены технологические схемы процессов уплотнения стекольных шихт для производства тарного, листового, электровакуумного, оптического, хрустального, молочного и других видов стекол, предложен комплекс мероприятий для повышения эффективности работы установки по уплотнению стекольных шихт методом непрерывного прессования на валковом прессе, а также технологии получения гранулированных сырьевых концентратов на основе не кондиционного природного сырья. Предложена схема реализации щелочесодержащих промышленных отходов в технологии различных видов стекол. Выбор способа уплотнения и условий его проведения осуществлялся на основе комплекса, разработанных критериев и параметров, включая критерии активного влагообмена и кристаллизационной активности, удельное электрическое сопротивление, модуль растворимости и фазовые диаграммы. Приведены результаты опытно-промышленных испытаний и реализации разработанных технологий.

Основные выводы по работе

1. Стекольные шихты представляют собой грубодисперсные системы из смеси природных и синтетических материалов, специфической особенностью которых является присутствие в их составе наряду с инертными компонентами (песок, доломит, мел, известняк и др.) химически активных по отношению к воде и друг другу компонентов (кальцинированная сода, поташ, селитра, борная кислота и др.). Увлажнение стекольных шихт сопровождается сложными физико-химическими процессами растворения, кристаллизации и химического взаимодействия, протекающими во времени и приводящими к качественным и количественным фазовым изменениям, и как следствие изменению формовочных свойств шихт. С увеличением содержания в стекольной шихте кристаллизующихся веществ (прежде всего карбоната натрия) возрастает количество связанной влаги, а с ростом температуры количество связанной влаги уменьшается. На соотношение форм связи влаги с материалом оказывает влияние химическое взаимодействие компонентов шихты друг с другом, например, борной кислоты и кальцинированной соды в алюмоборсодержащей стекольной шихте.

2. Физической моделью процесса гранулообразования является кинетика пропитки слоя уплотненной стекольной шихты под действием равномерно распределенной нагрузки. Для большинства шихт (исключение составляют шихты с содержанием химически-активных компонентов не более 3 %) кинетические зависимости имеют экспоненциальный характер с тремя явно выраженными участками, отличающимися скоростью влагопоглощения и объемом впитанной влаги. Максимальные значения скорости влагопоглощения и объема впитанной влаги соответствуют первой стадии пропитки, что связано с увеличением пористости слоя в результате процессов растворения. Развитие кристаллизационных и рекристаллизационных процессов сопровождаются уменьшением размера пор и, как следствие, скорости влагопоглощения и объема впитанной влаги.

4. Время активного влагообмена является параметром характеризующим характер фазовых изменений в стекольной шихте, обусловленный физико-химическими процессами растворения и кристаллизации ее химически-активных компонентов. Установлено, что время активного влагообмена уменьшается с увеличением содержания в шихте компонентов, связывающих воду в кристаллогидраты, и увеличивается с ростом температуры. Исключение составляют шихты с минимальным (менее 3 %) содержанием химически активных компонентов, для которых время активного влагообмена равно времени пропитки и практически не зависит от температуры. Особенностью пропитки шихты с содержанием растворимых компонентов более 60 % является образование застойных зон в структуре образца, вызванное интенсивным растворением химически-активных компонентов, приводящему к нарушению сплошности слоя шихты и изменению характера влагопоглощения.

5. Основными факторами, определяющими формуемость стекольных шихт, наряду с компонентным и гранулометрическим составами, является количество химически-активных компонентов с учетом индивидуальной растворимости и кристаллизационной активности веществ, входящих в их состав; время контакта фаз при капиллярном влагообмене и температура. Разработанные универсальные параметры и критерии (модуль растворимости, критерии активного влагообмена и кристаллизационной активности) позволяют классифицировать стекольные шихты по их склонности к окомкованию и кристаллизационной активности, а также прогнозировать поведение стекольных шихт при уплотнении, осуществлять выбор способа уплотнения и условий его проведения.

6. Объемные фазовые характеристики, установленные экспериментально-расчетным методом на основе изучения кинетики капиллярной пропитки в слое уплотненной стекольной шихты и закона постоянства фазового состава, позволяют наглядно представить качественные и количественные фазовые изменения, связанные с физико-химическими процессами, происходящими в стекольной шихте на отдельных стадиях процесса гранулообразования, а также прогнозировать пути воздействия на характер этих процессов, с целью получения продукта с заданными технологическими свойствами.

7. Удельное электрическое сопротивление является параметром довольно четко отражающим фазовые изменения, происходящие в увлажненной стекольной шихте, обусловленные процессами растворения и кристаллизации, значение которого с увеличением влажности и модуля растворимости шихты уменьшается, а с ростом кристаллизационной активности и времени контакта фаз – увеличивается. Зависимость удельного электрического сопротивления от влажности позволяет определить один из важнейших технологических параметров процесса уплотнения – значение рабочей влаги окомкования, которое удовлетворительно согласуется со значением рабочей влаги окомкования, установленным на основе изучения структурно-механических свойств шихт и результатами прямых опытов по уплотнению.

8. Расширены современные представления о механизме гранулообразования стекольных шихт, с учетом их специфических особенностей. Пластичность шихты на стадии образования зародышей гранул во многом зависит от степени структурированности поровой суспензии. Показано, что наиболее благоприятной, с точки зрения образования прочных зародышей гранул, является стадия, соответствующая началу развития кристаллизационных процессов, на которой появляется большое количество мелких частиц, в том числе коллоидного размера, принимающие активное участие в коагуляционном структурообразовании поровой суспензии, обуславливающей пластичность шихт. Рост гранул определяется интенсивностью процессов массопереноса поровой суспензии и зависит от концентрации поровой суспензии, с ростом которой уменьшается скорость массопереноса. Стабилизация структуры гранул на стадии обкатки определяется интенсивностью кристаллизационных процессов. Сырая

гранула имеет коагуляционно-конденсационно-кристаллизационную структуру, прочность которой обеспечивают силы капиллярно-молекулярной природы.

С учетом механизма гранулообразования предложена схема расположения рабочих зон на тарели гранулятора. Показано, что для шихт со значением коэффициента $V_{\text{акт}}$ менее 0,6 и $K_{\text{кр}}$ менее 0,2 зона подачи шихты и воды не должны быть совмещены с зоной образования зародышей гранул.

9. Условия сушки гранул оказывают влияние на структуру, механическую прочность и химическую однородность гранул. Гранула приобретает зональное строение: плотный поверхностный слой и сравнительно рыхлую центральную часть. Установлено, что зональное строение гранул обуславливает ее химическую неоднородность. Содержание нерастворимого остатка уменьшается от центра гранулы к периферии, а содержание щелочных компонентов - наоборот. Прочные со сравнительно однородной структурой получаются гранулы после длительной выдержки при температуре 18-20 °С. В условиях высокотемпературной сушки имеет место два вида термического разрушения гранул, обусловленное развитием влажностных и температурных градиентов: поверхностное необратимое трещинообразование; взрывообразное «шоковое» разрушение.

Для содосодержащих шихт установлено резкое падение прочности гранул в первый период высокотемпературной сушки. Показано, что степень размягчения гранул увеличивается с ростом температуры, а интервал размягчения – с увеличением содержания в шихте компонентов, способных связывать воду в кристаллогидраты. Принудительное охлаждение гранул или использования для увлажнения шихты раствора щелочного компонента, в том числе поташа, для шихт со значениями $V_{\text{акт}}$ менее 0,5 и $V_{\text{кр}}$ более 0,6, повышает термостойкость гранул.

Гранулированные шихты, для которых значения коэффициентов $V_{\text{акт}} = 0,7-1,0$ и $V_{\text{кр}} = 0-0,2$, рекомендуется сушить в смешанном режиме: низкотемпературный режим (не более 60 °С) в начале сушки и высокотемпературный (300-400 °С) - в конце сушки.

10. Использование не кондиционного природного и техногенного сырья в технологии стекла в виде гранулированных сырьевых концентратов, представляющих собой гранулы размером менее 1 мм из двух или трех компонентных смесей тугоплавких (песок, каолин) материалов с содой, в том числе природной и щелочесодержащими отходами производства этилена и капролактама позволяет получить химически однородную шихту на стадии подготовки и повышенную химическую активность на стадии варки. Эффективным способом уплотнения смеси каолина и соды является метод пластичного формования путем продавливания массы через сетку. Для сырьевых смесей, содержащих песок, эффективным является метод прессования. При использовании гранулированных сырьевых концентратов в 6-7 раз сокращается пыление и унос компонентов, увеличивается химическая активность шихт на стадии силикатообразования (температуры начала реакций силикатообразования на 20-25 °С сдвигаются в область более низких

температур, что обусловлено тесным контактом реагирующих компонентов, размером, строением зерен и наличием различного рода дефектов в их структуре.

11. Результаты исследований и опытно-промышленных испытаний позволили усовершенствовать известные и разработать новые технологии приготовления уплотненных стекольных шихт для производства различных видов стекол на основе традиционных сырьевых материалов и с использованием гранулированных сырьевых концентратов из не кондиционного природного сырья и щелочесодержащих промышленных отходов. Разработанные технологии в разное время прошли опытно-промышленные испытания на стекольных заводах Западно-Сибирского региона и Европейской части России, часть из которых реализованы в производство.

Основные результаты диссертационной работы
отражены в следующих публикациях:

1. **Крашенинникова Н.С.** Гранулирование шихты для производства электровакуумного стекла / Н.С. Крашенинникова, В.М. Витюгин, Л.Г. Лотова // Стекло и керамика.- 1981.- N 8. – С. 16-18.

2. А.с. 700469 СССР. МКИ М 03 В 1/00 № 2628815/29-33. Способ приготовления стекольной шихты / В.М. Витюгин, В.А. Трофимов, Л.Г. Лотова, **Н.С. Крашенинникова** // Заявлено 15.06.78. Опубл. 30.11.79, Бюл. № 44.

3. **Крашенинникова Н.С.** Влияние условий сушки на структуру и свойства гранул / Н.С. Крашенинникова, Э.Н. Беломестнова // Деп. в ВИНТИ N 885 ХП-В89. - 1989.

4. **Крашенинникова Н.С.** Критерии оценки формуемости стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, Э.Н. Беломестнова, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 1991. - N 3. – С. 15-17.

5. **Крашенинникова Н.С.** Использование щелочесодержащих отходов производства капролактама в технологии стекла / Н.С. Крашенинникова, В.И. Верещагин, О.В. Казьмина, // Сб. тез. докл. научно-технической конференции. - Новосибирск, 1994.

6. **Крашенинникова Н.С.** Использование щелочесодержащих вторичных продуктов в технологии / Н.С. Крашенинникова, В.И. Верещагин, О.В. Казьмина, П.А. Санников // Стекло и керамика. - 1994. - N 5-6. – С. 30-33.

7. **Крашенинникова Н.С.** Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, В.И. Верещагин // Деп. в ВИНТИ N 2287-В94. - 1994.

8. **Крашенинникова Н.С.** Основные факторы, влияющие на коэффициент упаковки стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, В.А. Лотов // Деп. в ВИНТИ N 2286-В94. - 1994.

9. Верещагин В.И. Формирование кристаллогидратов карбоната натрия в увлажненных стекольных шихтах и их влияние на процесс гранулирования /

В.И. Верещагин, **Н.С. Крашенинникова**, О.В. Казьмина, Б.С. Семухин // Техника и технология силикатов. - 1994. - N 3-4. – С. 23-26.

10. **Крашенинникова Н.С.** Развитие представления о механизме гранулообразования стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, Ю.И. Алексеев, Н.В. Вяткина // Деп. в ВИНТИ N 1532 – В 95. - 1995.

11. **Крашенинникова Н.С.** Оценка формовочных свойств стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, В.И. Верещагин // Деп. в ВИНТИ N 1533 - В95. - 1995.

12. **Krashennnikova N.S.** The effect of soda-containing kompronents upon the mechanism of granulator- formation in glass charge / Krashennnikova N.S., Vereschagin V.I, Frolova I.V. // The 4 Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, at the University of Ulsan, Republik of Korea. – 2000. – P. 321-323.

13. **Крашенинникова Н.С.** Использование в производстве стеклотары нетрадиционных видов сырья с учетом их окислительно-восстановительных характеристик / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Материалы 2 всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» - Томск 2002. - Т.1. - С. 171-173.

14. **Крашенинникова Н.С.** Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах при уплотнении / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2002. - № 12. - С. 38-42.

15. **Крашенинникова Н.С.** Использование нетрадиционного сырья в стекольном производстве / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В.Фролова, А.В. Прошкина // Строительство и образование: Труды международной научно-практической конференции. - УГТУ-УПИ Екатеринбург, 2003. - Т.1, вып.6. - С. 207-210.

16. **Крашенинникова Н.С.** Использование нетрадиционного сырья в производстве стеклотары / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Наука, технология и производство силикатных материалов - настоящее и будущее: Материалы межд. Научн.-практич. конф. – М., 2003. - Т.3. - С. 199-202.

17. **Крашенинникова Н.С.** Использование нетрадиционных сырьевых материалов с учетом их окислительно-восстановительных характеристик / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2003. - № 8. - С. 20-22.

18. **Крашенинникова Н.С.** Использование природной соды Михайловского месторождения в производстве строительных стекол / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. - 2003. - № 12. - С. 14-16.

19. **Крашенинникова Н.С.** Особенности механизма гранулообразования стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. - 2003.- Т.306. - № 6. – С. 97-101.

20. **Крашенинникова Н.С.** Влияние условий термообработки на химическую однородность гранулированных стекольных шихт // Известия Томского политехнического университета. - 2003. - Т.306. - № 5. – С.51-53.
21. **Крашенинникова Н.С.** Использование кварцевого песка Туганского месторождения в технологии тарного стекла / Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. - 2004. - Т.307. - № 4. – С.120-122.
22. **Крашенинникова Н.С.** Методика расчета количества свободной и химически связанной воды в увлажненных стекольных шихтах / Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2005. – т. 71, - № 5. - С. 15-17.
23. **Крашенинникова Н.С.** Использование гранулированных сырьевых концентратов в технологии стекла / Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2004. - № 5. - С. 30-32.
24. **Крашенинникова Н.С.** Применение кварцевого концентрата в технологии листового стекла / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. - 2004. - Т. 307. - № 2. – С. 120-122.
25. **Крашенинникова Н.С.** Определение рабочей влаги гранулирования стекольных шихт / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина // Техника и технология силикатов. – 2004. - № 3-4. - С. 7-11.
26. **Крашенинникова Н.С.** Способ подготовки однородной стекольной шихты / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2004. - № 6. - С. 3-4.
27. **Крашенинникова Н.С.** Технологические особенности использования нефелиновой соды в производстве электровакуумного стекла / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. - 2005. - Т. 302. - № 1. – С. 116-119.
28. **Крашенинникова Н.С.** Комплексная переработка и использование низкосортных кварцевых песков в производстве стеклотары и черепицы / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, А.В. Прошкина // Известия Томского политехнического университета. - 2005. - Т. 308. - № 3. – С. 122-125.
29. **Крашенинникова Н.С.** Нетрадиционное сырье для стеклотары / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Стекло мира. – 2005. - № 3. - С. 58-60.
30. Патент на изобретение № 2246453 РФ. Способ подготовки шихты для производства стекла / **Крашенинникова Н.С.**, Казьмина О.В., Фролова И.В. // Заявлено 10.02.2003. Опубл. 20.02.2005. Бюл. № 5.
31. Патент на изобретение № 2244691 РФ. Сырьевой концентрат для производства стекла и способ его получения / **Н.С. Крашенинникова**, И.В. Фролова, В.И. Верещагин. // Заявлено 10.02.2003. Опубл. 20.01.05. Бюл. № 2.
32. **Крашенинникова Н.С.** Изменение фазового состава стекольной шихты при гранулировании // Стекло и керамика. – 2005. - № 8. - С. 6-9.

33. **Крашенинникова Н.С.** Влияние способа подготовки стекольных шихт на процесс варки стекла // Известия Томского политехнического университета. - 2006. - Т. 308. - № 2. – С. 179-182.

34. **Крашенинникова Н.С.** Способ и технология утилизации твердых отходов производства минеральной ваты / Н.С. Крашенинникова, В.А. Лотов, И.Н. Нефедова // Известия Томского политехнического университета. - 2004. - Т. 307. - № 6. – С. 89-92.

35. Патент на изобретение № 2234473 РФ. Шихта для производства минеральной ваты / Н.С. Крашенинникова, И.Н. Нефедова, В.И. Косинцев, Л.Г. Лотова, С.В. Эрдман. // Заявлено 10.02.2003. Опубликовано 20.08.04. Бюл. № 23.

36. **Krasheninnikova N.S.** The method of waste recovery in the process of mineral-cotton production / N.S. Krasheninnikova, V.A. Lotov, V.I. Kosintzev, I.N. Nefedova // The 4 Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, University of Ulsan, Republic of Korea. – 2000. – P. 321-323.

37. **Крашенинникова Н.С.** Технологические особенности использования маршаллита в производстве тарного стекла / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Стекло и керамика. – 2006. - № 2. – С. 11-13.

38. **Крашенинникова Н.С.** Варка шихты на основе природного некондиционного кремнеземсодержащего сырья / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 310.- № 1. – С. 129-133.