

9. Hu H., Zhang J., Guo Sh., Chen G. Extraction of Huadian oil shale with water in sub- and supercritical states // Fuel. – 1999. – V. 78. – № 6. – P. 645–651.
10. Пат. 2001397 РФ. МКИ G01N 30/34, G01J 3/42. Способ раздельного определения содержания никель- и ванадилпорфиринов в нефтях и продуктах их переработки / В.Р Антипенко, Л.И. Земцева, Г.С. Певнева. Заявлено 26.11.1990; Опубл. 15.10.1993, Бюл. № 37–38. – 14 с.
11. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцева. – Л.: Недра, Ленинградское отделение, 1984. – 431 с.
12. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. – Л.: Недра, 1971. – 140 с.
13. Калугина Н.П. Инфракрасная спектроскопия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана). – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.
14. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А., Горская А.И., Шишкова А.П., Парпарова Г.М., Колотова Л.Ф., Мельцанская Т.Н. Основы генетической классификации битумов. – Л.: Гостоптехиздат, 1964. – 267 с.
15. Бенч А.Р., Склярова З.П. Закономерности изменения состава высоковязкой нефти, добываемой с помощью паротеплового воздействия (на примере Усинского месторождения Республики Коми) // Матер. III Междунар. конф. по химии нефти. – Томск: РАСКО, 1997. – Т. 2. – С. 70–72.
16. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., Рокосов Ю.В., Писарева С.И. Характеристика продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. – С. 481–483.
17. Кадыров М.У., Крупин С.В., Барабанов В.П., Сопин В.Ф. Применение альфа-олефинов в качестве растворителя-экстрагента нефтешламов // Химическая промышленность. – 1998. – № 4. – С. 237–240.

УДК 666.1.022.4:66.093.2

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ПРОЦЕСС ВАРКИ СТЕКЛА

Н.С. Крашенинникова

Томский политехнический университет  
E-mail: kazmina@tpu.ru

*Представлены результаты опытно-промышленных испытаний технологии гранулирования стекольной шихты и исследования влияния гранулирования на процесс варки стекла для производства сортовой посуды. Установлены основные технологические параметры гранулирования с учетом условий конкретного производства и положительное влияние гранулирования на процесс варки стекла.*

Термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов образует однородный расплав, называется стекловарением. Сыпучую или уплотненную шихту нагревают в ваннах или других печах, в результате чего она превращается в жидкую стекломассу, претерпевая сложные физико-химические взаимодействия компонентов, происходящие на протяжении значительного температурного интервала [1].

Основными факторами, влияющими на продолжительность процесса варки стекла, являются температура, влажность, химический и зерновой составы сырьевых материалов, однородность шихты и др. Кроме того, интенсифицировать процесс стекловарения можно за счет использования активированной шихты. Существуют различные методы активации шихт: механические, химические, термические, золь-гель технологии. Эффективным способом механической активации является гранулирование, позволяющее повысить производительность стекловаренных печей, уменьшить расход топлива, сократить пыление, слеживаемость шихты и выбросы вредных веществ в атмосферу [2]. Известно, что гранулирование позволяет осуществлять предварительный нагрев шихты перед варкой, что сокращает время ее варки и увеличивает мощность стекловаренных печей. Однако, мнени-

ния специалистов в вопросах, касающихся ускорения процесса варки стекла в случае использования гранулированных шихт различного состава, расходятся. По мнению одних авторов, гранулирование не оказывает существенного влияния на прогрев куч шихты и в целом на процесс варки стекла в промышленной печи [3]. Другие исследователи подтверждают ускорение варки на 25 %, а в ряде случаев на 50 % при использовании гранулированных стекольных шихт, объясняя это, главным образом, увеличением их теплопроводности [4]. Основной причиной существующего разногласия является многообразие стекольных шихт по гранулометрическому и компонентному составам, а также отсутствие учета условий конкретного производства при выборе способа гранулирования и технологических параметров процесса.

В данной работе приводятся результаты опытно-промышленных испытаний, проведенных на стекольном заводе по производству сортовой посуды с целью адаптации технологии гранулирования, разработанной автором, к условиям конкретного стекольного производства и изучения влияния гранулирования на процесс варки стекла.

Для проведения исследований на заводе была построена технологическая линия по гранулированию стекольной шихты. В качестве основного ап-

парата использовали гранулятор тарельчатого типа. Диаметр тарели 1 м, угол наклона  $47^\circ$ , частота вращения  $18 \text{ мин}^{-1}$ , оптимальная влага гранулирования 14...16 мас. %. Производительность установки 100...140 кг/ч. Как показали заводские испытания установки, необходимым условием устойчивого гранулообразования является стабильность рабочей температуры шихты в пределах  $35...40^\circ\text{C}$ , что способствует сохранению ее пластичности без чего не возможен процесс формирования гранул [5]. Для поддержания данного температурного режима, особенно в случае значительных тепловых потерь (в осенне-зимний период), необходимо для составления стекольной шихты использовать нагретый песок и воду, а температура в составном цехе не должна опускаться ниже  $10...12^\circ\text{C}$ . С целью стабилизации структуры и упрочнения гранул в технологической схеме предусмотрено их охлаждение на выходе с гранулятора потоком холодного воздуха, подаваемого вентилятором. Механическая прочность охлажденных гранул составляла 0,1...0,2 МПа на гранулу, что позволяло осуществлять безопасную транспортировку и сушку гранул. Поддоны с гранулами выдерживали в течение 20 мин. при температуре  $90...100^\circ\text{C}$  рядом с загрузочным карманом. Влагосодержание гранул перед загрузкой в печь составляло 6...8 мас. %. Для проведения сравнительных варок была приготовлена партия гранулированной шихты (3 т.) следующего состава, мас. %: песок – 64,58; сода – 19,43; поташ – 3,33; калиевая селитра – 1,67; мел – 11,0.

Варку стекла проводили в ванной печи непрерывного действия с периодической загрузкой шихты порциями по 50 кг. Конструкция загрузочного кармана позволяла осуществлять визуальный контроль за процессами загрузки и провара куч шихты. Над карманом был установлен металлический экран площадью  $1,5 \text{ м}^2$ , на поверхность которого оседала пыль, образующаяся при загрузке шихты в печь. В случае загрузки порошкообразной шихты за счет газовых потоков в ванне происходит пыление и расслоение шихты, которое с одной стороны может привести к изменению состава стекла, а с другой, сокращению срока службы стекловаренных печей за счет агрессивного воздействия на огнеупоры таких легколетучих компонентов шихты как сода, сульфат, поташ и др.

Как показали опыты количество образующейся пыли, при загрузке гранулированной шихты, по массе в 6...7 раз меньше, чем в случае загрузки порошкообразной шихты. Результаты рентгенофазового анализа пыли (частицы размером менее  $0,16 \text{ мкм}$ ) показали, что основными пылеобразующими компонентами шихты являются сода и мел, на дифрактограмме пыли присутствуют максимумы отражения, соответствующие  $\text{CaCO}_3$  ( $d=0,184, 0,189, 0,305 \text{ \AA}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  ( $d=0,266, 0,247, 0,224 \text{ \AA}$ ), а также  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $d=0,275, 0,237 \text{ \AA}$ ).

Процесс варки стекла состоит из пяти стадий: силикатообразование, стеклообразование, осветление (дегазация), гомогенизация (усреднение),

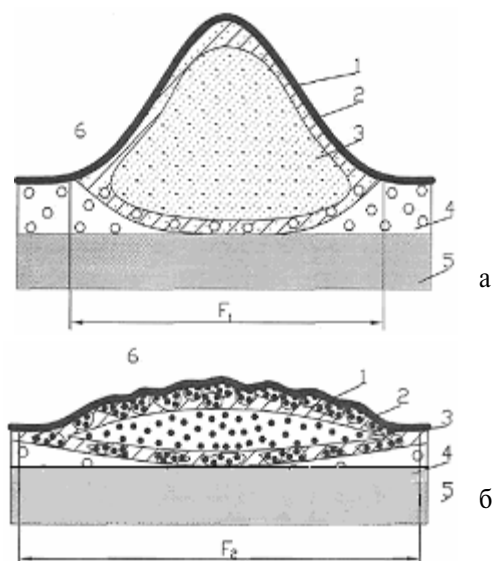
студка (охлаждение). В печах непрерывного действия разделение процесса стекловарения на отдельные этапы весьма условно, т.к. они протекают одновременно. Как показала практика стекольного производства, лимитирующей стадией процесса варки стекла является скорость прогревания массы шихты до температуры ее плавления [6].

Многочисленные наблюдения за процессом варки стекла позволили сформировать представление о характере плавления куч порошкообразной и гранулированной шихты.

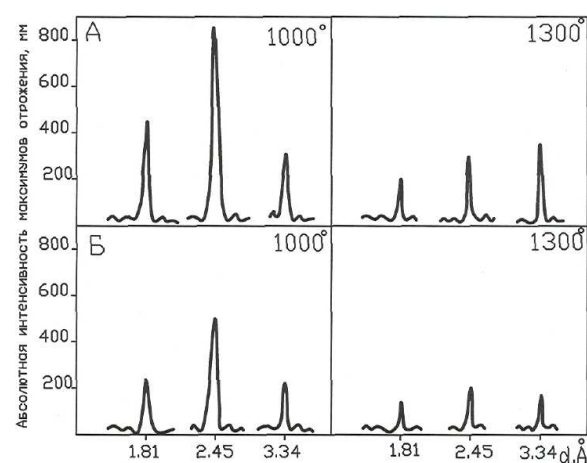
При загрузке шихта, падая на зеркало стекломассы, образует кучи, профиль которых во многом зависит от способа подготовки шихты. Как видно (рис. 1), угол естественного откоса и площадь соприкосновения с поверхностью стекломассы ( $F_1$ ) у кучи из порошкообразной шихты значительно меньше, чем в случае загрузки гранулированной шихты ( $F_2$ ), что связано с хорошей текучестью и высокой подвижностью гранул. При попадании шихты в зону высоких температур (температура пламенного пространства выше  $1400^\circ\text{C}$ ), происходит быстрое оплавление поверхности шихты с образованием подвижной пленки расплава (1). Под этой пленкой и со стороны стекломассы образуется слой шихты, состоящий из частично оплавленных зерен компонентов шихты (2). Небольшое количество жидкой фазы в виде расплава обеспечивает определенную пластичность слоя, в целом, сохраняя его неподвижность (рис. 1, а). Далее идет слой шихты (3), который практически не содержит жидкой фазы, т.к. температура шихты ниже температуры плавления ее компонентов. Низкая теплопроводность порошкообразной шихты обуславливает сравнительно медленное выравнивание температур отдельных ее слоев. Расплав, стекая с куч, распределяется по зеркалу стекломассы, определяя границы зоны варки [1].

Иначе происходит плавление кучи гранулированной шихты (рис. 1, б). Хорошая текучесть гранулированной шихты увеличивает зону варки. Определенная часть гранул распределяется по зеркалу стекломассы в монослое, при этом, скорость плавления мелких гранул выше, чем крупных, т.к., определяющее значение имеет суммарная поверхность частиц. Сравнительно высокая пористость слоя гранулированной шихты, а также количество пустот на поверхности оплавленных конгломератов обеспечивают интенсивное распространение излучения в объеме кучи гранулированной шихты, что сокращает время ее плавления. Кроме того, быстрому расплавлению гранул способствует их зональное строение, а именно наличие плотного поверхностного слоя и сравнительно рыхлой центральной части. Причиной зонального строения гранул является массоперенос капиллярно-подвижной жидкости, представляющей собой раствор химически-активных компонентов шихты, в процессе сушки гранул [7]. Так как поверхностный слой в основном содержит легкоплавкие и тонкодисперсные материалы, плавление поверхностного

слоя гранул протекает интенсивнее, чем плавление поверхностного слоя кучи порошкообразной шихты. Некоторое время оплавленные гранулы сохраняют свою форму и определенную пористость слоя. Расплав, стекая с поверхности оплавленных гранул и обволакивая поверхность нижележащих гранул, образует коагуляционные контакты, за счет которых удерживаются группы гранул в виде конгломератов. При этом крупнопористая структура кучи шихты, обеспечивающая фильтрацию газа, а также сравнительно высокая теплопроводность гранулированной шихты (0,43 Вт/м·с) по сравнению с порошкообразной (0,273 Вт/м·с), способствуют ускорению плавления шихты.



**Рис. 1.** Поперечный разрез: а) порошкообразной; б) гранулированной плавящихся куч шихты. 1) Подвижный слой расплава; 2) твердые частицы или гранулы с оплавленной поверхностью; 3) неспекшаяся шихта; 4) вспененный расплав; 5) осветленная стекломасса; 6) пламенное пространство



**Рис. 2.** Штрихрентгенограммы проб стекломассы из: А) порошкообразной и Б) гранулированной шихт

Для оценки степени провара куч порошкообразной и гранулированной шихт через 20 мин после загрузки их в печь осуществляли отбор проб с «холод-

ного» (1000 °С) и «горячего» (1300 °С) концов кучи. Результаты рентгенофазового анализа проб, показали, что интенсивность максимумов отражения, соответствующих кварцу ( $d=0,245, 0,335, 0,181 \text{ \AA}$ ) на дифрактограмме гранулированной шихты (рис. 2, Б) значительно меньше интенсивностей соответствующих максимумов на дифрактограмме порошкообразной шихты (рис. 2, А), что указывает на увеличение скорости провара гранулированной шихты.

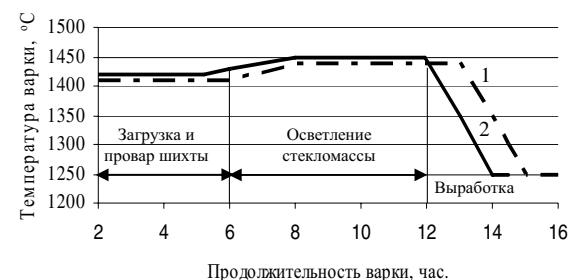
Для более детального изучения влияния гранулирования на процесс варки стекла порошкообразную и гранулированную шихты помещали в тигельную печь и нагревали до температур 1200, 1300 и 1400 °С. Время выдержки тиглей при данных температурах во всех опытах составляло 30 мин.

Качество провара шихты оценивали по количеству непроварившихся зерен кварца и газовых пузырьков визуально и под микроскопом МИН-8 в микрошлифах. Полученные результаты приведены в таблице.

**Таблица.** Качество провара порошкообразной и гранулированной стекольных шихт

Температура выдержки тиглей, °С	Степень провара шихт	
	порошкообразной	гранулированной
1200	Стекломасса с белыми сплошными хлопьями непровара	Хлопья непровара меньше, чем в порошкообразной
1300	Отдельные хлопья и точки непровара с мошкой и пузырем	Мелкие точки непровара с мошкой
1400	Сплошная мошка, отдельные точки непровара	Редкая мошка, непровар отсутствует

Как видно из таблицы провар гранулированной шихты опережает по времени провар шихты порошкообразной. Процесс растворения зерен кремнезема в стекломассе на гранулированной шихте заканчивается почти полностью при температуре 1300 °С, в то время как на порошкообразной при температуре 1400 °С еще имеются отдельные точки непровара. Гранулирование увеличивает скорость осветления стекломассы, при температуре 1400 °С, образцы стекломассы из гранулированной шихты практически не содержат мошки, в то время как ее содержание в образцах из порошкообразной шихты сравнительно велико.



**Рис. 3.** График температурного режима варки стекла из: 1) порошкообразной и 2) гранулированной шихт

Для уточнения полученных данных в аналогичных условиях варили гранулированную и порош-

кообразную шихты в горшках емкостью 10 л до полного осветления стекломассы. Температурный режим варки представлен на рис. 3. Процесс варки стекла оценивали путем визуального определения качества проб, отбираемых в определенное время для обоих видов шихт и по затратам общего времени на варку стекла до полного осветления. Как видно из графика, гранулирование сокращает время провара шихты и общее время варки стекла в среднем на 10 %. Ускоряющее влияние гранулирования на процесс варки стекла объясняется улуч-

шением теплофизических свойств шихты и достижением тесного контакта реагирующих компонентов, что способствует интенсификации реакций силикатообразования [4].

Таким образом, как показали результаты проведенных исследований, использование гранулированных шихт позволяет интенсифицировать процесс варки стекла для производства сортовой посуды, а также существенно сократить пыление и унос тонкодисперсных компонентов шихты при загрузке ее в печь.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
2. Бах Х., Баукке Ф.Г., Брюкнер Р. Вид виды брака в производстве стекла. – М.: Стройиздат, 1986. – 648 с.
3. Марков С.М. Особенности процесса варки стекла из гранулированных шихт, приготовленных различными методами. Дис. ... к.т.н. – М., 1990. – 347 с.
4. Tiede R.L. Agglomeration of glass batch // Glass. – 1979. – V. 56. – № 12. – P. 475–478.
5. Витюгин В.М., Трофимов В.А., Лотова Л.Г. Термогранулирование содосодержащих стекольных шихт без связующих добавок // Стекло и керамика. – 1977. – № 2. – С. 8–11.
6. Назаров В.И., Мелконян Р.Г., Калыгин В.Г. Техника уплотнения стекольных шихт. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 121 с.
7. Крашенинникова Н.С. Влияние условий термообработки на химическую однородность гранулированных стекольных шихт // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 51–53.

УДК 669.046.582.5

### ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАКОВ РАЗНОГО СОСТАВА

А.С. Заворин

Томский политехнический университет  
E-mail: ghost@tpu.ru

*Экспериментальные зависимости вязкости шлаковых расплавов канско-ачинских углей от температуры представлены с учетом химического состава. Показано влияние кристаллической фазы на характеристику вязкости. Предложена экспресс-методика расчетного определения вязкости расплава по химическому составу.*

#### Введение

Исследования свойств золы твердого топлива в расплавленном состоянии имеют большое значение для разработки технологий энергетического сжигания. В частности, наличие минеральных продуктов, полностью или частично расплавленных, приводит к шлакованию поверхностей нагрева котлов, а также к образованию связанно-шлаковых и некоторых видов первичных натрубных отложений [1]. Новым технологиям использования канско-ачинских углей на основе глубокого термического воздействия на топливо в стадии его подготовки к сжиганию (внутрицикловая газификация, частичная пиролитическая газификация, предварительный высокотемпературный подогрев) свойственна резко выраженная восстановительная среда, которая благоприятствует плавлению.

В топках с жидким шлакоудалением от термофизических свойств и состава шлакового расплава

зависит работоспособность всей котельной установки, так как нарушения нормального процесса шлакоудаления лимитируют маневренность котла и саму возможность несения им нагрузки. Хотя применение топок с жидким шлакоудалением для сжигания канско-ачинских углей в настоящее время сокращается, в регионах Сибири таких котлов насчитывается около шести десятков с суммарной паропроизводительностью более 21000 т/ч [2]. Поэтому для повышения надежности традиционной технологии сжигания в режиме жидкого шлакоудаления не исчерпана потребность в изучении вязкости как свойства, влияющего на эвакуацию шлака из топочной камеры.

Новые технологии сжигания углей с переводом минеральной составляющей в расплавленное состояние (внутритопочная газификация угля под слоем шлакового расплава, полная переработка угля в барботируемых шлаковых расплавах) относят к числу наиболее перспективных для энергетики