

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dall'Asta G., Casalle A. La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinate // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat., Nat. — 1965. — V. 39. — № 5. — P. 291—297.
- Kellen T. Quasiliving carbocationic polymerization. X. Molecular weight averages and polydispersity // J. Macromol. Sci. — 1982—1983. — V. A18. — № 9. — P. 1339—1351.
- Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S. Stereospezifische polymerization von vinylathern // Angew. Chem. — 1959. — V. 71. — № 6. — P. 205—210.
- Dall'Asta G., Oddo N. Polimerizzazione cationica stereospecifica di alche I alchil vinil eteri // Chimica I Ind. — 1960. — V. 42. — № 11. — P. 1234—1237.
- Hirata H., Tani H. The polymerization of isobutylvinyl ether by diethylaluminium chloride // Polymer. — 1968. — V. 9. — № 1. — P. 59—60.
- Natta G., Farina M., Peraldo M., Corradini P., Bressan G., Canis P. Polimerizzazione stereospecifica di transalchenieteri // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci.: Fis., Mat., Natur. — 1960. — V. 28. — № 4. — P. 442—451.
- Hotsel H.E., Wondraczek R.H., Dost A., Heublein G. Synthesis of poly(indene-g-isobutylene) by cationic techniques // Polym. Bull. — 1983. — V. 9. — № 8—9. — P. 402—409.
- Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. — М.: Мир, 1978. — 432 с.
- Катионная полимеризация / Под ред. П. Пеша. — М.: Мир, 1966. — 584 с.
- Горбачев С.Г. Реакционная способность 9-алкенилкарбазолов в катионной полимеризации // Автореферат дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 1976. — 23 с.
- Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кубиц З.Г. ИК-спектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекул. соедин. — 1987. — Т. А29. — № 12. — С. 2670—2672.
- Сутягин В.М., Ляпков А.А. Реакции получения карбазолсодержащих полимеров // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2000. — Т. 43. — Вып. 3. — С. 87—91.
- Bowyer P.M., Ledwith A., Sherrington D. Absolute reactivity in the cationic polymerization of N-vinylcarbazole // Polymer. — 1971. — V. 12. — № 8. — P. 509—520.
- Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекулярные соединения. — 1987. — Т. А29. — № 12. — С. 2673—2674.
- Шмит Р., Сапунов В.А. Неформальная кинетика. — М.: Мир, 1985. — 264 с.
- Okninski A. Molekularne potencjalny elektrostacyjne zwiazkow gli-poorganicznych reaktywnosc i struktura elektronowa // Pr. nauk. P. Warsz. Chem. — 1983. — № 31. — P. 3—78.
- Близнюк А.А., Войтюк А.А. Комплекс программ MNPD0-85 для расчета электронной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности молекулярных систем полумпирическими методами MNDO, MNDOC и AM1 // Журнал структурной химии. — 1986. — Т. 27. — № 4. — С. 190—191.
- Tsutsui K., Hirotsu K., Umesaki M., Kurahashi M., Shimada A., Hidushi T. Structural Chemistry of Polymerizable Monomers. I. Crystal Structure of N-Vinylcarbazole // Acta crystallogr. — 1976. — V. B32. — № 11. — P. 3049—3053.
- Wojciechowski P., Kryszewski M. Photosensitization processes in molecular solids // Potsdam. Forsch. — 1979. — V. B. — № 20. — P. 141—145.
- Partridge R.H. Electroluminescence from polyvinylcarbazole films. I. Carbazole cations // Polymer. — 1983. — V. 24. — № 6. — P. 733—738.
- Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1984. — 280 с.

УДК 666.1.022.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ТУГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ТАРНОГО СТЕКЛА

Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова

Томский политехнический университет
E-mail: nin1004@mail.ru

Оценена возможность использования обогащенного песка Туганского месторождения в качестве кварцсодержащего сырья в технологии тарных стекол. Показано, что эффективным способом подготовки стекольных шихт на основе тонкодисперсного туганского песка является компактирование. Установлено, что использование туганского песка в составе компактированной стекольной шихты увеличивает ее химическую активность в процессе варки и позволяет получить стекло, удовлетворяющее по качеству требованиям отраслевых стандартов.

Одной из проблем, стоящих перед современными стекольными производствами, является дефицит сырьевых материалов, обусловленный слабой оснащенностью действующих горно-обогатительных предприятий по добыче и переработке минерального сырья, отсутствием достаточного финансирования на модернизацию действующих и разработку новых месторождений, истощением запасов

природного кондиционного сырья, отдаленностью сырьевых баз от потребителей и др.

Комплексное и эффективное использование местных природных сырьевых материалов может служить одним из способов решения данной проблемы.

Важнейшей составляющей промышленных стекол является кремнезем. Из природных сырьевых материалов, содержащих кремнезем, для произво-

дства стекла используют кварцевый песок, кварцит, жильный кварц и др.

В последнее время, в связи со строительством обогатительной фабрики, возрос интерес к Туганскому месторождению каолинизированных песков в Томской области. Продуктивный слой месторождения сложен кварцевым песком, в составе которого содержится 10 % циркон-ильменитовой руды и 20 % каолина.

В данной работе приведены результаты изучения возможности использования кварцевой составляющей Туганского месторождения, получаемой при обогащении циркон-ильменитовой руды, в производстве тарного стекла. Все исследования носили сравнительный характер, так как проводились одновременно на туганском и традиционном для стекловарения ташлинском (Ульяновская обл.) песке.

По минералогическому составу туганский песок на 98 % состоит из кварцевых минералов, остальное составляют полевые шпаты, слюда, титанистые. Кроме того, единичными зернами встречаются циркон, турмалин, пироксен, андалузит, графит и растительные остатки, в то время как ташлинский песок содержит до 99,8 % кварца и до 0,8 % полевого шпата. Содержание тяжелой фракции не превышает 0,1 %.

Для определения естественной радиоактивности туганских каолинизированных песков проведено измерение фона при помощи гамма-дозиметра СРП-65. Радиоактивность продукта не превышает допустимых норм естественного фона.

Одним из основных критериев качества сырьевых материалов в стекольном производстве является содержание красящих примесей и прежде всего оксидов железа. В тарном стекле, в зависимости от марки, допустимое содержание железа может колебаться от 0,1 до 0,8 % [1].

Результаты химического анализа (табл. 1) показали, что по содержанию оксидов кремния и железа туганский песок удовлетворяет требованиям ГОСТ 22551-77, предъявляемых к кремнеземистому сырью марки ВС-050-2. Присутствие в песке оксида титана увеличивает суммарное содержание красящих примесей до 0,15 %, что может вызвать изменение колера стекла.

Таблица 1. Химический состав кварцевых песков

Песок	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ппп
Туганский	98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	0,06	0,94
Ташлинский	99,10	0,27	0,10	0,07	0,05	–	0,41

По гранулометрическому составу (рис. 1) туганский песок относится к тонкодисперсным пескам, так как на 98 % состоит из частиц размером менее 0,315 мм, из них до 45 % составляют частицы менее 0,16 мм. Ташлинский песок на 90 % представлен частицами размером от 0,16 до 0,5 мм. Насыпная плотность туганского песка составляет 1339, ташлинского – 1500 кг/м³.

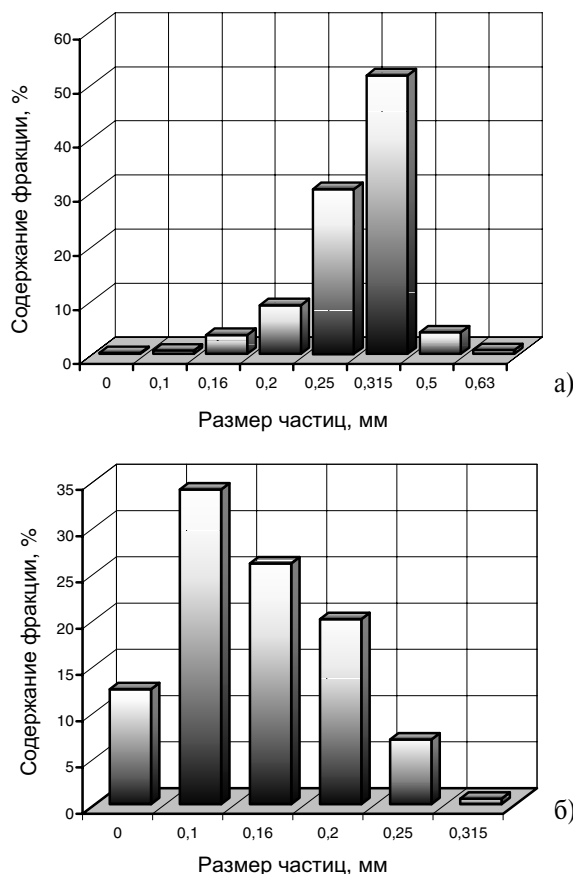


Рис. 1. Гранулометрический состав песка: а) ташлинского, б) туганского

Наряду с химическим и гранулометрическим составом, важной характеристикой стекольных песков является форма зерен и наличие в них различного рода дефектов. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что туганский песок в основном представлен зернами, имеющими остроугольную, осколочную форму, шероховатую поверхность с дефектами в виде микротрещин и раковин (рис. 2, а, б), в то время как зерна ташлинского песка имеют окатанную форму и сравнительно гладкую поверхность (рис. 2, в).

С одной стороны, использование тонкодисперсного песка, зерна которого имеют остроугольную форму и большое количество дефектов, увеличивает скорость их растворения, с другой стороны, высокое содержание в песке пылевидных частиц приводит к самопроизвольному их агрегированию, в результате чего образуются агрегаты, скорость растворения которых приближается к скорости растворения крупных зерен кварца, имеющих плотную кристаллическую структуру [2]. Кроме того, использование тонкодисперсного песка увеличивает пыление и расслоение стекольной шихты на всех стадиях ее приготовления, что приводит к нарушению ее химической однородности.

Одним из эффективных способов устранения указанных недостатков является компактирование

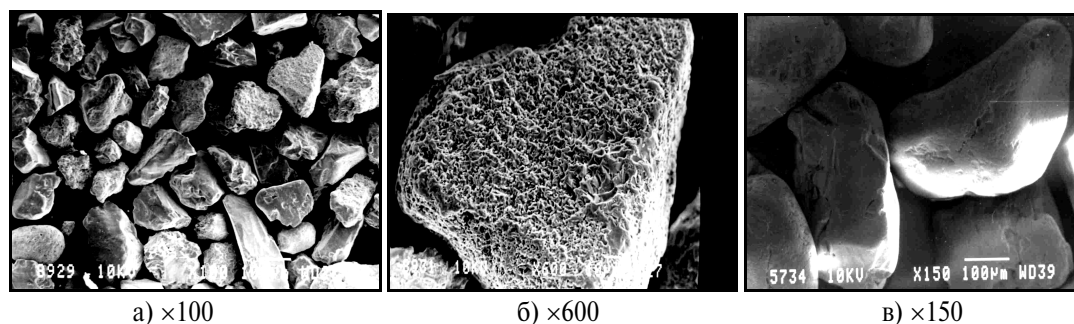


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки: а), б) туганского и в) ташлинского песков

стекольных шихт. В данной работе компактирование стекольных шихт промышленного состава для производства тарного стекла осуществляли на валковом прессе. Давление в зоне прессования составляло 10 МПа, влажосодержание шихты – 5...7 мас. %, ширина зазора между валками – 2 мм. Стекольные шихты готовили из традиционных сырьевых материалов (ПБ-1), а также с 50 %-ной (ПБ-2) и полной заменой ташлинского песка туганским (ПБ-3). Результаты опытов по компактированию приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов по компактированию на валковом прессе

Шихта	Влажность плитки, % мас.	Прочность на сжатие, МПа	Количество просыпи, % мас.
ПБ-1	5,0...5,5	0,36...0,37	20...25
ПБ-2	5,0...6,0	0,42...0,50	5...10
ПБ-3	6,0...7,0	0,40...0,42	10...15

Максимальное значение прочности (0,42...0,50 МПа) и минимальное количество просыпи (5...10 %) наблюдалось при компактировании шихты с 50 %-ной заменой ташлинского песка туганским, что обусловлено увеличением (до 40 %) содержания тонких частиц и числа контактов в плитке, обеспечивающих ее повышенную прочность. Компактированные шихты по химической однородности соответствовали требованиям отраслевых стандартов – отклонение в содержании Na_2CO_3 составляло $\pm 0,5\%$.

Таблица 3. Результаты расчета ХПК шихт тарного стекла

Шихта	ХПК сырьевых материалов, мг O_2 /100 г						ХПК шихты, мг O_2 /100 г
	песок ташлинский	песок туганский	сода	сульфат натрия	Доломит	Глинозем	
ПБ-1	55	–	71	64	46	86	57,17
ПБ-3	–	128	71	64	46	86	100,07

Важной характеристикой пригодности того или иного вида сырья в производстве стекла являются их окислительно-восстановительные свойства, от которых зависит состав и количество растворенных в стекломассе газов, а также скорость осветления. В качестве оценочной характеристики окислительно-восстановительного потенциала шихт использовали химическую потребность шихты в кислороде (ХПК) [3]. Результаты экспериментального определения ХПК сырьевых материалов шихт для производства тарного стекла приведены в табл. 3.

Как видно, замена ташлинского песка туганским приводит к увеличению ХПК шихты (свыше 100 мг O_2 /100 г шихты), что указывает на возможность образования в процессе варки центров окраски и изменение колера стекломассы.

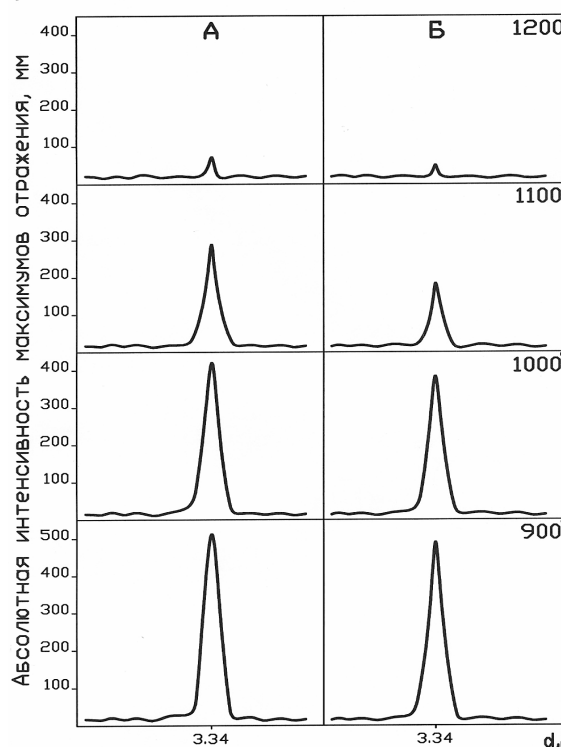


Рис. 3. Изменение интенсивности максимумов отражения кварца шихт на основе песков: А) ташлинского; Б) туганского

Варочные свойства стекла во многом зависят от состава и способа подготовки стекольных шихт, а также химической активности ее компонентов. Для изучения влияния замены традиционного ташлинского песка туганским на химическую активность шихт в работе проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы. Полученные результаты показали, что эндотермические эффекты, соответствующие началу реакций силикатообразования в шихтах на основе туганского песка смещены в область более низких температур в среднем на 20...25 °С, по сравнению с шихтами на основе традиционных сырьевых материалов. Этой же области соответствуют макси-

мальные потери массы шихты, связанные с выделением углекислого газа. Полученные результаты указывают на возросшую химическую активность шихт на стадии силикатообразования.

Изучение активности шихт на стадии стеклообразования осуществляли по результатам сравнительных лабораторных варок с использованием рентгенофазового метода анализа. Варку компактированных стекольных шихт для производства тарного стекла, приготовленных из традиционных сырьевых материалов и на основе туганского песка, проводили в электрической печи. Скорость нагрева печи составляла 5 град/мин. Пробы стекломассы для РФА отбирали в интервале температур 900...1200 °С. О скорости процесса стеклообразования судили по изменению интенсивности максимумов отражения, соответствующих кварцу ($d = 3,34 \text{ \AA}$).

Как видно из рис. 3, в интервале температур 900...1000 °С не наблюдается заметного различия интенсивности максимумов отражения кварца для обеих шихт. При температуре 1100...1200 °С значения абсолютных интенсивностей максимумов отражения уменьшаются, причем более значительное

(приблизительно в 1,5 раза) уменьшение соответствует образцам стекла, сваренного из шихты на основе туганского песка.

Результаты проведенных исследований показали, что использование обогащенного песка Туганского месторождения приводит к увеличению химической активности шихт на стадии силикато- и стеклообразования, что обусловлено не только тонкодисперсностью песка и особенностями строения его зерен, но и тесным контактом реагирующих компонентов, который достигается при компактировании стекольной шихты методом непрерывного прессования на валковом прессе.

Лабораторные образцы тарного стекла, сваренного из шихт на основе туганского песка, по физико-химическим свойствам не отличаются от свойств стекол, выработанных на основе традиционных сырьевых материалов.

Таким образом, экспериментально установлено, что обогащенный туганский песок может быть использован в качестве кварцсодержащего сырья в технологии тарного стекла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парюшина О.В., Мамина Н.А., Панкова Н.А., Матвеев Г.М. Стекольное сырье России. — М.: Высшая школа, 1995. — 84 с.
2. Поляк В.В., Саркисов П.Д., Солинов В.Ф., Царицын М.А. Технология строительного и технического стекла и шлакооситаллов. — М.: Стройиздат, 1993. — 183 с.

3. Липин Н.Г., Орлова Л.А., Панкова Н.А. Оценка окислительно-восстановительных потенциалов стекольных шихт // Стекло и керамика. — 1993. — № 11–12. — С. 12–13.

УДК 539.3

АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КЛАПАНА ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Б.А. Люкшин*, П.А. Люкшин, Н.Ю. Матолыгина, М.В. Липовка**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск

E-mail: natmat@ispms.tsc.ru

* Томский университет систем управления и радиоэлектроники

E-mail: borisljuk@mail.ru

** Томский нефтехимический комбинат

Дается обоснование предлагаемых изменений в конструкции аварийного клапана химического реактора высокого давления. Численными методами теории упругости проведен анализ напряженно-деформированного состояния сопрягаемых деталей клапана. Параметрическими исследованиями получен вариант сопряжения элементов клапана, обеспечивающий герметизацию химического реактора.

Введение

Во время работы химического реактора рабочее давление газа в нем достигает 200 МПа. Аварийный клапан должен герметично закупоривать реактор до тех пор, пока давление в нем не превышает определенного предела, и сбрасывать излишки давления в атмосферу, если рабочее давление превышает допустимое. Естественно, что аварийный клапан

должен иметь конструктивные особенности, которые исключают утечку газа при штатном рабочем давлении. В действующей конструкции аварийного клапана между двумя сопрягаемыми металлическими поверхностями вставлялась серебряная проволока (кольцо), которая должна была служить герметиком (уплотнением) и предотвращать утечку газа через зазор между сопрягаемыми поверхностями