

ФРОЛОВА Ирина Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КВАРЦСОДЕРЖАЩЕГО И ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ЗАПАДНОЙ СИБИРИ В СТЕКЛОВАРЕНИИ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Верещагин В.И.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

кандидат технических наук, доцент

Минько Н.И.

Главацкий Ю.Ф.

Ведущая организация: ЗАО «Томский электроламповый завод», г.Томск

Защита диссертации состоится 2003 г. в ч. на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 30, корпус 2, ауд. 117.

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

Автореферат разослан « » мая 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важнейших проблем, стоящих перед современными стекольными производствами Западно-Сибирского региона, является дефицит сырьевых материалов, обусловленный слабой оснащённостью действующих горно-обогатительных предприятий по добыче и переработке минерального сырья, отсутствием достаточного финансирования на модернизацию действующих и разработку новых месторождений, истощение запасов природного кондиционного сырья, отдаленность сырьевых баз от потребителей и др.

Одним из способов решения данной проблемы можно считать комплексное и эффективное использование местных природных сырьевых материалов. 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. После обогащения кварцсодержащий и глиноземсодержащий продукты представляют интерес для целого ряда силикатных технологий, в частности для производства стекла.

Основным источником щелочесодержащего сырья в стекольном производстве является синтетическая кальцинированная сода, производимая Стерлитамакским содовым комбинатом.

В Алтайском крае находится Михайловское месторождение природной соды, запасы которого в пересчете на 100 %-ный карбонат натрия составляют свыше 3 млн. тонн. Использование природной соды для частичной или полной замены традиционного щелочесодержащего сырья в технологии стекла, позволит экономить сравнительно дорогостоящую синтетическую соду.

Высокие требования, предъявляемые стекольной промышленностью к качеству сырьевых материалов, обуславливают необходимость проведения всесторонних исследований природного сырья, с целью установления его влияния на свойства и способ подготовки стекольных шихт, а также процесс варки и качество стекла.

Диссертационная работа выполнена в рамках госбюджетной темы НИР №01200105918 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Цель работы Разработка технологии подготовки стекольных шихт для варки стекол с использованием сырьевых концентратов на основе кварцевых песков, каолина и соды.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- проведение комплексных физико – химических исследований кварцсодержащего и щелочесодержащего сырья;
- разработка составов и способов получения сырьевых концентратов на основе природного минерального сырья;
- исследование особенностей технологии подготовки стекольных шихт с использованием сырьевых концентратов;

- исследование влияния местного кварцсодержащего и щелочесодержащего природного сырья на процесс варки и качество стекол.

Научная новизна

1. Установлено влияние условий сушки соды – сырца на химический, фазовый состав природной соды, а также размер и строение ее частиц. Природная сода, полученная низкотемпературной сушкой соды – сырца помимо карбоната натрия и его моногидрата, содержит трону, натрон, декагидрат сульфата натрия и представлена прочносвязанными конгломератами из кристаллов преимущественно таблитчатой формы. Фазовый состав природной соды, полученной высокотемпературной сушкой, представлен карбонатом натрия, моногидратом и гидрокарбонатом в виде отдельных кристаллов преимущественно призматической и палочкообразной формы. Фазовый состав соды обуславливает различную химическую активность ее по отношению к воде.

2. Установлена взаимосвязь компонентного состава сырьевых концентратов с кинетикой влагопоглощения и технологическими параметрами процесса гранулирования. При условии постоянства химического и фазового состава соды на характер кинетических зависимостей оказывает влияние природа и гранулометрический состав нерастворимых в воде компонентов, при уменьшении дисперсности которых увеличивается скорость влагопоглощения, объем впитанной влаги и время активного влагопоглощения, что указывает на возможность стабилизации процесса гранулообразования, сокращения времени и рабочей влаги окомкования.

3. Установлена возможность использования объемных фазовых характеристик – объемных концентраций твердой, жидкой, газообразной фаз и закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы для прогнозирования поведения материалов на тарели гранулятора и технологических параметров процесса гранулирования.

4. Установлены особенности механизма гранулообразования стекольных шихт с использованием гранулированных сырьевых концентратов. Показана активная роль микрогранул сырьевых концентратов, представляющих собой капиллярно – пористые тела, в формировании прочных зародышей гранул. Предложена схема расположения рабочих зон на тарели гранулятора, согласно которой зона подачи шихты в воздушно – сухом состоянии и воды совпадают с зоной образования зародышей, что позволило разработать способ получения химически однородной стекольной шихты.

Практическая ценность

1. Разработаны технологии комплексного использования кварцевого песка и каолина Туганского месторождения и природной соды Михайловского месторождения для частичной или полной замены традиционных сырьевых материалов в производстве окрашенных видов стекол.

2. Предложена методика изучения фазовых превращений в стекольных сырьевых смесях. Установлено влияние на характер фазовых превращений природы и дисперсности соды, а также нерастворимых в воде компонентов

шихт. Предложена фазовая диаграмма увлажненных сырьевых концентратов, позволяющая прогнозировать поведение материала в процессе гранулирования. Установлена взаимосвязь кинетики влагопоглощения с основными стадиями процесса гранулообразования.

3. Разработаны составы и способы получения гранулированных сырьевых концентратов, позволяющие создавать запасы природного сырья в виде партии, обеспечивающих постоянство химического состава.

4. Разработаны способы получения химически однородной стекольной шихты с использованием гранулированных сырьевых концентратов.

Технология подготовки стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов использована на ООО «Томское стекло» (г. Томск) для производства тарного стекла и на МУП «Стеклострой» (г. Анжеро-Судженск) для производства узорчатого стекла.

Апробация работы Материалы диссертации разработаны и обсуждены на Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. ак. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоения недр” (Томск, 2000, 2002, 2003 г.г.); на Международной научно – практической конференции “Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты” (Кемерово, 2000 г.); на Международной научно – практической конференции “Технические науки, технологии и экономика” (Чита, 2001 г.); на III Региональной молодежной научно – практической конференции, посвященной 70-летию химического факультета ТГУ “Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент” (Томск, 2002 г.); на Всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2000, 2001 г.).

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 12 работах, включая 2 заявки на патент.

Объем работы Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка литературы из 191 наименований и приложений. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц, 32 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагается цель работы, ее актуальность, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе рассматриваются состояние и перспективы развития стекольной промышленности в современных рыночных отношениях и проблемы, связанные с дефицитом сырьевых материалов; приводится аналитический обзор литературных данных по вопросам подготовки стекольных шихт; окислительно-восстановительные характеристики стекольных шихт; влияние замены сырьевых материалов на варку и качество стекла.

Во второй главе приведены данные по исследованию кварцсодержащего и щелочесодержащего сырья Западно-Сибирского региона. При изучении свойств сырьевых материалов, шихт и стекла использовали химический анализ,

рентгенографию, комплексный термический анализ, оптическую и электронную микроскопию и другие методы анализа.

Основными объектами исследования в работе явились: кварцевый песок Туганского месторождения и сода-сырец Михайловского месторождения – продукт бассейной переработки твердых пластовых отложений и грунтовых содовых рассолов методом фильтрационного выщелачивания, сгущения рассолов в испарительных бассейнах и кристаллизации в садочных в виде прочного пласта. Кроме того, для успешного решения поставленных задач использовали туганский каолин, а также традиционные для стекольного производства сырьевые материалы – ташлинский песок, синтетическую соду (г. Стерлитамак), полевой шпат и др.

Все исследуемые материалы прошли предварительную обработку по традиционной схеме, включая сушку и измельчение. Причем, учитывая, что сода-сырец содержит около 60% влаги, ее сушили в муфельной печи при температуре 350°C (ПС₂) и на воздухе при температуре 18-20°C (ПС₁).

Результаты химического анализа сырьевых материалов (табл.1) показали, что туганский песок по содержанию оксидов кремния и железа, удовлетворяет требованиям ГОСТ 22551-77, предъявляемым к кремнеземистому сырью марки ВС-050-2. Содержание в нем оксида титана, относящегося к красящим примесям, связано с присутствием, главным образом, в тонкозернистых фракциях минералов: рутила, лейкоксена и ильменита.

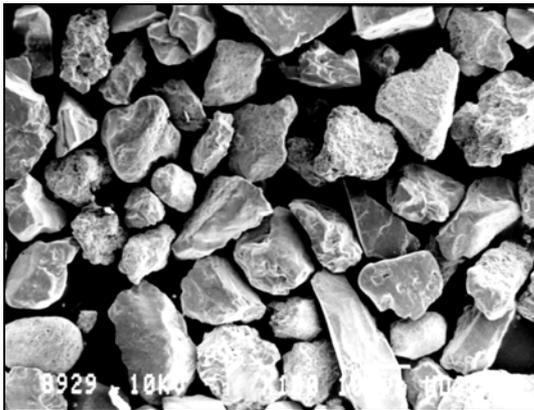
Таблица 1
Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ппп
Песок туганский	98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	0,06	0,94
Песок ташлинский	99,10	0,27	0,10	0,07	0,05	-	0,41
Каолин туганский	59,32	25,50	2,38	0,70	0,50	1,34	10,26
Сода природная (ПС ₁)	4,71	0,89	0,13	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	ппв
				70,00	17,90	0,42	5,95
Сода природная (ПС ₂)	5,10	0,54	0,11	74,47	18,70	0,44	0,64
Сода синтетическая	-	-	-	99,01	0,02	0,37	0,60

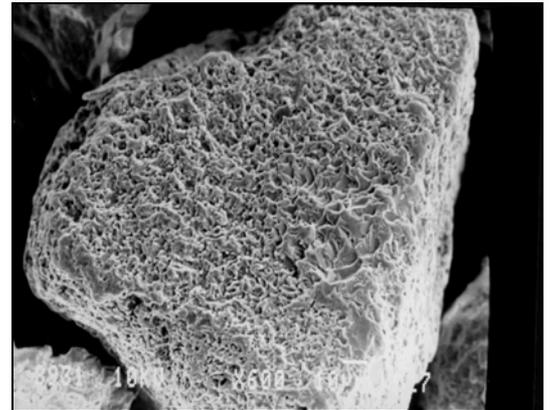
Основное отличие химического состава природной соды и туганского каолина от требований стандартов, предъявляемых к данному виду сырья, связано с пониженным содержанием основного вещества и повышенным содержанием примесей, что позволяет предположить возможность использования их лишь для частичной замены традиционного сырья в технологии окрашенных видов стекол.

По гранулометрическому составу туганский песок относится к тонкодисперсным пескам, так как на 97% состоит из частиц размером менее 0,3 мм, при этом содержание пылевидных частиц составляет 14%. Результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 1) показали, что туганский песок в основном представлен зернами, имеющими остроугольную,

осколочную форму, шероховатую поверхность с дефектами в виде микротрещин и раковин.



x 100

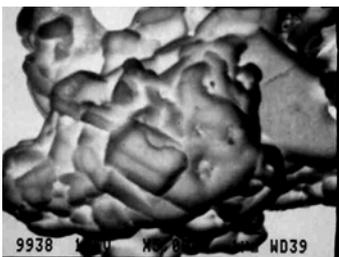


x 600

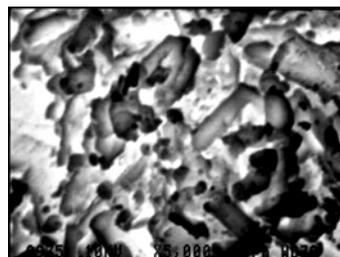
Рис.1. Электронно-микроскопические снимки туганского песка

Условия сушки соды – сырья оказывают влияние на гранулометрический состав природной соды. Сода ПС₁ на 93% представлена частицами размером более 0,25 мм, в то время как в соде ПС₂ их содержание не превышает 50%. Кроме того, природная сода практически не содержит пылевидных частиц, содержание которых в синтетической соде составляет 18%.

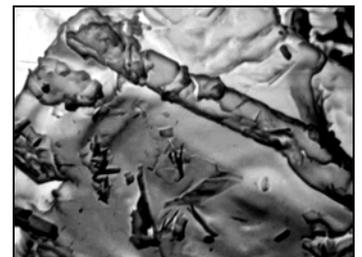
Существенное отличие природной соды от синтетической по дисперсности и другим физико-химическим характеристикам связано с различным фазовым составом соды и с особенностями строения ее частиц, что подтверждается данными электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.



а) X5000



б) X5000



в) X5000

Рис.2 Электронно-микроскопические снимки синтетической соды (а), соды (ПС₂) (б), соды (ПС₁) (в)

На микроснимках соды ПС₁ (рис. 2) помимо отдельных кристаллов палочкообразной и округлой формы присутствуют прочносвязанные конгломераты, состоящие из кристаллов преимущественно таблитчатой формы, образующих пакетную структуру. Сода ПС₂ представлена кристаллами палочкообразной, округлой и гексагональной формы с частично псевдоаморфизированной поверхностью. На микроснимках синтетической соды присутствуют рыхлосвязанные конгломераты, состоящие из кристаллов неправильной и округлой формы с явно выраженной псевдоаморфизированной поверхностью.

Результаты РФА указывают на различный фазовый состав природной соды и синтетической. Штрихрентгенограммы соды – сырца и соды ПС₁ наряду с максимумами отражения, соответствующими Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат максимумы отражения, соответствующие $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав соды ПС₂ представлен Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но в отличие от соды синтетической содержит NaHCO_3 , образованный в процессе разложения троны, и Na_2SO_4 .

Известно, что любой способ подготовки стекольных шихт предполагает ее увлажнение, которое сопровождается сложными физико – химическими процессами, связанными с растворением и кристаллизацией химически активных к воде компонентов, и прежде всего кальцинированной соды. О характере фазовых превращений в увлажненной соде судили по изменению интенсивностей характерных максимумов отражения во времени (рис.3).

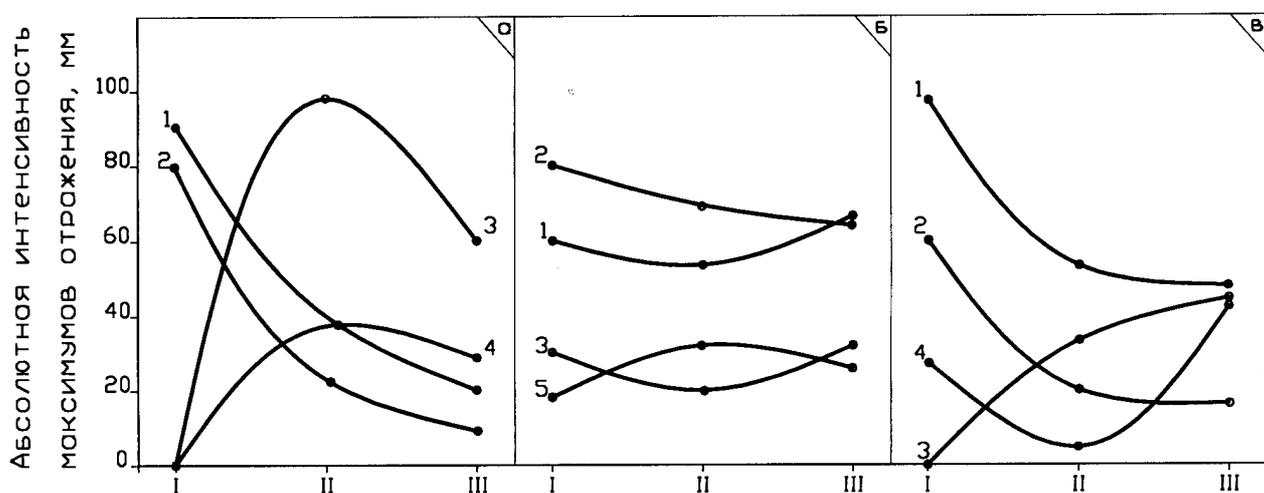


Рис. 3. Изменение фазового состава соды при увлажнении

а – сода синтетическая; б – сода (ПС₁); в – сода (ПС₂).

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 - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d=1,65$.

Установлено, что наиболее интенсивно процессы растворения и кристаллизации с образованием многоводных кристаллогидратов протекают в синтетической соде и соде ПС₂. Менее интенсивное развитие процессов растворения и кристаллизации соды ПС₁ связано с присутствием в ней троны, сдерживающей образование многоводных кристаллогидратов и прежде всего натрона, что удовлетворительно согласуется с имеющимися в литературе данными.

Учитывая специфические особенности исследуемых материалов, а именно высокую гигроскопичность природной соды, тонкодисперсность туганского песка, а также непостоянство химического состава исследуемых материалов, представляется целесообразным вводить их в состав шихты в виде гранулированных сырьевых концентратов. В качестве пластификатора в работе исследована возможность использования туганского каолина, который может

быть использован в качестве сырьевого материала для введения в состав шихты Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Составы концентратов (табл. 2) выбраны с учетом следующих факторов:

- составы промышленных стекольных шихт, с целью осуществления максимально возможной замены традиционных сырьевых материалов при минимальной корректировке состава шихт;
- достижение тесного контакта тугоплавких компонентов шихт с кальцинированной содой с целью увеличения скорости реакций силикато- и стеклообразования;
- присутствие кристаллогидратной связки (сода) и пластификатора (каолин), с целью улучшения формовочных свойств сырьевых концентратов.

Таблица 2

Компонентный состав сырьевых концентратов

Условное обозначение	Содержание сырьевых материалов в концентратах, масс. %					
	песок Ташлинский	песок Туганский	сода синтетическая	сода (ПС ₁)	сода (ПС ₂)	каолин
ПСК-1	-	75	25	-	-	-
ПСК-2	-	75	-	25	-	-
ПСК-3	-	75	-	-	25	-
ПСК-4	75	-	25	-	-	-
ПСК-5	75	-	-	25	-	-
ПСК-6	75	-	-	-	25	-
КПСК-1	-	75	20	-	-	5
КПСК-2	-	75	-	20	-	5
КПСК-3	-	75	-	-	20	5
КПСК-4	75	-	20	-	-	5
КПСК-5	75	-	-	20	-	5
КПСК-6	75	-	-	-	20	5
КСК-1	-	-	80	-	-	20
КСК-2	-	-	-	80	-	20
КСК-3	-	-	-	-	80	20

Третья глава посвящена изучению влияния природы компонентов на особенности физико-химических процессов в увлажненных сырьевых концентратах.

Сырьевые концентраты, представляющие собой двух или трехкомпонентные смеси из дисперсных материалов различной природы, в отличие от многокомпонентных стекольных шихт, являются удобной моделью для изучения влияния химического, гранулометрического и фазового состава сырьевых материалов на кинетику влагопоглощения (рис. 4).

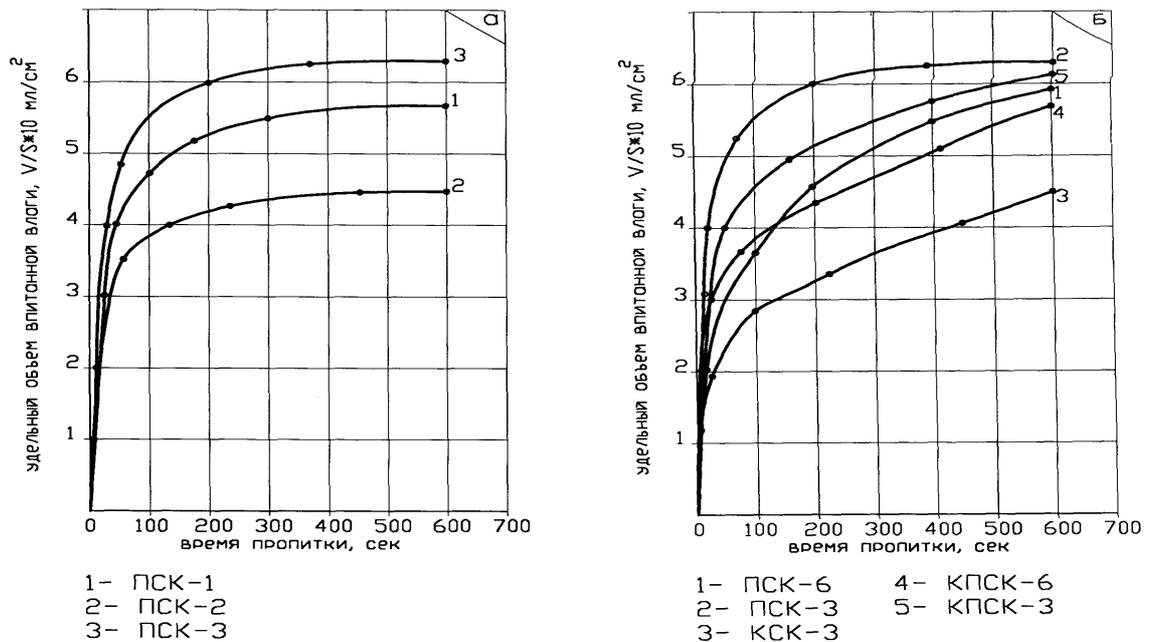


Рис. 4. Кинетика влагопоглощения сырьевых концентратов

Анализ результатов изучения кинетики влагопоглощения методом капиллярной пропитки позволил установить особенности фазовых превращений в сырьевых концентратах на основе исследуемых материалов. Существенное влияние на характер кинетических кривых оказывает содержание в сырьевой смеси химически активных к воде компонентов, и прежде всего кальцинированной соды. Фазовый состав, а также размер и форма частиц соды определяют ее химическую активность, увеличение которой приводит к увеличению скорости влагопоглощения и объема впитанной влаги на первой стадии пропитки. При условии постоянства химического и фазового состава соды на характер кинетических кривых существенное влияние оказывает природа и дисперсность нерастворимых в воде компонентов. Увеличение дисперсности песка обеспечивает высокую скорость влагопоглощения на начальной стадии пропитки и способствует уменьшению скорости влагопоглощения на второй стадии пропитки вследствие закупорки пор, вызванной миграцией пылевидных частиц песка с поровой жидкостью. Введение в состав сырьевых концентратов каолина приводит к изменению характера кинетических зависимостей. Пропитка идет практически с постоянной скоростью, что связано с изменением условий протекания процессов растворения и кристаллизации соды, вследствие образования вокруг частиц каолинита, входящего в состав каолина, прочносвязанных слоев воды, обладающих пониженной растворяющей способностью.

С целью получения наиболее полного представления о качественном и количественном изменении фазового состава сырьевых концентратов при увлажнении и в процессе гранулирования в работе предложено использовать объемное количественное соотношение фаз, которое является фундаментальной характеристикой дисперсных систем и позволяет учитывать присутствие всех фаз в равной степени. При этом независимо от вида технологического воздействия на систему справедливо равенство, являющееся

математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы:

$$K_{T1} + K_{Ж1} + K_{Г1} = K_{T2} + K_{Ж2} + K_{Г2} = \dots = K_{Tn} + K_{Жn} + K_{Гn},$$

где: K_T , $K_{Ж}$, K_G – объемные концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

На основании экспериментальных и расчетных данных построены фазовые диаграммы, наглядно демонстрирующие изменение во времени объемного соотношения фаз в сырьевых концентратах в процессе увлажнения (рис. 5).

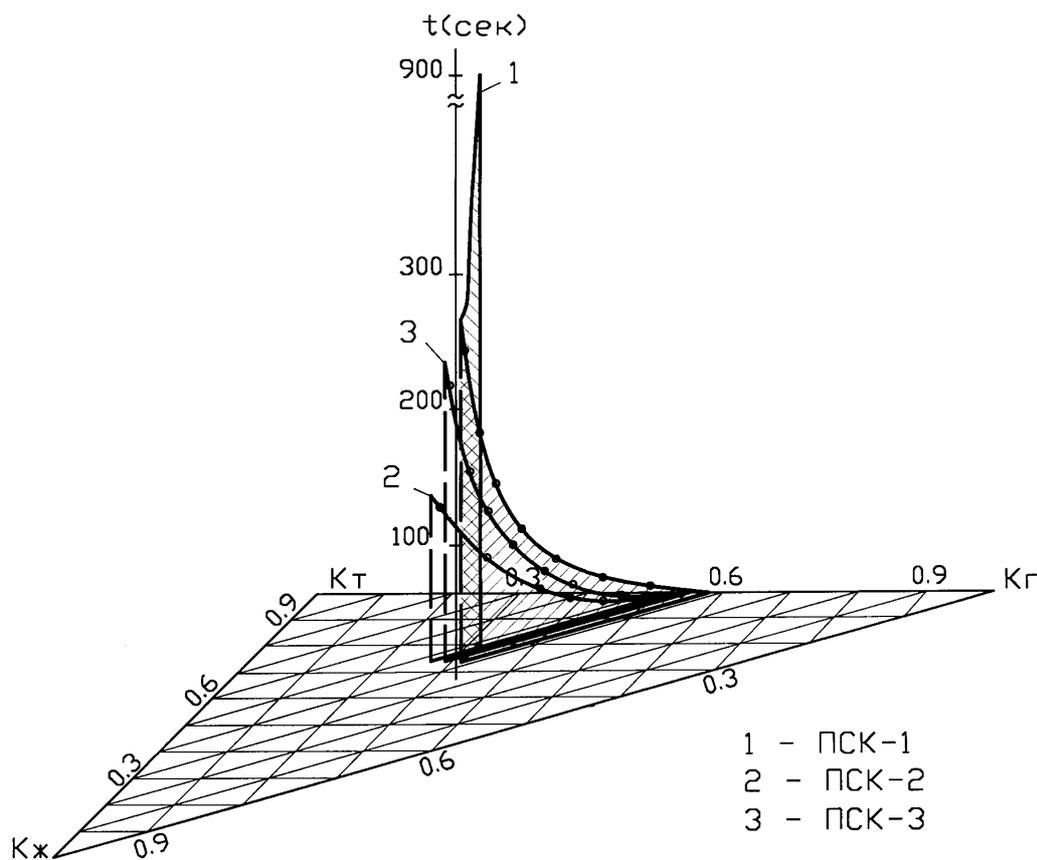


Рис. 5. Фазовая диаграмма для сырьевых концентратов на основе песка и соды

На диаграмме можно выделить три основные стадии пропитки, соответствующие отдельным стадиям процесса гранулообразования.

Начальная стадия пропитки, играющая важную роль в процессе формирования зародышей гранул, сопровождается увеличением объема жидкой фазы и уменьшением объема газовой фазы. Объемная концентрация твердой фазы во время пропитки изменяется незначительно вплоть до водонасыщенного состояния системы. Стабилизация структуры гранул происходит без подвода влаги извне, а вследствие перехода ее в твердофазное состояние в результате кристаллизационных и рекристаллизационных процессов и частичного испарения. Установлена взаимосвязь компонентного состава сырьевых

концентратов и характера фазовых превращений на отдельных стадиях процесса гранулообразования.

Таким образом, фазовые превращения, имеющие место при увлажнении сырьевых концентратов, будут оказывать влияние на выбор способа гранулирования, условия его проведения и механизм гранулообразования.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей уплотнения сырьевых концентратов и стекольных шихт на их основе.

Выбор способа уплотнения стекольных шихт зависит от ряда факторов: компонентного и гранулометрического состава шихт, способа увлажнения и количества вводимой жидкости, от характера физико-химических процессов, имеющих место при увлажнении и уплотнении стекольных шихт, а также параметров работы оборудования.

Особенности выбора способов уплотнения сырьевых концентратов связаны с тем, что наряду с требованиями химической однородности и механической прочности, гранулы должны иметь размер менее 0,8 мм, что соответствует максимально допустимому размеру частиц наиболее грубодисперсного компонента стекольных шихт – песка.

Для подтверждения правильности сделанного на основании кинетики влагопоглощения и фазовых диаграмм прогноза относительно технологических параметров в работе проведена серия опытов по уплотнению сырьевых концентратов методом окатывания, формования и прессования (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика опытов по уплотнению сырьевых концентратов

сырьевой концентрат	способ уплотнения	влажность сырых гранул, %	прочность гранул на сжатие, кг/см ²
ПСК-2	прессование	5-7	9-12
ПСК-3	прессование	5-7	10-12
КСК-2	формование	12-14	3,0-3,5
КСК-3	гранулирование	26-28	4,3-4,5
	формование	11-13	3,5-4,2
КПСК-2	прессование	5-7	12-14
КПСК-3	прессование	5-7	13-15

Для получения гранулированных сырьевых концентратов на основе каолина и соды PC_2 эффективным способом уплотнения является гранулирование методом окатывания и формование методом продавливания через сетку, для сырьевых концентратов на основе каолина и соды PC_1 - формование методом продавливания через сетку, для сырьевых концентратов, содержащих туганский песок - прессование на валковом прессе с последующим доизмельчением полученного продукта в крупку заданного размера.

Результаты опытов по гранулированию и изучению кинетики фазовых превращений позволили расширить имеющиеся представления о механизме

гранулообразования стекольных шихт на основе сырьевых концентратов. Гранулы сырьевого концентрата, представляющие собой капиллярно-пористые тела, выполняют активную роль в процессе формирования гранул стекольной шихты. Вследствие диффузии жидкой фазы из зоны коагуляционных контактов частиц шихты с гранулами сырьевого концентрата происходит уменьшение толщины жидкостных прослоек, увеличение прочности коагуляционных контактов и зародышей гранул на начальной стадии зародышеобразования без значительных механических воздействий. Увеличение объема жидкой фазы за счет растворения соды и ее массоперенос к поверхности гранул за счет многочисленных соударений их друг с другом и о борт тарели создает водонасыщенное состояние, обеспечивающее рост гранул. Стабилизация структуры гранул происходит вследствие процессов кристаллизации и перекристаллизации, чему в значительной степени способствует испарение влаги с поверхности гранул.

Уплотнение стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов методом окатывания на тарельчатом грануляторе и прессования на валковом прессе позволяет получить химически однородную шихту (отклонение в содержании Na_2CO_3 составляет $\pm 0,4\%$) с заданными технологическими свойствами.

Пятая глава посвящена исследованию процесса стекловарения при замене сырьевых материалов на гранулированные сырьевые концентраты.

Для изучения влияния замены традиционных сырьевых материалов сырьевыми концентратами на химическую активность шихт в работе проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы, результаты которых показали, что эндотермические эффекты, соответствующие началу реакций силикатообразования в шихтах с гранулированным сырьевым концентратом (ПСК-3) смещены в область более низких температур в среднем на $20-25^\circ\text{C}$, по сравнению с шихтами на основе традиционных сырьевых материалов. Этой же области соответствуют максимальные потери массы, связанные с выделением двууглекислого газа, что свидетельствует о возросшей химической активности шихт, для подтверждения которой были проведены исследования кинетики силикатообразования.

Оценку скорости реакций силикатообразования осуществляли по значениям энергии активации, расчет которых проводили с использованием результатов термогравиметрического анализа. Исследования проводили на шихтах промышленного состава для производства полубелого и зеленого тарного стекла на основе традиционного сырья и с использованием сырьевых концентратов (КСК-3, ПСК-3). Результаты полученных данных показали, что энергия активации реакций силикатообразования в интервале температур $500-800^\circ\text{C}$ для шихт с сырьевыми концентратами несколько ниже, что подтверждает возросшую химическую активность шихт.

В работе приводятся результаты варок шихт промышленного состава, проведенных в лабораторных и опытно-промышленных условиях. Оценку активности шихт на стадии стеклообразования проводили с помощью рентгенофазового анализа по интенсивности максимумов отражения кварца.

Анализ полученных результатов показал, что для шихт тарного стекла с использованием сырьевых концентратов интенсивности максимумов отражения кварца в интервале температур 900-1200°С ниже, что свидетельствует о возросшей химической активности шихт на стадии стеклообразования.

Известно, что важной характеристикой пригодности того или иного вида сырья являются окислительно-восстановительные свойства, от которых зависит состав, количество растворенных в стекломассе газов и в целом протекание стадии осветления. В качестве оценочной характеристики окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) шихт использовали восстановительное число (ВЧ) и химическую потребность шихты в кислороде (ХПК). Расчет ОВП проводили на примере шихт тарного стекла. Результаты расчета ОВП шихт представлены в таблице 4.

Таблица 4

Окислительно-восстановительный потенциал шихт тарного стекла

сырьевые материалы в составе шихт	ОВФ	количество сырьевого материала, кг/2000кг песка						
		ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	КТ-1	КТ-2	ЗТ-1	ЗТ-2
Na ₂ SO ₄	+0,67	32,32	32,00	157,13	143,2	189,56	143,2	47,24
Fe ₂ O ₃	+0,25	-	-	-	13,20	16,36	13,20	16,36
кокс (85% С)	-5,7	-	-	11,16	21,62	26,76	11,41	3,40
ОВП	-	21,66	21,45	41,64	-23,99	-21,44	34,20	16,36
окраска стекла	-	бесц-ветн.	бесц-ветн.	полу-белое.	кори-чнев.	кори-чнев.	желто-зелен.	зеленое

Сопоставление результатов, представленных в таблице 4, с литературными данными показывает, что значения ОВП шихт ПБ-1 и ПБ-2 соответствуют оптимальной области для бесцветного тарного стекла, шихта ПБ-3 с использованием соды (ПС₂) попадает в область удовлетворительных значений ОВП для полубелого тарного стекла. Шихты ЗТ-1 и ЗТ-2 относятся к окисляющим, что отвечает высокой растворимости серы в форме ионов SO₄²⁻. При этом стекла, сваренные из сильно окисляющей шихты (ЗТ-1), склонны к образованию мошки при изменении печной атмосферы или температуры из-за высокой растворимости SO₃ и его высокого содержания. Поэтому для этой шихты в целях уменьшения растворимости серы можно рекомендовать добавку восстановителя. Для коричневых стекол оптимальные значения ОВП должны быть отрицательными, варка должна проходить в районе минимума на кривой растворимости (ОВП от -21 до -25), что соответствует низкой склонности к вспениванию. Исследуемые шихты КТ-1 и КТ-2 попадают в этот интервал и могут быть использованы для варки коричневых тарных стекол.

ОВП шихт, полученный расчетным путем, дает косвенную оценку окислительно-восстановительных свойств стекломассы, не учитывая реальных условий ведения процесса стекловарения (колебания химического, гранулометрического составов сырья, состава и теплоты сгорания топлива, присутствие в сырьевых материалах примесей и тд.), поэтому параллельно с

расчетным методом оценки ОВП проводили прямое определение с помощью ХПК, используя методику, разработанную в ГИСе.

Результаты экспериментального определения ХПК сырьевых материалов, согласно которых рассчитаны значения ХПК шихт показали, что все шихты тарных стекол на основе исследуемых сырьевых материалов имеют значения ХПК, превышающие 100 мг О₂ на 100 г шихты, что говорит о образовании центров окраски и применении их для получения окрашенных видов стекол.

Таблица 5

Результаты расчета ХПК шихт тарного стекла

сырьевые материалы	ХПК сырьевых материалов, мгО ₂ /100г	состав шихты, Р _i , масс.%						
		ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	КТ-1	КТ-2	ЗТ-1	ЗТ-2
песок ташлинск.	55	59,32	-	-	-	-	-	-
песок туганский	128	-	59,71	57,74	53,93	52,26	54,07	53,33
сода синт.	71	19,85	19,80	-	-	14,90	-	17,95
сода (ПС ₂)	161	-	-	22,68	-	-	-	-
КСК	154	-	-	-	25,85	-	25,93	-
пол. шпат	132	-	-	-	2,27	9,52	2,28	9,66
Na ₂ SO ₄	64	0,96	0,96	-	-	4,98	-	1,26
доломит	46	18,13	18,07	17,89	17,00	17,02	17,05	17,27
глинозем	86	1,74	1,49	1,35	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	121	-	-	-	0,36	0,43	0,36	0,44
кокс	3760	-	-	0,32	0,58	0,59	0,31	0,09
ХПК шихты, мгО ₂ /100 г	-	57,17	100,0	131,8	141,9	134,1	131,9	105,6

Полученные результаты позволили перейти к опытно-промышленным варкам, которые были проведены в условиях Томского электролампового завода. Варку проводили в печи, обогреваемой природным газом со скоростью нагрева 20°/мин, пробы для анализа отбирали через каждые 30 мин. в интервале температур 1000-1400°С. Результаты варок показали полный провар и осветление стекломассы при 1400°С для шихт с использованием сырьевых концентратов, в то время как в пробах с шихтой на основе традиционного сырья наблюдается неполное осветление. Для оценки свойств и качества полученного тарного стекла были подготовлены стандартные образцы и определены коэффициент линейного термического расширения, термостойкость и водостойкость. В целом эти показатели удовлетворяют требованиям ГОСТ к качеству тарного стекла (табл.6).

Физико-химические свойства тарных стекол

тип стекла	свойства стекол		
	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	плотность, г/см ³	водостойкость
Зеленое тарное ЗТ-1	94	2,48	III гидр. класс
Коричневое тарное КТ-1	96	2,50	III гидр. класс

Лабораторные и опытно-промышленные варки стекол подтвердили возможность использования некондиционного сырья в виде гранулированных сырьевых концентратов в производстве тарного, узорчатого и листового стекол. Для получения стекла, удовлетворяющего требованиям отраслевых стандартов по качеству необходимо осуществлять корректировку состава шихт, включая учет их окислительно-восстановительного потенциала.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность доценту Томского политехнического университета, кандидату технических наук Крашенинниковой Надежде Сергеевне за помощь в работе.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Особенности химического и гранулометрического состава кварцевого песка Туганского месторождения и природной соды Михайловского месторождения указывают на целесообразность введения их в состав стекольных шихт в виде гранулированных сырьевых концентратов, представляющих собой гранулы размером менее 0,8 мм, полученных из двух- или трехкомпонентных смесей песка, соды и каолина, обеспечивающих тесный контакт тугоплавких и легкоплавких компонентов шихт и условия для успешного гранулирования, связанные с наличием кристаллогидратной связки - соды и пластификатора – каолина.
2. Химический и фазовый состав соды, а также природа и дисперсность нерастворимых в воде компонентов влияют на характер кинетических зависимостей и основные технологические параметры процесса гранулирования. Использование тонкодисперсного песка и природной соды ПС_2 увеличивает скорость влагопоглощения и объем впитанной влаги на начальной стадии пропитки, что указывает на возможность сокращения времени гранулообразования и значения рабочей влаги окомкования. Уменьшение объема впитанной влаги, в случае пропитки смеси песка и соды ПС_1 , указывает на необходимость увеличения значений рабочей влаги окомкования с целью стабилизации процесса. Введение в состав сырьевых концентратов каолина изменяет характер кинетических кривых. Сравнительно высокая скорость влагопоглощения в течение всего времени пропитки и равномерное увеличение объема впитанной влаги указывает на стабильность процесса гранулообразования при относительно высоком значении рабочей влаги окомкования.

3. Компонентный состав сырьевых концентратов оказывает влияние на объемные концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз. Предложенные фазовые диаграммы демонстрируют изменения во времени концентрации фаз и отражают основные закономерности поведения сырьевых концентратов в процессе гранулообразования
4. Для получения гранулированных сырьевых концентратов на основе каолина и соды PC_2 эффективным способом уплотнения является гранулирование методом окатывания на тарельчатом грануляторе и формование методом продавливания через сетку, для сырьевых концентратов на основе каолина и соды PC_1 - формование методом продавливания через сетку, для сырьевых концентратов, содержащих туганский песок - прессование на валковом прессе с последующим доизмельчением полученного продукта в крупку заданного размера.
5. Расширены современные представления о механизме гранулообразования стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов. Механизм гранулообразования позволил предложить схему расположения рабочих зон на тарели гранулятора, согласно которой зона подачи шихты в воздушно – сухом состоянии и воды совпадают с зоной образования зародышей. Предложенная схема позволила разработать технологию получения химически однородной стекольной шихты методом окатывания при влагосодержании гранул 27-29% и прочности 1,2 – 1,4кг/ гранулу.
6. Прессование стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов позволяет получить химически однородную плитку при давлении 10-12 мПа, скорости вращения валков 20-22 об/ мин. и влагосодержании 5-7%.
7. Смещение в среднем на 20-25°C эндоэффектов, соответствующих началу реакций силикатообразования, в сторону более низких температур и уменьшение энергии активации реакций силикатообразования в интервале температур 500-800°C для шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов связано с тонкодисперсностью и формой частиц туганского песка, наличием дефектов его структуры, высокой химической однородностью шихт и тесным контактом реагирующих тугоплавких компонентов с содой.
8. Использование окислительно-восстановительного потенциала и химической потребности в кислороде в качестве оценочной характеристики окислительно-восстановительного состояния шихты на основе гранулированных сырьевых концентратов позволяет прогнозировать стабильность процесса стекловарения и окраску стекла.
9. На примере песка и каолина Туганского месторождения и природной соды Михайловского месторождения показана возможность использования некондиционного сырья в стекловарении в виде гранулированных сырьевых концентратов, позволяющих создавать запасы природного сырья в виде больших партий, обеспечивающих удовлетворительное постоянство химического состава.

Публикации по теме диссертации

1. Крашенинникова Н.С., Петровская И.В., Верещагин В.И. Влияние химического состава природной соды на фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах //Матер. научно – практической конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”.- Томск: изд-во ТПУ, 2000.-с.41-43;
2. Крашенинникова Н.С., Петровская И.В. К вопросу о рациональном использовании соды Михайловского месторождения //Матер. док. IV Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. ак. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоения недр”.-Томск: изд-во ТПУ, 2000.-с.549-550;
3. Крашенинникова Н.С., Петровская И.В., Формалева М.Ю. Способ решения проблемы дефицита содосодержащего сырья //Матер. областной научно – практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”.- Томск: изд-во ТПУ, 2000.-с.14;
4. Krascheninnikova N.S., Petrowskaja I.V., Vereschagin V.I. The effet of sodocontaining components upon the mechanism of granular – formation in glass charge //The 4th Korea – Russia International Symposium on Science and Technology, at the University of Ulsan.-Korea, 2000.-S.321-323;
5. Крашенинникова Н.С., Петровская И.В., Нефедова И.М. Влияние кристаллизационных процессов на формовочные свойства стекольных шихт //Труды Международной научно – практической конференции “Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты. - Кемерово. 2000.-с.96-98;
6. Фролова И.В., Казьмина О.В., Крашенинникова Н.С., Верещагин В.И. Использование местных сырьевых материалов в стекольной промышленности //Матер. Международной научно – практической конференции “Технические науки, технологии и экономика”. - Чита, 2001.-Ч.1.-с.176-181;
7. Фролова И.В., Казьмина О.В. Возможности использования туганского песка в производстве стекла //Матер. третьей региональной Молодежной научно – практической конференции, посвященной 70-летию химического факультета ТГУ “Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент”.-Томск: Изд-во Томского университета, 2002.-с.102-103;
8. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах при уплотнении //Стекло и керамика.-2002.-№12.-с.38-42;
9. Заявка № 2003103877. Способ подготовки шихты для производства стекла. Фролова И.В., Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В. МПК С03 В 1/00. Приоритет от 10.02.03;
10. Заявка № 2003103813. Сырьевой концентрат для производства стекла и способ его получения. Фролова И.В., Крашенинникова Н.С., Верещагин В.И. МПК С03 В 1/00. Приоритет от 10.02.03;

11. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Использование в производстве стеклотары нетрадиционных видов сырья с учетом их окислительно-восстановительных характеристик //Матер. II Всероссийской научной конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”.-Томск: Изд-во ТПУ, 2002.-с.171-173;
12. Казьмина О.В., Фролова И.В., Мегера Е.А. Окислительно - восстановительные свойства стекольных шихт для производства тарного стекла //Труды VI Международного симпозиума им. ак. М.А. Усова студентов, аспирантов и молодых ученых “Проблемы геологии и освоения недр”. - Томск: изд-во ТПУ, 2002.-с.542-543.