

морфного перехода  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. Мощный эндоэффект при 800–820 °С можно отнести к процессу разложения частично закарбонизированных аморфных ГСК. Слабый эндоэффект при 890 °С обусловлен разложением карбоната кальция. Экзоэффект при 840–870 °С связан с топотактическим переходом аморфных низкоосновных ГСК в волластонит. Практически все дифракционные отражения соответствуют низкотемпературной модификации кварца, а также кальциту и портландиту.

Таким образом, результатом выполненной работы стало получение силикатного строительного материала гидротермального твердения с высокими показателями механической прочности. Механоактивация известково-кварцевой смеси позволяет перейти от автоклавной технологии твердения к пропариванию без ухудшения строительно-технических свойств материала. Рассмотрен механизм твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей разной активности в условиях пропаривания. Представленные результаты позволяют сделать вывод о значительном влиянии состава сырьевой смеси на количество и структуру получаемых при твердении вяжущего новообразований. Установлено, что практически все гидросиликатные новообразования имеют рентгеноаморфный характер.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Talling B., Krivenco P. Blast furnace slag – the ultimate binder [Электронный ресурс]. <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 15.10. 2010).
2. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2007. – С. 179–184.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

***С. В. Мулеванов (smulevanov@mail.ru), В. М. Нарцев, Н. В. Осипенко,  
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород***

**Ключевые слова:** стекольная шихта, коэффициент однородности, рентгенофлуоресцентный анализ, дисперсионный анализ

**Key words:** glass batch, homogeneity coefficient, X-ray fluorescence analysis, variance analysis

Необходимое условие повышения качества стеклянных изделий – достижение высокой химической однородности шихты. При недостаточной однородности стекольной шихты замедляется процесс стеклообразования и появляются локальные неоднородности химического состава расплава, что приводит к возникновению различных пороков – преимущественно свиелей и шихтных камней.

Для обеспечения необходимой однородности шихты следует контролировать отклонения концентрации ее компонентов на всех стадиях приготовления и транспортировки стекольной шихты. В практике отечественных производителей стекла наиболее широкое распространение получила оценка однородности по результатам химического анализа шихты, которая включает методики определения содержания углекислого натрия, карбонатов кальция и магния, а также метод Лахти (определение нерастворившегося в кислоте остатка).

При определении содержания углекислого натрия охлажденную после кипячения в дистиллированной воде навеску шихты титруют 1 N раствором HCl по фенолфталеину до обесцвечивания раствора. Для определения содержания карбонатов кальция и магния в раствор, оставшийся после титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавляют 1 N раствор соляной кислоты и нагревают с целью разложения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Охладив раствор до комнатной температуры, оттитровывают избыток HCl раствором NaOH в присутствии индикатора бромфенолового голубого. Метод Лахти заключается в растворении пробы шихты в соляной кислоте, отделении нерастворившегося остатка и его взвешивании. На основе результатов проведенных анализов делают вывод о степени однородности шихты по отклонению содержания анализируемого компонента от заданного рецепта в трех пробах [1]:

**Категория однородности  
стекольной шихты**

**Отклонение от  
заданного рецепта, мас. %**

|         |           |
|---------|-----------|
| 1 ..... | 0–0,20    |
| 2 ..... | 0,21–0,40 |
| 3 ..... | 0,41–0,60 |
| 4 ..... | 0,61–0,80 |
| 5 ..... | 0,81–1,0  |

Небольшая величина различий между результатами анализа частных проб указывает на высокое качество стекольной шихты по показателю однородности. Чувствительность перечисленных методов не превышает 0,20 мас. %, что принципиально не позволяет оценивать однородность шихты в 1-й категории качества. Помимо низкой чувствительности традиционные аналитические методы отличаются трудоемкостью и требуют немалых затрат времени. В этом отношении более перспективны физико-химические методы, в частности, измерение электропроводности (кондуктометрия) щелочных растворов, полученных выщелачиванием стекольной шихты [2].

При наличии в шихте компонентов, содержащих калий, однородность можно определять радиометрическим методом [3]. Природный химический элемент калий кроме стабильных изотопов  $^{39}\text{K}$  и  $^{41}\text{K}$  содержит  $\beta$ -радиоактивный изотоп  $^{40}\text{K}$ . Содержание калия в анализируемой пробе устанавливают по его активности в 0,05 М растворе с помощью градуировочного графика, отражающего зависимость концентрации элемента от активности пробы. Радиометрический метод контроля однородности шихты характеризуется большей экспрессностью и точностью, чем химические методы.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа, получивший широкое распространение в современном производстве стекла [4], может быть успешно использован и при определении однородности шихты. Он основан на регистрации и анализе характеристического рентгеновского излучения (флуоресценции) химических элементов, входящих в состав компонентов шихты. Интенсивность линий рентгеновской флуоресценции определяется содержанием анализируемого элемента и его атомной массой. Для точного выявления анализируемого элемента строится градуировочный график по результатам калибровки спектрометра с применением стандартных образцов.

Для установления однородности методом рентгенофлуоресцентного анализа в стекольную шихту вводят трассеры (индикаторы), содержание которых определяют в различных точках контроля. В качестве трассеров целесообразно использовать элементы с порядковыми номерами 20–56. Применение легких элементов с порядковыми номерами меньше 20 сопряжено с тем, что на спектр большое влияние оказывает атмосфера, поэтому возникает необходимость в вакуумной откачке воздуха либо продувке камеры гелием, а это существенно усложняет анализ. Тяжелые элементы испускают кванты с более высокой энергией, однако для их регистрации приходится использовать более сложные детекторы с высоким разрешением по энергии. С учетом стоимости и доступности наиболее перспективными трассерами следует признать Са, Zn и Ва.

Для обработки экспериментальных данных наиболее эффективен метод дисперсионного анализа [5]. Суть нового метода заключается в том, что на стадии приготовления в стекольную шихту вводят 100 ppm (0,01%) трассера. При анализе однородности шихты после ее перемешивания из разных участков смесителя с помощью щупа отбирают пять проб, причем масса одной пробы должна составлять 0,002% от массы загрузки. Пробы из поверхностного слоя шихты не отбирают вследствие повышенного содержания в них легких компонентов. Для получения достоверных результатов максимальная масса всех частных проб не должна превышать 0,03% от массы загрузки (около 15 проб).

При исследовании кинетики перемешивания шихты пробы обычно отбирают из смесителя с интервалом в 1 мин. Далее каждую пробу делят на четыре части и, таким образом, выполняют анализ 20 образцов. Это необходимо для оценки воспроизводимости результатов рентгенофлуоресцентного анализа.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитывают коэффициент вариации  $VC$ , с помощью которого оценивают однородность шихты. Пример расчета коэффициента вариации по результатам анализа содержания трассера в сухой шихте после перемешивания в барабанном смесителе в течение 2 мин рассмотрен ниже.

Результаты анализа содержания трассера в пяти пробах, каждая из которых была разделена на четыре части, представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Результаты анализа содержания трассера ZnO**

| Часть пробы | Содержание трассера, ppm |         |         |         |         |
|-------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
|             | проба 1                  | проба 2 | проба 3 | проба 4 | проба 5 |
| 1           | 97,0                     | 103,0   | 106,0   | 96,0    | 93,0    |
| 2           | 98,0                     | 102,0   | 105,0   | 97,0    | 94,0    |
| 3           | 98,0                     | 102,0   | 105,0   | 95,0    | 92,0    |
| 4           | 96,0                     | 103,0   | 105,0   | 95,0    | 93,0    |

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, рассчитывают основные статистические параметры распределения содержания трассера: средние арифметические, отклонения от средних арифметических, квадраты отклонений и суммы квадратов отклонений (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Статистические параметры распределения содержания трассера внутри проб**

| Статистические параметры  | Содержание трассера, ppm |         |         |         |         |
|---------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                           | проба 1                  | проба 2 | проба 3 | проба 4 | проба 5 |
| $\bar{x}$ (средн. арифм.) | 97,25                    | 102,50  | 105,25  | 95,75   | 93,00   |
| $(x_i - \bar{x})$         | - 0,25                   | 0,50    | 0,75    | 0,25    | 0,00    |
|                           | 0,75                     | - 0,50  | - 0,25  | 1,25    | 1,00    |
|                           | 0,75                     | - 0,50  | - 0,25  | - 0,75  | - 1,00  |
|                           | - 1,25                   | 0,50    | - 0,25  | - 0,75  | 0,00    |
| $(x_i - \bar{x})^2$       | 0,06                     | 0,25    | 0,56    | 0,06    | 0,00    |
|                           | 0,56                     | 0,25    | 0,06    | 1,56    | 1,00    |
|                           | 0,56                     | 0,25    | 0,06    | 0,56    | 1,00    |
|                           | 1,56                     | 0,25    | 0,06    | 0,56    | 0,00    |
| $\sum(x_i - \bar{x})^2$   | 9,25                     |         |         |         |         |

Результаты расчета статистических параметров распределения содержания трассера по всей выборке приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

**Статистические параметры распределения содержания трассера по всей выборке**

| Статистические параметры  | Содержание трассера, ppm |         |         |         |         |
|---------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                           | проба 1                  | проба 2 | проба 3 | проба 4 | проба 5 |
| $\bar{x}$ (средн. арифм.) | 98,8                     |         |         |         |         |
| $(x_i - \bar{x})$         | - 1,75                   | 4,25    | 7,25    | - 2,75  | - 5,75  |
|                           | - 0,75                   | 3,25    | 6,25    | - 1,75  | - 4,75  |
|                           | - 0,75                   | 3,25    | 6,25    | - 3,75  | - 6,75  |
|                           | - 2,75                   | 4,25    | 6,25    | - 3,75  | - 5,75  |
| $(x_i - \bar{x})^2$       | 3,06                     | 18,06   | 52,56   | 7,56    | 33,06   |
|                           | 0,56                     | 10,56   | 39,06   | 3,06    | 22,56   |
|                           | 0,56                     | 10,56   | 39,06   | 14,06   | 45,56   |
|                           | 7,56                     | 18,06   | 39,06   | 14,06   | 33,06   |
| $\sum(x_i - \bar{x})^2$   | 411,8                    |         |         |         |         |

Далее определяют статистические параметры распределения содержания трассера между пробами. Сумму квадратов линейных отклонений между пробами рассчитывают по формуле

$$\sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(между пробами)}} = \sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(по всей выборке)}} - \sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(внутри проб)}} \quad (1)$$

Число степеней свободы  $f$  устанавливают по формуле

$$f = n - 1, \quad (2)$$

где  $n$  – количество проб.

Дисперсию  $S^2$  определяют по формуле

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / f, \quad (3)$$

а стандартное отклонение  $S$  – по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{f}}. \quad (4)$$

Результаты расчета степеней свободы, дисперсии и стандартного отклонения по всей выборке, внутри проб и между пробами приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

#### Результирующие статистические параметры

| Результаты расчета | Сумма квадратов отклонений<br>$\sum (x_i - \bar{x})^2$ | Степень свободы<br>$f$ | Дисперсия<br>$S^2$ | Стандартное отклонение<br>$S$ |
|--------------------|--|------------------------|--------------------|-------------------------------|
| По всей выборке    | 411,8  | 19,0                   | 21,7               | 4,7                           |
| Внутри проб        | 9,3  | 15,0                   | 0,6                | 0,8                           |
| Между пробами      | 402,5  | 4,0                    | 100,6              | 10,0                          |

Коэффициент вариации (показатель степени однородности шихты) рассчитывают по формуле

$$VC = \frac{S_{\text{(между пробами)}}}{X_{\text{( по всей в выборке)}}} \cdot 100\%; \quad (5)$$

$$VC = \frac{10}{98,8} \cdot 100\% = 10\%.$$

Показатель  $VC$  однозначно характеризует однородность шихты при условии, что погрешность химического анализа существенно ниже, чем отклонения результатов анализа между пробами. Проверка этого условия выполнена по критерию Фишера  $F$ , который определяется путем отнесения дисперсии концентрации трассера между пробами к дисперсии концентрации трассера внутри проб:

$$F = S^2_{\text{(между пробами)}} / S^2_{\text{(внутри проб)}}. \quad (6)$$

При значениях критерия Фишера более 3 можно сделать вывод об адекватности коэффициента вариации по показателю однородности шихты. Для наших условий  $F = 100,6/0,6 = 167 > 3$ . Аналогично могут быть определены показатели однородности и их изменения на последующих этапах транспортировки и загрузки шихты в стекловаренную печь.

Предлагаемый метод обеспечивает высокую точность и надежность результатов оценки однородности стекольной шихты. Высокая чувствительность метода позволяет оценить однородность в 1-й категории, что создает принципиальную возможность для дальнейшего улучшения качества шихты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Правила технической эксплуатации стеклотарных заводов / Министерство промышленности строительных материалов СССР. – М.: Стройиздат, 1977. – 198 с.
2. Мельниченко Л. Г., Сахаров Б. П., Сидоров Н. А. Технология силикатов. – М.: Высшая школа, 1965. – 250 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.

4. Горбачев В. В., Санков В. Е. Особенности рентгеноспектрального анализа стекольной шихты // Исследования по разработке технологии активации сырья и шихты с целью интенсификации стекловарения: сб. науч. тр. – М.: ГИС, 1987. – С. 3–6.
5. Rikken F. Focus on mixer performance and glass batch quality // Glass International. — 2004. — № 5. — P. 76–77.

## **ВЛИЯНИЕ УГЛЕПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ НА ФОРМОВОЧНЫЕ, СУШИЛЬНЫЕ И ОБЖИГОВЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ МАССЫ**

***А. Г. Ткачев, Е. А. Яценко, В. А. Смолий (vikk-toria@yandex.ru),  
А. С. Косарев, Е. Б. Дзюба, Южно-Российский государственный  
технический университет (Новочеркасский политехнический  
институт), Ростовская обл., г. Новочеркасск***

**Ключевые слова:** отходы угольного производства, шахтные породы, утилизация, строительные материалы, керамическая масса, усадка, водопоглощение, плотность, пористость, прочность

**Key words:** waste of coal manufacture, mine breeds, recycling, building materials, ceramic weight, shrinkage, water absorption, density, porosity, durability

Отходы угольного производства – остатки деятельности шахт и обогатительных фабрик, попадая в окружающую среду, оказывают негативное влияние на природный ландшафт и здоровье человека. Утилизация углепромышленных отходов ведется крайне медленными темпами, как минимум, на порядок отстающими от темпов их накопления [1, 2]. В ближайшей перспективе доля углеродсодержащих отходов добычи и переработки угля будет неуклонно расти, поскольку энергетическая стратегия России до 2030 г. предполагает значительное увеличение доли угля в топливном балансе страны. По данным Госкомэкологии РФ, на территории Ростовской области ежегодно образуется 7–8 млн. т промышленных отходов, основная часть которых принадлежит предприятиям угледобывающей промышленности Восточного Донбасса. К твердым отходам добычи, обогащения и использования угля относятся свежедобываемые и перегоревшие шахтные породы, а также отходы углеобогачительных фабрик и тепловых электростанций – золошлаки.

Между тем особенности вещественного состава и технологических свойств углепромышленных отходов позволяют рассматривать их как вторичное минеральное сырье, которое может быть успешно использовано для производства строительных материалов в промышленных масштабах [3, 4]. Практика работы многих кирпичных заводов показала, что шахтные породы – отходы угледобычи и углеобогащения – в большинстве случаев могут найти применение в качестве добавок в шихту для изготовления кирпича. Влияние таких добавок на технологические и эксплуатационные свойства готового продукта проявляется по-разному. Если отход не содержит заметного количества углеродсодержащих веществ, то в керамической массе он выполняет роль отошающего компонента, улучшающего сушильные свойства массы. Что касается прочности обожженных образцов, изготовленных с использованием отходов, то изменение данной характеристики предсказать сложно. Это относится и к формовочным свойствам керамической массы [5–9]. Методики расчета численного влияния пород-отходов на технологические свойства и показатели качества готового продукта неизвестны, в связи с чем выявлять это влияние приходится экспериментальным путем. Однако на практике установлено, что в том случае, если глинистое сырье и отход совместно удовлетворяют предъявляемым требованиям, то применять отход наиболее целесообразно при пластическом способе производства кирпича.

Для экспериментального изучения влияния добавок различных отходов углеобогащения на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы в качестве исходного сырья использовали глину Ильичевского месторождения (Ростовская обл.) и ее смеси с разными количествами отходов углеобогащения. Опыт работы Ильичевского кирпичного завода (Ростовская обл., г. Новошахтинск, пос. Ильичевка) свидетельствует о том, что такое сырье вполне пригодно для получения продукции, удовлетворяющей требованиям