

морфного перехода β -кварца в α -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 Na_2CO_3 , добавляют 1 N раствор соляной кислоты и нагревают с целью разложения CaCO_3 и 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}K и ^{41}K содержит β -радиоактивный изотоп ^{40}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 $\sum (x_i - \bar{x})^2$ | Степень свободы f | Дисперсия S^2 | Стандартное отклонение 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 отошщающего 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