

темно-коричневе забарвлення. Це можна пояснити тим, що під час отоплення покриття, іони Cu^{2+} переходять у іони Cu^+ , які не забарвлюють скляне покриття [7]. Отже, покриття має такий самий колір, як покриття вихідного складу без введення барвника (таблиця).

Висновки. Встановлено, що приготування однорідних склоутворювальних фосфатних розчинів для одержання кольорових склопокриттів вимагає певного порядку зливання компонентів. Ця концентрація барвників в об'ємі дає змогу одержати світлозабарвлені покриття.

1. Кисличина Р.І. *Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Автореф. дис... канд. техн. наук.* – Дніпропетровськ, 2006. 2. Дмитрик І.С. *Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Автореф. дис... канд. техн. наук.* – Дніпропетровськ, 2006. 3. Кузнецова Л.А., Голубева Т.Ю., Хашковський С.В. *Химически стойкие эмали, полученные методом золь-гель технологии // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Тр. XVII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Ч. II. Стендовые доклады.* – СПб., 1997. – 79 с. 4. Стоишкус С.Ю., Шевченко В.В. *Разработка оптимальных составов растворов для получения цветных стекловидных покрытий по растворной технологии // Тез. докл. Респ. конф. “Пути внедрения научно-технического прогресса в стекольной промышленности”.* – Паневежис, 1987. – С. 12–13. 5. Бабаджанова О.Ф., Вахула Я.І., Васійчук В.О., Токарев В.С. *Дослідження легкоплавкого скла як наповнювача полімерів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2005. – №536. – С.228–231. 6. Штин А. П., Фотеев А.А., Ходос М.Я. *Физико-химические свойства щелочноалюмофосфатных стекол // Физика и химия стекла.* – 1986. – С. 80–86. 7. Яцишин Й.М. *Технологія скла: В 3ч. Ч.1. Фізика і хімія скла.* – Львів, 2001. – 188 с.

УДК 666.646

В.В. Дубина, і.В. Солоха, М.М. Гивлюд, З.І. Боровець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ТЕРМОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАС ГЛИНА-ВІДХОДИ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ І ПРОЕКТУВАННЯ КРИВОЇ ВИПАЛУ СТІНОВИХ БЛОКІВ

© Дубина В. В., Солоха І. В., Гивлюд М.М., Боровець З.І., 2007

Здійснено термографічні дослідження процесу випалу мас глина-відходи збагачення вугілля та на основі одержаних результатів спроектована крива випалу стінових блоків.

Thermal-graphic experiments of annealing process the mass “clay-waste products of purity coal” are conducted. Curve of annealing wall brick is projected on the basis of received results.

Постановка проблеми. У технологічному процесі одержання керамічних стінових матеріалів із відходів вуглезбагачення випал виробів є одним із найвідповідальніших періодів технології, в якому технологічні і теплотехнічні закономірності взаємопов'язані між собою. Процеси тепло- і масообміну відбуваються одночасно, накладаються один на одного. У зв'язку з цим дослідження і проектування режиму випалу тісно пов'язано з дослідженням процесів тепло- і масообміну при фазових і хімічних перетвореннях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За мінерально-фазовим складом відходи збагачення вугілля є багатокомпонентними системами із значними включеннями вугілля (від 10 до 30% за масою), що значно ускладнює випал. Тривалість випалу виробів із вуглевмісних мас значною мірою обумовлюється тривалістю процесу вигорання палива-вугілля із тіла керамічного матеріалу

за рахунок дифузії кисню із пічних газів . Під час вибору оптимального режиму випалу керамічних виробів в роботі [1] запропоновано враховувати величину термічних напружень, яка залежить від температурного перепаду по перерізу виробу . На теперішній час одержаних результатів недостатньо для розроблення технологічних параметрів випалу якісних стінових керамічних виробів із відходів вуглезбагачення Львівсько-Волинського басейну.

Мета роботи. Спроекувати криву випалу стінових блоків із відходів вуглезбагачення з врахуванням процесів тепло-масообміну під час випалу.

Методи досліджень та матеріали. Технологічні і фізико-механічні випробування здійснювали з використанням методик, викладених в стандартах на глинисту сировину. Диференційно-термічний аналіз проводився при швидкості нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Оптико-мікроскопічні дослідження здійснювали за допомогою оптичного мікроскопа CARL CELS JENA і цифрового фотоапарата OLYMPUS Mju 1000.

Для дослідження процесів тепло- і масо- переносу в керамічних масах використана методика диференціальних термопар з метою встановлення, температурних полів, термічних ефектів і термічних характеристик в процесі їх випалу[2]. Записані потенціометром КСП-4 криві температурних полів експериментальних зразків під час нагрівання використовують для визначення термічних характеристик під час розрахунку критеріїв переносу тепла і маси. Схема розміщення диференціальних термопар у зразку зображена на рис. 1.

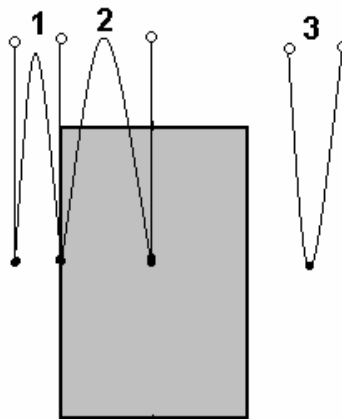


Рис.1. Схема розміщення диференціальних термопар в зразку: 1 – вимірює перепад температур поверхня-середовище печі; 2 – відповідно центр зразка-поверхня зразка; 3 – температура в середовищі печі

Під час випалу в печі з постійною швидкістю циліндричних зразків діаметром 23 мм і завдовжки 40 мм, їх торці ізолюються каоліновою ватою, що дає змогу використати для обробки експериментальних термограм розв'язання задачі для необмеженого циліндра.

Як вихідні матеріали для досліджень використовували відходи вуглезбагачення Львівсько-Волинського басейну і глинисту породу (сировина Жовківського цегельного заводу). У відходах вуглезбагачення вміст глинистої фази становить 50–70%; кварцу коливається в межах 15–30%, наявність домішок кальцію, доломіту, польового шпату, піриту 2–5%. Глиниста речовина представлена гідролудою, хлоритом, каолінітом.

Результати досліджень. Під час нагрівання проби шахтної породи на кривій ДТА можна відмітити екзотермічні ефекти при температурах 300°C і 620°C . При температурі 300°C відбувається вигорання низькотемпературних органічних речовин, а при температурі 620°C починається інтенсивне вигорання вугілля. На екзотермічний ефект вигорання вугілля накладаються незначні ефекти дегідратації глинистих речовин (рис.3.2.1 крива 2).

Під час нагрівання глини до температури 140°C спостерігається виділення фізично зв'язаної води. Екзотермічний ефект при температурі 350°C пов'язаний з вигоранням гумусових частинок і

окисленням залізо-сульфатних частинок. Ендотермічний ефект при температурі 460⁰С пов'язаний з розкладом карбонатних і сульфатних сполук. Ендотермічний ефект при температурі 640⁰С спричинений дегідратацією глинистих мінералів, а ендотермічний ефект при температурі 860⁰С пов'язаний з розкладом карбонатів.

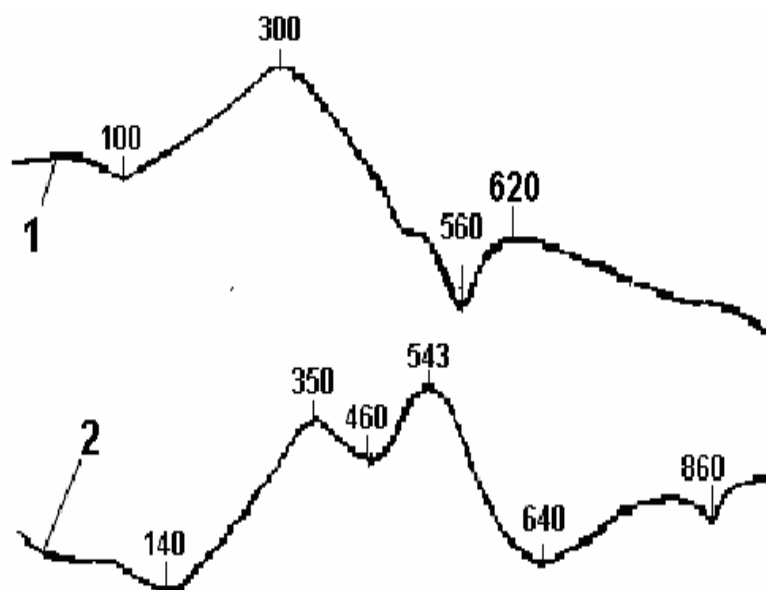


Рис. 2. Криві ДТА шахтної породи (крива 1) і глини (крива 2)

Як показали раніше проведені дослідження, добавка до глин шахтних порід сприяє розширенню температурного інтервалу випалу, покращанню спікання, збільшенню пористості черепка, що позитивно впливає на якісні показники цегли. Враховуючи це, досліджували вплив добавок глини до шахтної породи на фізико-механічні показники. Склади досліджуваних мас наведені в табл. 1.

Шахтну породу і глину попередньо висушували до вологості 8% і подрібнювали, до повного проходження через сито №1. Маси затворяли водою в кількості, необхідній для отримання пластичного тіста нормальної формувальної вологості. Пластичну масу переминали і залишали на вилежування в ексикаторі протягом 24 год. Маса Ш-1 є оптимальною за технологічними властивостями при максимальному вмісті шахтної породи. Добавка глини з числом пластичності 26 до шахтної породи призводить до підвищення пластичності маси з 8,1 (шахтна порода – 100 мас. %) до 14,5 (глина – 18 мас. %, шахтна порода – 82 мас. %). Повітряне зсідання маси із збільшенням вмісту глини, зростає від 2,6 до 5,1%. Формувальна вологість змінюється незначно і становить 17–18 %.

Результати досліджень з визначення температурних полів під час нагрівання модельних зразків із дослідних мас в електропечі показані на рис. 3.

Таблиця 1

Склади і технологічні властивості мас

Шифри маси	Склади мас, мас. %	W _{фор.} , %	Число пластичності	Повітряне зсідання, %
Г-0	Глина – 100	22	26	8,5
Ш-0	Шахтна порода – 100	17	8,1	2,6
Ш-1	Глина – 18; шахтна порода – 82	18	14,5	5,1

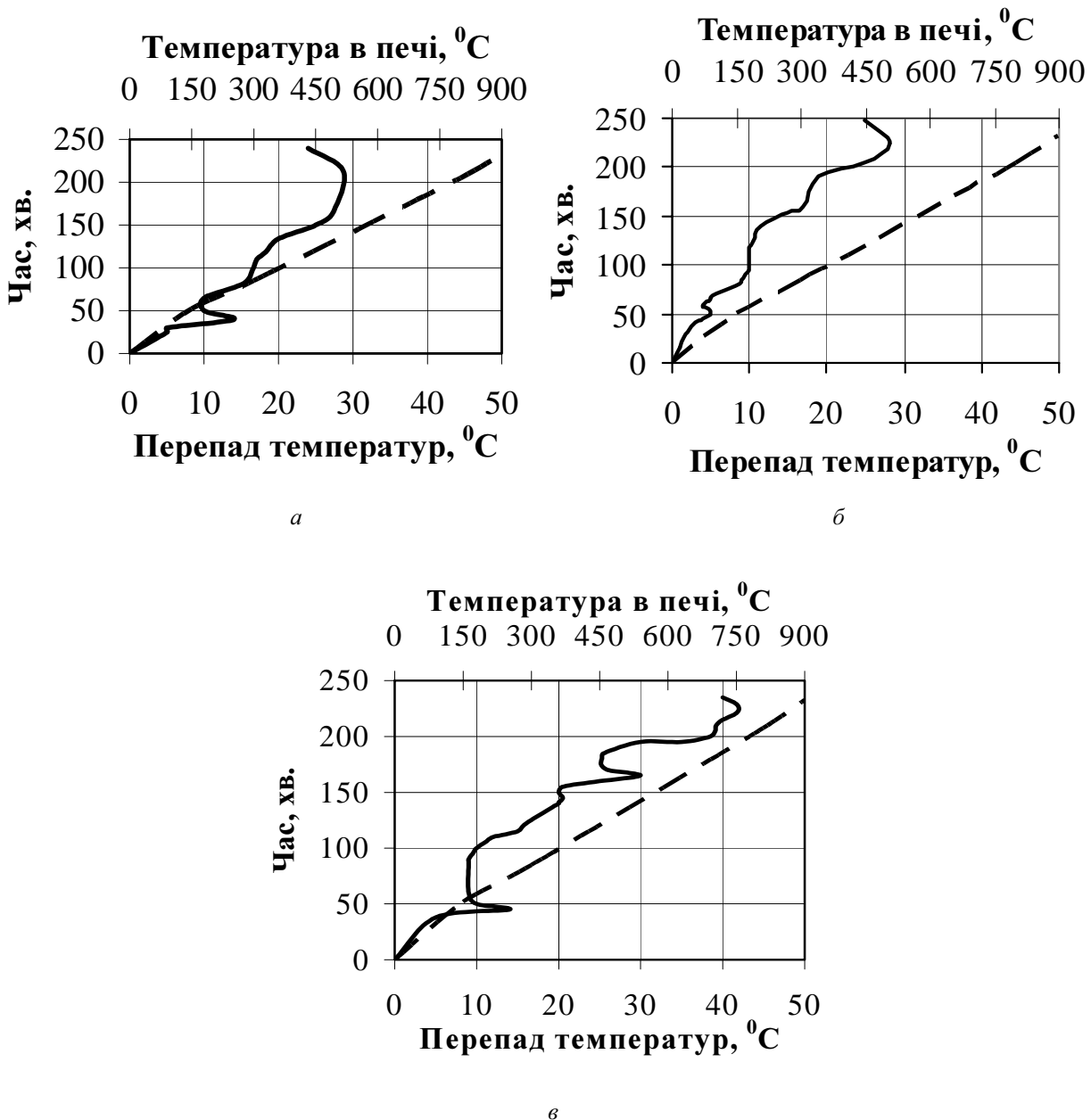


Рис. 3. Диференціальні криві нагрівання сирих зразків: а – маса Ш-1; б – маса Ш-0; в – маса Г-0.
 — різниця температур поверхні і центра зразка;
 ----- температура в печі

Отримані диференціальні криві (рис. 3) для модульних зразків із відходів вуглезбагачення істотно відрізняються від таких самих для глини. Під час випалу зразків із відходів вуглезбагачення відбувається накладання теплових ефектів, характерних як для глинистих компонентів, так і для органічних компонентів матеріалу. Ці процеси компенсують один одного і через це в цьому матеріалі не відбувається великих температурних перепадів. Відомо, що за відсутності будь-якого теплового ефекту, розподіл температури в одновимірних задачах при квазістаціонарному режимі нагрівання описується законом параболи, а температура будь-якої точки стає лінійною функцією часу [8]. Це і спостерігається до 300°C. Потім цей перепад дещо зменшується за рахунок перебігу процесів дегідратації глинистої речовини, які починаються також з поверхні матеріалу. Максимум ендотермічного ефекту припадає на 660°C для глини і 540°C для шахтної породи, що підтверджується наявністю перегину на диференційній кривій. З підвищенням температури вона починає зменшуватися для мас Ш-0 і Ш-1, що свідчить про наявність тепловиділення.

У разі повторного нагрівання зразків з вмістом відходів вуглезбагачення ендотермічні ефекти, пов'язані з дегідратацією глинистої речовини відсутні. Відхилення від лінійного характеру нагрівання матеріалу відбувається лише за рахунок вигорання залишків вуглецю вугілля, які не встигли вигоріти.

На основі одержаних результатів розраховані значення коефіцієнта температуропровідності a_e .

Допустиму швидкість нагрівання і охолодження керамічних матеріалів можна визначити за формулою, яка отримується з критерію F_0 [2]

$$V_{\text{дон}} = \frac{\Delta t_{\text{дон}} \cdot a}{K \cdot S^2}, \quad (1)$$

де $\Delta t_{\text{дон}}$ – максимально допустимий перепад температури в тілі матеріалу; a – температуропровідність, м²/год; S – визначальний розмір при симетричному двосторонньому нагріванні пластини дорівнює 0,5 її товщини, м; K – коефіцієнт форми тіла (для пластини дорівнює 0,50; для циліндра – 0,25).

Для визначення максимально допустимого температурного перепаду (табл. 2) зразки нагрівали з різною швидкістю, фіксуючи при цьому перепад температури між поверхнею і центром за допомогою диференціальної термопари, а після закінчення експерименту зразки підлягали візуальному огляду на наявність руйнувань. Маючи значення ефективного коефіцієнта температуропровідності (табл. 3.) і значення максимально-допустимого перепаду температур між поверхнею і центром зразка, за формулою (1) розрахована допустима швидкість нагрівання натурального зразка блока розміром 288×250×180 мм, для різних періодів випалу.

Таблиця 2

Розрахунок швидкості нагрівання натурального зразка виробу із маси Ш-1

Періоди випалу	Температурний інтервал, °С	Максимально допустимий перепад, °С	Температуропровідність, м ² /год	Допустима швидкість нагрівання, °С/год
Період нагрівання матеріалу	20-300	125	0,00122	27,1
Період загорання вуглецю	300-650	150	0,00103	38,2
Період накладання процесів дегідратації і горіння вуглецю	650-1000	180	0,00067	29,7
Період охолодження (випалений зразок)	1000-60	210	0,0018*	77,7

* мінімальне для випаленого зразка

Цикл випалу майже всіх видів керамічних матеріалів складається з періодів нагрівання, витримки в області максимальних температур і охолодження. Випал виробів з вуглевмісної сировини має деякі особливості, а саме: досить інтенсивне вигорання вугілля у поверхневих шарах виробу, яке може призвести до різкого підвищення температури на поверхні виробів і утворення значної кількості рідкої фази і закриття пор, внаслідок чого перекриється доступ кисню у внутрішні шари і вугілля не вигорить повністю. Враховуючи, що вигорання вугілля за даними ДТА починається інтенсивно вище 620°С, розраховуємо ізотермічну витримку при 650°С за формулою

$$\tau = F_0 \frac{S^2}{a}, \quad (2)$$

де F_0 – ефективний критерій Фур'є; a – температуропровідність, м²/год; S – визначальний розмір при симетричному двосторонньому нагріванні пластини (0,09 – половина товщини блока), м.

Витримка з метою вигорання вугілля при 650⁰С з урахуванням ступеня вирівнювання температури 85% (Fo=0,97)

$$\tau_{650^0C} = 0,97 \frac{0,09^2}{0,00103} = 7,6 \text{ год} .$$

Витримка при максимальній температурі випалу 1000⁰С з урахуванням ступеня вирівнювання температури 95% (Fo=1,3)

$$\tau_{1000^0C} = 1,3 \frac{0,09^2}{0,0018} = 5,85 \text{ год} .$$

Таблиця 3

Результати розрахунку режиму нагрівання блока

Інтервал температури, ⁰ С	Допустима швидкість нагрівання, ⁰ С/год	Ефективний критерій Фур'є	Час нагрівання матеріалу, год.	Час витримки, год.
20 – 300	27,1	-	10,33	-
300 – 650	38,2	-	9,16	-
650	-	0,97	-	7,6
650 – 1000	29,7	-	10,1	-
1000	-	1,3	-	5,85
1000-60	77,7	-	11,45	-
Загальний час випалу			54,49	

На рис. 4 (крива 1) показана розроблена крива випалу керамічного блока (288×250×180 мм) з урахуванням допустимої швидкості нагрівання і часу витримки (табл. 3).

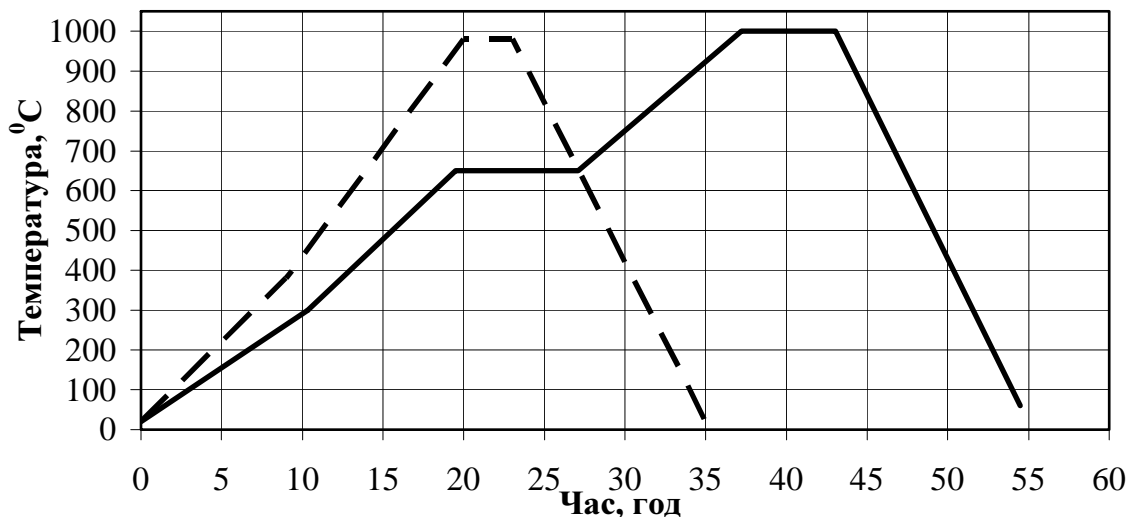


Рис. 4. Температурні криві випалу керамічних блоків:

1 – — розроблена крива випалу; 2 – ----- тунельна піч Жовківського цегельного заводу

Апробацію розробленого режиму випалу планується здійснити на Жовківському цегельному заводі. Випал блоків здійснений раніше на заводі за діючим режимом без врахування фізико-хімічних процесів, які відбуваються в матеріалі, спричинив випуск бракованої продукції.

1. Бурмистров В.Н., Шлыков А.В., Варшавская Д.А., Петрова Г.И. Особенности процесса обжига стеновых керамических изделий из отходов углеобогащения /Технология строительной керамики и искусственных пористых заполнителей/ Сб. трудов ВНИИстром. – М.: ВНИИстром, 1974. – Вып. 29/57. – С.3–14. 2.Ралко А.В., Городов В.С., Зинько Ю.Д., Кравцов И.Я. Термодинамические и термографические исследования процессов обжига керамики. – К.: Вища. школа, 1980. –184 с.

УДК 621.78(075.8)

Т. Б. Жеплинський, С.І. Дяківський, М. Я. Головчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РЕЛАКСАЦІЇ НАПРУЖЕНЬ У ЗАГАРТОВАНОМУ ЛИСТОВОМУ СКЛІ

© Жеплинський Т. Б., Дяківський С.І., Головчук М. Я., 2007

Створено математичну модель, що описує процес відносної релаксації напружень у загартованому склі. Модель перевіряли на зразках листового скла завтовшки 12,7 мм при температурах 350 – 450°C. Встановлено, що релаксація напружень визначається модулем зсуву скла з врахуванням його температурної залежності.

The mathematical model that describes the process of relative relaxation of tension in hardened glass had been created. The model was checked with the help samples of sheet glass with 12.7 mm thickness at the temperature 350 – 450°C. It is found that relaxation of tension is determined by the module of displacement of glass with its temperature dependence taken into account.

Постановка проблеми. Релаксація – властивість матеріалу розсіювати внутрішні напруження за рахунок теплового руху молекул. Тимчасові напруження виникають під час нагрівання і охолодження скла внаслідок нерівномірного температурного поля в об’ємі виробу, і зникають у разі вирівнювання температури. Напруги, які залишаються в склі після вирівнювання температури, називаються постійними.

Під час виробництва сортового посуду, листового скла, електротехнічного скла і особливо оптичного скла важливою стадією виробництва є стадія відпалу виробів, що забезпечує довговічність їх експлуатації. Однак для підвищення механічної міцності у виробках спеціально створюють рівномірні залишкові напруження, цей процес називається гартуванням. Під час експлуатації таких виробів в умовах підвищених температур можливі значні релаксації залишкових напружень, що зумовлює втрати експлуатаційних властивостей виробу.

Для оптимізації процесу відпалу, зниження затрат часу і енергії на відпал скляних виробів, а також для прогнозування зміни властивостей гартованих виробів під час експлуатації при підвищених температурах набуває надзвичайного значення питання створення адекватної математичної моделі релаксації напружень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Матиматичний опис кривих, які виражають зв’язок між відносною зміною напружень і часом релаксації, запропоновані різними дослідниками зумовлюють різний ступінь наближення теорії до експерименту. Один з перших законів релаксації сформулював Максвелл :