

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТАРНЫХ СТЕКОЛ

АНАЛИЗАТОРОМ LEA S500

Рассмотрены возможности применения лазерного анализатора LEA S500 для точного оперативного определения химического состава тарных стекол и контроля качества сырья. Представлен метод определения дефектов однородных прозрачных материалов.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Оперативный анализ с помощью анализатора LEA S500 [1] химического состава стекол и сырья в процессе производства – это современный метод получения данных о составе готовой продукции и исходных компонентах, позволяющий контролировать технологический процесс варки стекла.

Растущий объем производства и повышенные требования к качеству тарного стекла диктуют необходимость новых точных и быстрых методов контроля. Существующие методы уже не могут обеспечить нужную оперативность, универсальность и точность анализа. В статье описан метод точного измерения элементного состава Na-Ca-Si-стекол [2] с помощью LEA S500 и показаны его возможности контроля на всех этапах производства стекла.

Подготовка образца стекла перед измерением сводится к получению матированной плоской поверхности размером 5–40 мм. Определение массовой доли от 1 до 11 оксидов проводится в течение 10–30 минут.

В таблице приведены измеренные на LEA S500 массовые доли элементов стандартного образца хромосодержащего Na-Ca-Si-стекала марки ЗТ-1 (ГСО 4143-87) и образцов стекол серийного производства четырех заводов РФ и Беларуси. Для построения калибровочных зависимостей использовались значения массовых долей оксидов Si, Ca, Na, Mg, K и Fe, установленные методами "мокрой" химии.

Ввиду отсутствия образцов стекол с установленными массовыми долями оксидов Zr, Sr и Ti, эти компоненты были определены на LEA S500 методом добавок. Для этого образцы стекол измельчались, смешивались с добавками известного химичес-

кого состава, и из полученных смесей делались таблетки. Затем для построения калибровочных зависимостей определялись указанные массовые доли. Последующие измерения проводились непосредственно с матированными образцами стекол.

Полученные относительные среднеквадратические отклонения (ОСКО) характеризуют основную составляющую погрешности измерений на LEA S500 (показатель повторяемости) в условиях ускоренных измерений (включая калибровку прибора). Систематическая составляющая погрешности практически отсутствует. Сопоставление значений ОСКО и погрешностей аттестованных значений массовых долей ГСО 4143-87 для различных оксидов (см. таблицу) приводит к выводу о высокой точности измерений на LEA S500.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ОДНОРОДНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представленный метод определения дефектов однородных прозрачных материалов позволяет выявлять "пороки" стекломассы – местные нарушения однородности от присутствия включений. Определение происхождения порока в стекле

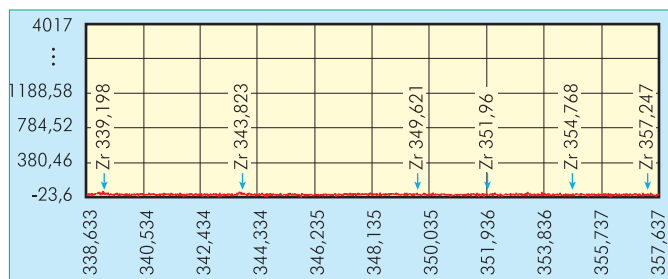


Рис. 1 Спектр чистого стекла в 5 мм от инородного включения

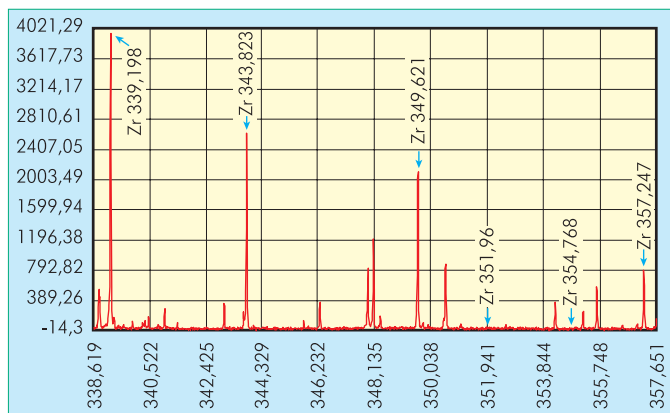


Рис.2 Спектр стекла в зоне инородного включения ("порока")

классическими методами – трудоемкая и длительная процедура, что приводит к выпуску бракованной продукции и влечет финансовые потери предприятий.

Пороки классифицируют по типам: газовые включения (пузырьки воздуха и "мошка"), стекловидные включения (свилы и шлиры), твердые включения (камни и кристаллы). Последние включения, в свою очередь, делятся на шихтовые и огнеупорные.

Газовые пороки и свилы почти всегда можно определить визуально. Природу камней без петрографического или химического анализа опознать крайне сложно.

При дефектоскопии сравниваются спектры в области порока и вне ее. При подготовке образца для анализа порок вскрывается с помощью алмазной пилы. Затем образец помещается в рабочую камеру прибора, где с помощью системы видеонаблюдения выбирается зона анализа. Таким образом, снимаются спектры порока и чистого стекла (в 3–5 мм от порока). Наличие и интенсивность спектральных линий, присутствующих в спектрах порока и чистого материала, позволяют установить природу и материал порока.

На рис.1 и 2 представлены спектры чистого стекла и порока. На них видно присутствие линии Zr в пороке и ее отсутствие в стекле. Это позволяет утверждать, что причина порока – огнеупорный камень, а его появление свидетельствует о начале разрушения кладки бадделеитокорундового огнеупора печи.

При анализе наличия шихтовых камней в тарном стекле (причиной которого служит непровар Сг-сырья) проводится сравнение спектров камня и чистого стекла. Избыточное содержание Сг определяется сравнением интенсивности линий Сг в камне и в чистом стекле.

Данный метод позволяет также определять избыток Са при кристаллизации в волластоните и девитрите, кристаллизованный Al и другие элементы, входящие в состав стекла и огнеупорной кладки печи.

Анализ в среднем занимает от 3 до 20 мин с учетом подготовки образца. Основное преимущество метода – оперативность, достоверность и наглядность результатов.

Более сложным представляется определение диносовых камней и кристаллических фаз кремнезема при кристаллизации его в стекле, так как Si имеется в стекле в большом количестве. Однако и в этом случае часто можно выявить качественное изменение спектров.

КОНТРОЛЬ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Была опробована методика анализа состава сырья для производства стекол. Полученные значения ОСКО и другие параметры проведения измерений свидетельствуют о возможности успешного использования прибора для анализа такого сырья, как пески кварцевые, мука доломитовая, полевошпатовый материал, кальцинированная сода и другие порошковые вещества и материалы. Контролируется содержание основного вещества и всех значимых примесей.

Элементный состав тарных стекол, полученный на LEA-S 500

Образец	Характеристики	Химический состав, %										
		SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	TiO ₂
1	Массовая доля	72,40	10,42	12,60	2,01	0,06	1,42	0,57	<0,01	0,01	0,21	0,02
	ОСКО	0,2	0,8	0,9	0,8	2,5	1,0	5,3	–	1,5	1,0	1,3
2	Массовая доля	71,98	8,41	14,52	1,40	0,16	3,16	0,48	<0,01	0,01	0,02	0,02
	ОСКО	0,2	1,0	0,9	0,9	2,0	1,1	4,8	–	2,0	2,0	1,8
3	Массовая доля	72,52	9,55	13,19	1,75	0,06	2,44	0,02	<0,01	<0,01	0,18	0,01
	ОСКО	0,2	1,0	0,8	1,1	2,5	0,9	7,5	–	2,5	1,1	1,2
4	Массовая доля	73,30	9,74	13,60	0,80	0,03	0,04	1,95	<0,01	0,20	0,07	0,01
	ОСКО	0,2	0,9	0,8	1,0	2,2	1,2	7,0	–	1,1	1,5	2,1
ГСО 4143-87	Массовая доля	70,84	6,63	13,31	3,54	0,47	3,94	0,81	0,09	0,01	0,01	0,05
	ОСКО	0,2	1,0	0,8	0,9	3,0	0,9	5,1	1,5	1,7	3,0	0,7
	Аттестованное значение СО	70,80	6,66	13,26	3,57	0,46	3,94	0,80	0,09	–	–	–
	Относительная погрешность СО (по паспорту).	0,30	2,70	1,28	2,83	8,70	3,81	22,5	11,10	–	–	–

Так, для песков кварцевых, технического Na₂SO₄ и соды технической Na₂CO₃ погрешность измерения массовой доли основного вещества, составляющей около 99% (соответственно SiO₂, Na₂SO₄ и Na₂CO₃), – не более 0,1%.

Основные преимущества представленных методов:

- подготовка проб для анализа не связана с изменением агрегатных состояний веществ и материалов и либо минимальна, либо ограничена получением плоской поверхности (для однородных проб) или измельчением и прессованием (для неоднородных и сыпучих проб);
- для проведения анализа практически не требуются рас-

ходные материалы и оборудование для подготовки проб;

- анализ химического состава проводится за минуты;
- возможна оперативная дефектоскопия;
- высокая точность.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности использования анализатора LEA S500 в процессе производства стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копачевский В., Кривошеева М., Клемято Д. – Фотоника, 2007, №3, с.12.
2. ГОСТ Р52022-2003. Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла.