Üvegipari alapanyagok mágneses tisztítása

PARÓCZAI CSILLA • Tondach Magyarország Zrt.

ERDÉLYI JÁNOS • Miskolci Egyetem, Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék

Magnetic cleaning of the Glass Industry's Raw-Materials

In this report we show the effect of magnetic cleaning. We cleaned the quartz-sand, dolomite, feldspar and limestone with Eriez CMT-5 Magnetic Trap. Every raw-materials was cleaned for 10 times. Beside the magnetic cleaning, we make morphological investigations with SEM (Scanning Electron Microscope), and element analysis with EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). After the compare we found that the dolomite and the feldspar together contain more contaminant than the quartz-sand alone. So we suggest, to also clean the feldspar and dolomite before use as a glass mixture, not only the quartz-sand.

Keywords: glass industry, raw materials, quartz-sand, dolomite, feldspar, limestone, magnetic cleaning, SEM, EDS

Kulcsszavak: üvegipar, nyersanyagok, kvarchomok, dolomit, földpát, mészkő, mágneses tisztítás, SEM (pásztázó elektronmikroszkóp), EDS (elektrondiszperziós spektrométer/spektroszkópia)

1. Bevezetés

A szilikátiparban – a többi iparághoz hasonlóan – a késztermék minőségére rendkívül nagy hatással van a gyártáshoz használt alap- és segédanyagok ásványtani és kémiai összetétele [1, 2, 3, 4, 5]. Így van ez az üvegiparban is, ahol a felhasználásra kerülő alapanyagok (kvarchomok, dolomit, földpát, mészkő) káros (fémes) szennyeződései nagy hatással bírnak úgy az üvegolvasztáskor lejátszódó átalakulási folyamatokra, mint a kész üveg fizikai, mechanikai és optikai tulajdonságaira. Így például Minko és Nartzev [6] szerint az üveg olvasztása során az oxidációs vagy redukciós atmoszféra hatására a két és három vegyértékű vas oxidjai folyamatosan átalakulnak egymásba ($\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$). Ugyanakkor a két és három vegyértékű vas-oxid aránya jelentős mértékben befolyásolja nemcsak az üvegolvadék viszkozitását [7, 8], hanem az abból gyártott készüveg (termék) optikai tulajdonságait is [9, 10, 11]. Minko és Nartzev munkájukban rámutattak arra is, hogy a két vegyértékű vas oxidjainak (FeO) hatására 1200 °C fölött az üvegolvadék nagyon agresszív válik a kádkemence falzatával szemben, meggyorsítva annak termikus korrózióját. Ugyanakkor Dyadenko és Lebetzkij [12] rámutattak arra, hogy az optikai üvegszálak-

Erdélyi János

A Miskolci Egyetem Gépészmérnöki Karán szerzett diplomát 2004-ben, mint szerzőmágnéptervező. Az egyetemi tanulmányok befejezése után a Sályi István Gépészeti Tudományok Doktori Iskola doktorandusz hallgatója volt. A hároméves képzés letelte után, a Kerámia és Szilikátmérnöki Tanszéken helyezkedett el, mint egyetemi tanársegéd, jelenleg is ott dolgozik. Számos hazai és nemzetközi konferencián részt vett és előadást is tartott, köztük a Szilikátipari Tudományos Egyesület rendezvényein is (Üvegipari Konferencia 2007, 2008; Tégla Napok 2007, 2008). Hazai és nemzetközi konferencia kiadványokban, folyóiratokban közel 15 cikke jelent meg.

ban a vas-oxid jelenléte egyáltalán nem megengedhető. Valóban az olyan egyszerű üvegek, mint az úsztatott float-síküveg transzmissziós tulajdonságait is rendkívüli mértékben képesek rontani a két és három vegyértékű vas oxidjai [13, 14, 15, 16, 17]. A vas-oxid arányának növekedése károsan befolyásolja az üvegolvadék hőátadási tulajdonságait, valamint a viszkozitáshőmérséklet görbének meredekségét, ezáltal jelentősen lecsökkentve a kidolgozási hőmérséklet tartományát. Ez nemcsak optikai hibákat okozhat, de a mechanikai szilárdságot is nagymértékben csökkenti [7, 18, 19].

Az ipari tapasztalatok és a fent ismertetett szakirodalmi elemzések alapján egyértelmű a Fe_2O_3 és különösen az FeO káros hatása a szilikát üvegek tulajdonságaira, ezért törekedni kell arra, hogy minimalizáljuk az üvegolvasztó kemencébe a vas-

oxidok bevitelét az üvegolvasztáshoz használt alap- és segédanyagokkal. Ezért az általunk elvégzett vizsgálatok az üvegipari alapanyagok vastalanítására (vas-oxid mentesítésére) irányultak. Tettük ezt annál is inkább, mert a használt alapanyagok közül jelenleg csak a kvarcliszt esik át flotációs és mágneses tisztításon.

A továbbiakban be kívánjuk mutatni az általunk használt mágneses tisztítás berendezését, a különböző üvegipari alapanyagokon elvégzett vas-oxid leválasztási kísérlet eredményeit és kiértékelését, valamint a levonható szakmai következtetéseket.

1. ábra Eriez CMT 5-ös mágnescsapda [10]

Fig. 1. Magnetic trap Eriez CMT 5

2. Alapanyagok és a kísérleti vizsgálat

Vizsgálatainkkor az alapanyagok mágneses tisztításához az Eriez CMT 5-ös modellt használtuk (1. ábra).

Az Eriez CMT 5-ös mágnesesapda főbb jellemzői:

- A tisztítási eljárás nedves eljárás.
- A finom és darabos fémes szennyezőket is eltávolítja a tisztítandó anyagból.
- A berendezésben 5 mágnesrúd található, melyeknek ereje egyenként 10 500 Gauss.
- A mágneseken belül 6 pólusváltás van – ennek köszönhetően a tisztítandó anyag egyszeri végighaladásával a mágneses leválasztás mágnesrudanként hatszor megy végbe.
- A berendezés kétféle módon üzemeltethető, vagy gravitációs módon vagy szivattyúzva a zagyot [20].

A következő üvegipari alapanyagokon végeztünk tisztítási vizsgálatokat: kvarchomok (SiO_2), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), földpát ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) és mészkő (CaCO_3). A vizsgált alapanyagokon kívül az üvegolvasztáshoz használt keverék (1. táblázat) tartalmaz még szódat, nátrium-szulfátot és kokszt is. Ezeket az anyagokat azért nem tisztítottuk, mert vagy mesterségesen állítják elő vagy nagyon kis mennyiségben tartalmazza a keverék [1, 2].

Alapanyag	%
Kvarchomok	54,890
Szóda	19,790
Dolomit	13,970
Nátrium-szulfát	0,480
Mészkő	5,300
Földpát	3,320
Kokszt	0,039
Víz	2,210

1. táblázat A kísérletben felhasznált üvegipari keverék összetétele
Table 1. Composition of the glass raw mix used in the experiment

A vizsgálat során az 1. ábrán bemutatott berendezésen minden alapanyagot tízszer engedtünk át. Minden egyes ciklus után mértük a mágnesen maradt szennyezők mennyiségét. Első lépésként megvizsgáltuk, hogy az egyes alapanyagok külön-külön mennyi mágnessel leválasztható szennyezőt tartalmaznak (2. ábra).

2. ábra A mágnes által leválasztott szennyezők százalékos eloszlása az egyes alapanyagok szerint (kumulatív görbe)

Fig. 2. Percentual distribution of contaminations separated by the magnetic trap for certain raw materials (cumulative curve)

Mint az a 2. ábrán látszik, önmagukban vizsgálva az alapanyagok közül a legtöbb mágnesezhető szennyezőt a földpát tartalmazta, a legkevesebbet pedig a kvarchomok. Viszont ha az 1. táblázat szerinti üvegösszetételt vizsgáljuk, akkor a keverékbe vitt mennyiségeket is figyelembe véve, összességében a kvarchomokkal visszük be legnagyobb mennyiségben a mágnesezhető fémes szennyezőket; azaz a két- és három vegyértékű vas oxidjait. A 3. ábra azt mutatja, hogy az egyes alapanyagok a keverék-összetétel alapján milyen mennyiségű mágnessel leválasztható szennyezőt juttatnak az üvegolvadékba.

3. ábra A mágnes által leválasztott szennyezők mennyisége a keverék-összetétel alapján (kumulatív görbe)

Fig. 3. Amount of contaminations separated by the magnetic trap proportionally to the composition of the mixes (cumulative curve)

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az üvegolvadékba a legtöbb mágnesezhető szennyező a kvarchomokkal, illetve a dolomittal kerül be. Viszont ha megvizsgáljuk, hogy a dolomit és a földpát együtt az olvasztási keverék milyen mértékű szennyeződését okozza (4. ábra), láthatjuk, hogy a velük együttesen bevitt fémes szennyezők mennyisége nagyobb, mint a kvarchomokkal bevitté.

4. ábra A mágnesezhető szennyezők mennyisége az üvegrecept alapján (kumulatív görbe)

Fig. 4. Amount of magnetizable contaminations by the glass recipe (cumulative curve)

3. Az eredmények kiértékelése

Az általunk mágneses tisztítással leválasztott fémes szennyezők kumulatív görbéit az 5. ábrán összegeztük. Az ábrán jól látható, hogy a dolomittal, földpáttal és mészkővel (dolomit + földpát + mészkő) az üvegolvadékba együttesen bevitt mágneses (és paramágneses) tulajdonságú szennyezők mennyisége lényegesen több a kvarchomokkal bevitt mennyiségnél. Az 5. ábrán feltüntettük azt is, hogy milyen mértékű az olvasztási keverék összes mágnesezhető (fémes) szennyezettisége (dolomit + mészkő + földpát + kvarchomok).

5. ábra Az alapanyagok által együttesen bevitt szennyezők mennyisége a kvarchomokhoz viszonyítva (kumulatív görbe)

Fig. 5. Amount of contaminations get in together by raw materials correlated to quartz-sand (cumulative curve)

A mágneses tisztítás mellett elvégeztük a keverék készítéshez használt alapanyagok morfológiai vizsgálatát is a Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszéken található, Hitachi TM-1000 scanning elektron mikroszkóp segítségével. Az elkészített felvételek közül a 6. ábra a földpát szemcseszerkezetét mutatja, ahol az 1. jelű szemcse feltehetően valamilyen fémes szennyező. Ezért elvégeztük az 1. szemcse EDS analízisét is (pontra fókuszálva). A kapott összetételt a 6. ábra röntgen spektruma ismerteti.

6. ábra A földpát SEM képe és a feltehetően fémes szennyező EDS spektruma (pontra fókuszálva)

Fig. 6. SEM picture of the feldspar and EDS spectrum of the presumably metallic contaminant (focused into one point)

Az EDS spektrumból jól látható, hogy a földpáton belül megvizsgált szemcse oxigén nélküli elemi anyagra vetített vas-tartalma eléri a 96%-ot. Hasonlóan megvizsgáltuk a dolomitot is, különös tekintettel arra, hogy benne milyen, mikroszkóppal is észrevehető fémes szennyeződés található. A kapott eredményeket a 7. ábra ismerteti.

7. ábra A dolomit SEM képe és a feltehetően fémes szennyező EDS spektruma (pontra fókuszálva)

Fig. 7. SEM picture of the dolomite and EDS spectrum of the presumably metallic contaminant (focused into one point)

Tekintettel arra, hogy a 7. ábrán látható (1) jelű szemcse geometriai alakját és színét tekintve lényegesen eltért környezetétől, anyagösszetétele meghatározása céljából röntgen diffraktogramot készítettünk róla. A felvett EDS spektrum alapján megállapítható, hogy a vizsgált szemcse oxigén nélküli elemi anyagra vetítve 9% kalciumot, 10% magnéziumot és 80% vasat tartalmaz. Ebből természetesen a vas az, amely kimondottan káros az üvegyártás szempontjából.

Az alapanyag vizsgálatok után, megvizsgáltuk, hogy a mágnes az alapanyagban többféle módon jelenlevő fémes oxidok közül melyeket képes eltávolítani. A mágnes által leválasztott anyagokról szintén készítettünk SEM felvételeket, majd EDS elem analízist. A mágnes által leválasztott szennyezők közül három, egymástól jól elkülöníthető szemcsét láthatunk a 8. ábrán, melyeket az 1, 2, és 3 számok jelölnek.

8. ábra A mágnes által leválasztott szennyezők SEM képe, a vizsgált szemcsék megjelölésével

Fig. 8. SEM picture of the contaminants separated by the magnetic trap with marking of the particles examined

Az 1. számú szemcse egy magas szilícium (36%), kalcium (34%) és magnézium (11%) tartalmú, titánnal (2%) és vassal (1%) is enyhén szennyezett anyag, feltehetően mészkő. A 2. és a 3. számú szemcsék vas (44–66%) és titán (30–50%) tartalmú fémes vegyületek, melyek különálló szemcsékként jelentek meg a kvarchomokban.

A tisztítás során két olyan szemcsét is leválasztott a mágnes, amelyekbe tökéletesen beágyazódtak a 9. ábrán bemutatott 1 és 2 jelű szemcsék. Az elemi összetétel meghatározásból kiderült, hogy ezek a beágyazódott szemcsék fémekben gazdag szennyezők. Az 1. számú főleg krómmal (18%) és nikkellel (9%), a 2. számú pedig vassal (98%) szennyezett. Az ilyen jellegű (szemcsébe vagy szemcsére ráépült) szennyezést nehezebb mágnessel eltávolítani, tekintettel arra, hogy minél nagyobb a hányados – azaz az alapszemcse és a szennyező anyag tömegének viszonya – annál nagyobb mágneses erőter szükséges a szemcse elmozdításához, eltávolításához.

9. ábra A mágnes által leválasztott szennyezők SEM képe

Fig. 9. SEM picture of the contaminants separated by the magnetic trap

4. Összefoglalás

Az elvégzett vizsgálatok alapján a következők állapíthatók meg:

- Az üvegyipari keverékek alapanyagai közül vasoxidban és mágneses tulajdonságokkal bíró egyéb fémekben legszennyezettebb a földpát és a mészkőliszt míg a legkevésbé szennyezett a már előzetesen flotációs tisztításnak alávetett kvarchomok. Ennek ellenére a legtöbb vas szennyezést a kvarchomokkal visszük be az üvegolvadékba, tekintettel arra, hogy úgy a sík, mint az öblösüveg gyártásnál a kvarchomok aránya a használt alapanyagokból, önmagában is eléri, vagy meghaladja az 50%-ot.

- Az elvégzett vizsgálatunk azt mutatják, hogy a kvarchomoknál lényegesen kisebb arányt képviselő dolomit, földpát és mészkőliszt összességében lényegesen több fémes szennyezőt és vasoxidot viszunk be az üvegolvadékba, mint a kvarchomokkal, ezért javasoljuk, és szükségesnek tartjuk ezeknek az alapanyagoknak is az előzetes vas-oxid mentesítését.
- Az általunk vizsgált üvegyipari alapanyagok legnagyobb százalékban vas, titán és nikkellel szennyezettek. Ezek leválasztására, s így egy jobb minőségű alapanyag előállítására – mint ahogy vizsgálatunkból kiderült – kiválóan alkalmas eszköz a mágnes.

Felhasznált irodalom

- [1] Dr. Tamás Ferenc: *Szilikátipari Kézikönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1989
- [2] Dr. Knapp Oszkár – Dr. Korányi György: *Üvegyipari kézikönyv*. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1964
- [3] Szilágyi Katalin – Dr. Gömze A. László – Polacsek Gábor: *Investigation and determination of the admixture ratio of fly ash aiming at the optimization of mechanical properties of the cement produced*; *Építőanyag* v 60. No 2. p.44-48 (2008)
- [4] Kristály Ferenc – Dr. Gömze A. László: *Remnants of organic pore-forming additives in conventional clay brick materials: Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy Study*; *Építőanyag* v 60. No 2. p.34-38 (2008).
- [5] Gömze A. László – Kovács Ákos: *Investigation of rheological properties of asphalt mixtures*; *Építőanyag* v 57. No 2. p.34-38 (2008).
- [6] Minko N. I. – Nartzev V. M.: *Vliyanie sostava stekla na korroziju tizrkonij-soderezhshih ogneuporov v steklovarennoj petchi*; *Steklo i keramika*, v. 83, No 10, p. 3-9 (2007)
- [7] Szemán József: *A viszkozitás szerepe az üveggyártásban*, *Építőanyag* 58. évf. 2006. 1. szám
- [8] Bezborodov M. A.: *Vyazkost' silikatnih steklo*; Minsk; Nauka i tehnika; p. 1-352 (1975)
- [9] Paróczai Csilla – Dr. Gömze A. László: *Investigation of parameters influence on optical properties of silicon glasses*, *MicroCAD 2004* (ISBN 963 661 608 6), Miskolc
- [10] Paróczai Csilla – Dr. Gömze A. László: *How do the Different cleaning Technologies of Row Materials Influence on Optical Properties of Clear Glasses*, *MicroCAD 2005* (ISBN 963 661 646 9), Miskolc
- [11] Guloyan, Yu. A.: *Yavleniya perenosa v technologii stekla*; *Steklo i keramika*, v. 83, No 10. p.7-16 (2007)
- [12] Dyadenko M. V. – Lebentzkij I. A.: *Steklo gly volokonnoj optiki*; *Steklo i keramika* v. 84, No. 9. p.19-24 (2008)
- [13] M. A. Bin Hussain – M. H. Idrees – M. M. Khan: *Effect of the composition of raw materials and nucleating agents*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 67 (2002) 563.577
- [14] Paróczai Csilla – Dr. Gömze A. László: *A keverék-összetétel hatása az üveghibák jellegére és gyakoriságára*, *Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka* (ISBN 973 8231 44 2), 2005
- [15] Masayuki Yamane – Yoshiyuki Asahara: *Cambridge University Press 0521580536 – Glasses for Photonics*
- [16] The Waste & Resources Action Programme: *Feasibility Study for the Reduction of Colour within the Glass Furnace*, ISBN: 1-84405-090-4, 2004.
- [17] Donald R. Askeland: *The Science and Engineering of Materials*. PWS Publishing Company, Boston. Page 199. 1994, 3rd edition
- [18] Harry Bastow: *American Glass Practice*, The Glassworker, Pittsburgh, Pa. Riverfront Museums, Inc. PO Box 469 Morgantown, WV 26507-0469 2004
- [19] Dr. Gömze A. László: *Az üveg hengerlésének néhány elméleti kérdése a feldolgozandó üvegolvadék fiziko-mechanikai tulajdonságainak figyelembevételével*. Kézirat. Miskolc, NME, 1980. 1–49. old.
- [20] Paul Fears – Dr. Gömze A. László – John Curwen: *Üveg és kerámia nyersanyagok mágnesezhető szennyezőanyagainak mágneses leválasztása*. Kerámia- és Szilikátipari kutatások és mérnökképzés a Miskolci Egyetemen, Szakmai Tudományos Konferencia, Miskolc, 2003. 05. 20-21.