
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 22
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

JÓZEF ZAWIŁA*
JOANNA RYBICKA-ŁADA**

Kontrolowane reakcje składników zestawu szklarskiego czynnikiem zwiększającym efektywność procesu topienia

Słowa kluczowe: zestaw szklarski, reakcje kontrolowane, zagęszczanie, topienie zestawu, efektywność procesu topienia.

W artykule omówiono zagadnienia dotyczące sposobu przygotowania zestawu umożliwiającego kontrolowany przebieg reakcji pomiędzy poszczególnymi jego składnikami.

Preferowany do tej pory tradycyjny sposób topienia zestawu, oparty na mieszaniu ze sobą wszystkich surowców szklarskich, zasypu sporządzonego zestawu do pieca i topieniu go, zastąpiono przygotowaniem zestawu w sposób selektywny, tj. poprzez mieszanie ze sobą selektywnie dobranych (w ściśle określonych proporcjach) składników zestawu w oddzielnych etapach. Sелеktywny dobór składników zestawu daje możliwość kontrolowania („narzucenia”) kolejności zachodzących podczas topienia reakcji, a powstające podczas tych reakcji produkty pośrednie łatwo następnie ze sobą (i z innymi składnikami zestawu) reagują, co w wyraźny sposób poprawia efektywność całego procesu topienia i znacząco ogranicza segregację składników zestawu.

W przypadku szkieł opakowaniowych lub szkła float topienie zestawu przygotowanego według tej metody oznacza w praktyce separację reakcji krzemionki z sodą oraz krzemionki z wapieniem (lub wapieniem + dolomit).

W artykule omówiono również zagadnienia dotyczące separacji selektywnie dobranych składników zestawu przez ich zagęszczanie w procesie granulowania.

1. Wstęp

Jednym z głównych problemów przemysłu szklarskiego jest wciąż duża konsumpcja energii potrzebnej do wytworzenia masy szklanej, jak również częsta

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.zawila@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.rybicka@icimb.pl

ostatnio fluktuacja cen, paliw i surowców. Dlatego też podejmowane są kompleksowe działania mające usprawnić całość procesu produkcji. Kluczowym elementem tych działań, począwszy od zasypu zestawu do odbioru gotowego wyrobu, jest dzisiaj proces topienia, którego zadaniem jest m.in. rozpuszczenie składników zestawu, usunięcie z powstałego stopu pęcherzy i doprowadzenie do uzyskania chemicznie jednorodnego stopu szklanego. Proces ten pochłania ponad 90% całkowitej energii potrzebnej w procesie produkcji.

2. Konwersja zestawu szklarskiego podczas topienia szkielek przemysłowych

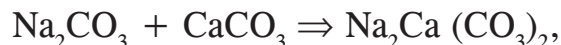
Konwersji zestawu szklarskiego do postaci stopu szklistego towarzyszy szereg fizycznych i chemicznych procesów. Proces topienia jest zwykle definiowany za pomocą trzech współzależnych od siebie stadiów: 1 – reakcji chemicznych zachodzących w zestawie, 2 – klarowania, 3 – ujednorodniania (homogenizacji stopu).

Bezpośrednio po zasypaniu zestawu do pieca szklarskiego następuje wzrost temperatury w jego wnętrzu, wywołany przede wszystkim dostarczaną do wnętrza pieca energią cieplną, ale również dehydratacją, termiczną dekompozycją oraz różnego rodzaju przemianami fazowymi składników zestawu. Zestaw szklarski zostaje przekształcony w stop krzemianowy już w czasie 15–25 minut, jednak stop ten zawiera zwykle ziarna nierozpuszczonego piasku (często liczne) i innych wysokotopliwych minerałów lub ich aglomeratów. Rozpuszczenie ich wymaga najczęściej podwyższenia temperatury topienia lub zwiększenia czasu, w którym stop szklisty musi pozostawać w piecu szklarskim (czas potrzebny do całkowitego stopienia zestawu, homogenizacji i wyklarowania stopu szklistego nazywany jest często całkowitym czasem przebywania stopu w piecu lub czasem, w którym stop przebywa w wannie szklarskiej, zanim zostanie uformowany z niego właściwy produkt).

Dalszy wzrost temperatury sprzyja inicjowaniu reakcji w fazie stałej z wytworzeniem różnego rodzaju produktów pośrednich, w zależności od lokalnego otoczenia (środowiska) w zestawie [1–2]. W przypadku szkielek sodowo-wapniowo-krzemianowych najistotniejsze reakcje, mające duży wpływ na właściwości, jakość powstającego stopu szklistego i konsumpcję energii – to reakcje w układach: $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ oraz $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Reakcja sody z wapniem jest jedną z pierwszych reakcji zachodzących w zestawie na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe i mimo że nie ona decyduje o przebiegu procesu topienia – to w warunkach niekontrolowanych (często w warunkach przemysłowych) może prowadzić do wytworzenia „niewłaściwych” struktur, powodujących poważne problemy podczas topienia szkła.

Oba składniki zestawu reagują ze sobą już w temperaturze bliskiej 800°C według wzoru:



a produktem tej reakcji jest podwójny węglan sodowo-wapniowy, który łatwo topi się już w temperaturze 813°C. W pobliżu tej temperaturze możliwa jest również inna reakcja [3]:



Reakcji powstawania podwójnego węglanu sodowo-wapniowego towarzyszy powstawanie eutektycznej fazy ciekłej o niskiej lepkości ($\log_{\eta} = 2$) – jest ona kilkakrotnie niższa aniżeli lepkość pojedynczych krzemianów ($\log_{\eta} = 5-6$). Podobne reakcje obserwuje się pomiędzy Na_2CO_3 , CaCO_3 i Na_2SO_4 , a powstająca faza ciekła wykazuje właściwości płynięcia ($\log_{\eta} = 1-4$) podobne do właściwości płynięcia wody.

Stop o tak niskiej lepkości odznacza się dużą ruchliwością i łatwo penetruje otaczające go obszary zestawu, doprowadzając przy tym do flotacji ziaren kwarcu. Tworzą się dość duże obszary zawierające tylko same ziarna kwarcu lub ich aglomeraty. To z kolei sprzyja bardzo niepożądanego segregacji składników zestawu. Jeśli zaistnieją takie warunki, proces topienia ulegnie znacznemu spowolnieniu, gdyż rozpuszczanie ziaren kwarcu kontrolowane jest przez proces dyfuzji, a czas trwania takiego procesu jest wprost proporcjonalny do drugiej potęgi drogi dyfundowania [4–5]. Spowolnienie procesu topienia jest ewidentne zwłaszcza wówczas, gdy utworzą się obszary segregacji o wielkości kilku centymetrów. Ta powstająca w początkowej fazie procesu topienia segregacja zestawu wymaga rehomogenizacji stopu, a więc dodatkowego czasu jego rezydowania w basenie pieca szklarskiego, zanim poddany zostanie on procesowi formowania.

Bezpośrednią oznaką „odmieszania” zestawu, którą można zaobserwować w piecu szklarskim w różnych stadiach procesu topienia, są aglomeraty niestopionego zestawu (niejednokrotnie o wielkości > 1 cm), nazywane często w żargonie produkcyjnym „kluchami” zestawu.

Oznaki występującej w znacznej skali segregacji zestawu widoczne są również w wyrobach gotowych, w postaci różnego rodzaju wad, tj.: kamieni i/lub aglomeratów (które w większości przypadków zawierają nierozpuszczoną krzemionkę), piany (złożonej z nieuwalnionych ze stopu pęcherzyków podczas klarowania) oraz „nici” (smug), będących optycznym zniekształceniem wywołanym lokalną niejednorodnością stopu szklistego. Piana może być zminimalizowana przez zmaksymalizowanie (na wczesnym etapie topienia) procesu uwalniania lotnych składników oraz ograniczenie ilości powietrza uwiecznionego w porach zestawu.

Jeśli naturalne usuwanie pęcherzy gazowych (poprzez występujące w basenie pieca prądy konwekcyjne oraz przez ruch stopu wywołany dekompozycją surowców) jest nieefektywne, wspomaga się je dodatkowo drogim i energochłonnym procesem mieszania stopionego zestawu, co również może prowadzić do segregacji składników zestawu.

Konwersja zestawu w procesie topienia szkieł sodowo-wapniowych jest energochłonna i wymaga dostarczenia ok. 0,5 MJ energii/kg stopu do zapoczątkowania reakcji endotermicznych, ok. 1,5 MJ/kg do podgrzewania zestawu tak długo, aż większość zachodzących w nim reakcji zostanie zakończona oraz 0,3 MJ/kg do usunięcia gazów powstałych podczas tych reakcji [6].

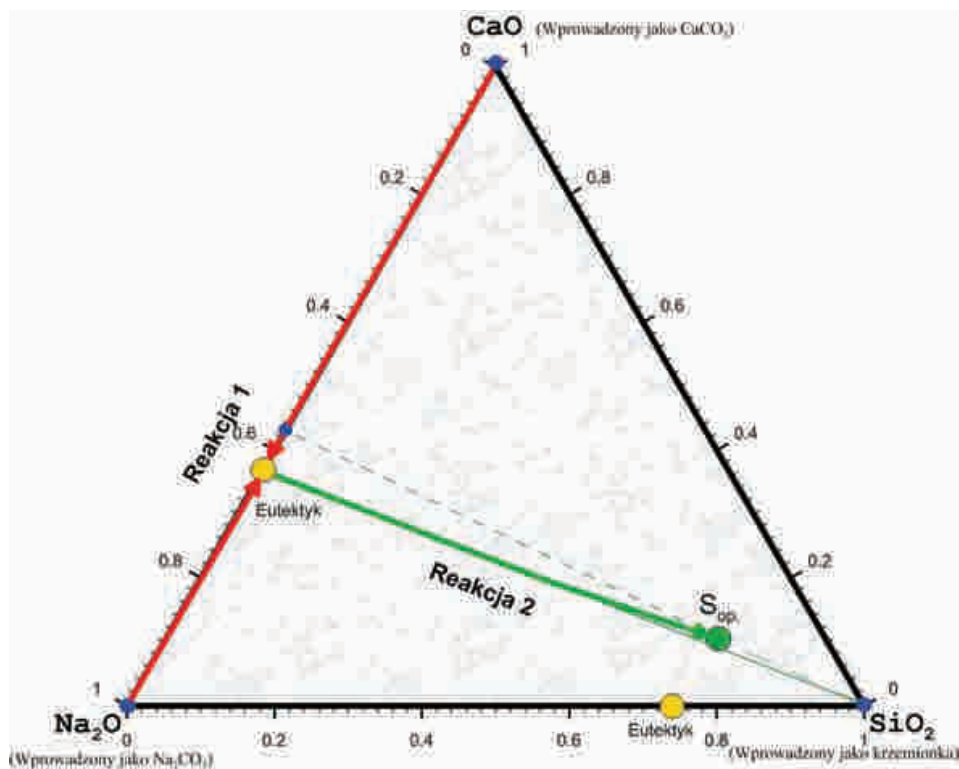
Procesy (reakcje i ich przebieg) zachodzące w zestawie podczas jego konwersji mają istotny wpływ na dalsze stadia i szybkość procesu topienia, a tym samym na ogólną jego efektywność. Szybkość zachodzących reakcji i ich przebieg zależą od chemicznego charakteru surowców, stopnia ich rozdrobnienia, obróbki termicznej, jak również od postaci wprowadzanego zestawu.

3. Alternatywa dla tradycyjnych zestawów szklarskich

Pomimo tego iż zjawisko segregacji zestawów szklarskich i wynikający z niej problem powstawania różnego rodzaju wad produkcyjnych obniżających efektywność procesu produkcji jest znane od dawna oraz mimo pełnej świadomości potrzeby eliminacji tych niepożądanych zjawisk – przemysł szklarski nie znalazł dotychczas w pełni zadowalających rozwiązań. Szansą na zminimalizowanie zjawiska segregacji i przyspieszenie konwersji zestawów szklarskich może być opracowanie nowych technologii przygotowywania i dozowania zestawów.

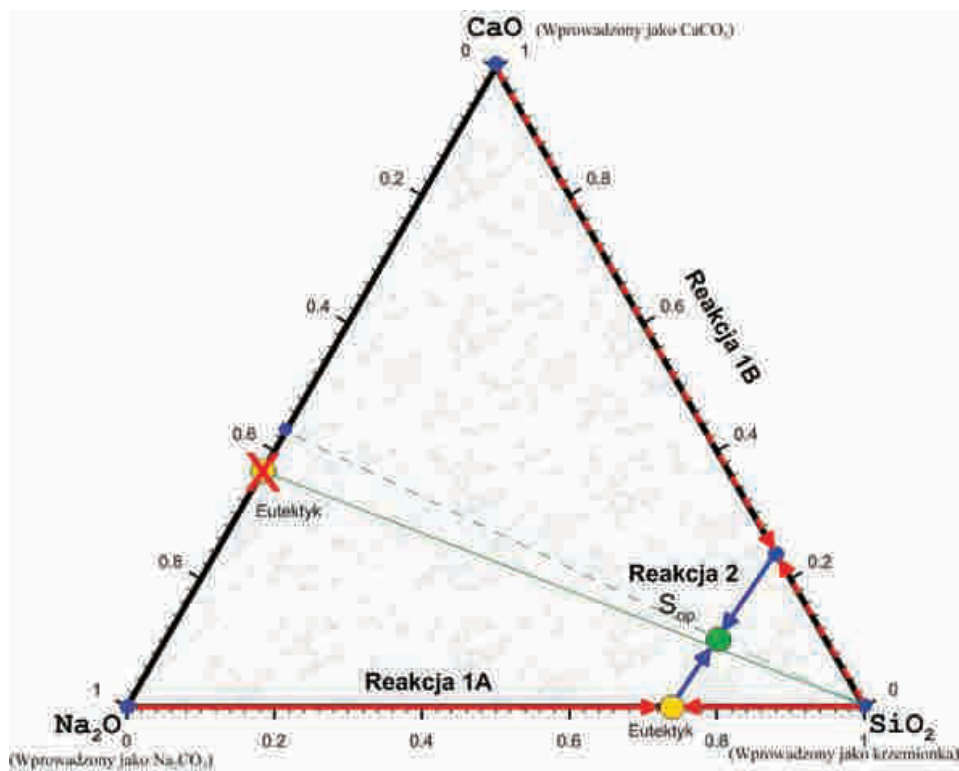
Powstała idea [7], by preferowany do tej pory, tradycyjny sposób topienia zestawu, oparty na mieszaniu ze sobą wszystkich surowców szklarskich, zasypu sporządzonego zestawu do pieca i topieniu go – zastąpić przygotowywaniem zestawu w sposób selektywny, tj. mieszaniem ze sobą selektywnie dobranych (w ściśle określonych proporcjach) składników zestawu w oddzielnych etapach. Ma to m.in. wyeliminować opisane wyżej zagrożenia i znacznie skrócić czas, po którym stop wolny jest od jakichkolwiek niestopionych składników zestawu.

Poniżej dla porównania przedstawiono schemat ilustrujący przebieg zachodzących w niekontrolowany sposób reakcji w układzie $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ dla zestawu sporządzonego w sposób konwencjonalny (ryc. 1) i schemat przebiegu reakcji zachodzących w sposób kontrolowany, w zestawie sporządzonym metodą selektywnego doboru składników (ryc. 2).



Źródło: Opracowanie własne na podstawie [4].

Ryc. 1. Schemat przebiegu reakcji podczas topienia zestawu na szkło opakowaniowe, sporządzonego w sposób konwencjonalny



Źródło: Opracowanie własne na podstawie [4].

Ryc. 2. Schemat przebiegu reakcji podczas topienia zestawu na szkło opakowaniowe, sporządzonego metodą selektywnego doboru składników

4. Część doświadczalna

4.1. Zagęszczanie selektywnie dobranych składników zestawu na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe

W ramach prowadzonych w Zakładzie Technologii Szkła Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych badań dotyczących zwiększenia efektywności topienia zestawów szklarskich wykonano również badania selektywnego łączenia ze sobą węglanu sodu oraz węglanu wapnia z piaskiem kwarcowym, będących składnikami zestawu na typowe szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe. Celem prowadzonych badań było określenie wpływu obróbki mechanochemicznej selektywnie dobranych składników zestawu na proces topienia i na jakość szkła uzyskanego z tak przygotowanego zestawu.

Laboratoryjne próby sporządzania zestawów z selektywnie dobranych składników przeprowadzono metodą ich zagęszczania (poprzez granulowanie). Na etapie zagęszczania nie dochodzi do transformacji zestawu z wytworzeniem nowych produktów (krzemianów), jak to ma miejsce w przypadku syntezy prowadzonej w stosunkowo wysokich już temperaturach. Jednak skompaktowanie w formie granul selektywnie dobranych składników może oprócz innych wynikających z tego faktu korzyści (np. wyeliminowanie szkodliwego pylenia zestawu) zapewnić, iż w trakcie stapiania przygotowanego w ten sposób zestawu nie dojdzie do niepożądanego segregacji jego składników. Należy bowiem przyjąć, że składniki granul będą pozostawać w stałym wzajemnym kontakcie i podczas procesu topienia najpierw będą reagować ze sobą w obrębie granul (podobnie jak to ma miejsce w metodzie wstępnego przereagowania), a dopiero później granul między sobą. To jak szybko składniki reagować będą ze sobą w obrębie granul zależy będzie nie tylko od temperatury i czasu, lecz również od granulacji użytych surowców. W badaniach używano surowców o rozdrobnieniu poniżej 100 μm .

Jeśli przeanalizujemy dwuskładnikowy układ fazowy $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, to widzimy, że oba tlenki, w zależności od wzajemnych proporcji i od temperatury układu, mogą tworzyć mniej lub bardziej trwałe związki (krzemiany). Najważniejsze z nich to Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 i $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Z układu fazowego widać również, iż przy proporcji 74% mas. SiO_2 : 26% mas. Na_2O tworzy się stosunkowo niskotopliwy eutektyk (tworzą go $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$). Zestawiając krzemionkę i sodę w ilościach odpowiadających takiej właśnie proporcji tlenkowej, możemy w stosunkowo niewysokiej temperaturze całą wynikającą z receptury ilość sody przeprowadzić w łatwo topliwy krzemian sodu (szkło sodowe). Pozwoli to uniknąć „niechcianej” reakcji Na_2CO_3 z CaCO_3 .

Drugą parą selektywnie dobieranych składników zestawu na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe była krzemionka i wapień.

Analizując z kolei dwuskładnikowy układ fazowy $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ widzimy, że oba tlenki w zależności od wzajemnych proporcji i od temperatury układu również mogą tworzyć mniej lub bardziej trwałe związki (krzemiany). Najważniejsze z nich to CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 i Ca_3SiO_5 .

Doboru krzemionki i wapienia można dokonać według dwóch wariantów:

- 1) łączyć krzemionkę i wapień w proporcji umożliwiającej powstanie eutektyku o składzie 36% mas. CaO : 64% mas. SiO_2 i o punkcie mięknienia ok. 1436°C – teoretycznie produktem reakcji syntezy powinien być wollastonit (CaSiO_3). Z doświadczenia wiadomo jednak, iż uzyskanie czystego wollastonitu w warunkach laboratoryjnych jest trudne i wymaga stosowania wysokich temperatur. Ponadto, synteza obu składników w podanych wyżej proporcjach $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ nie zapewnia wymaganej ilości SiO_2 w docelowym składzie szkła na opakowania lub szkła float – konieczne byłoby zatem jego uzupełnienie w formie luźnego dodatku;
- 2) zestawić krzemionkę i wapień w proporcji wyznaczonej przez połączenie na diagramie trójskładnikowego układu $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ (patrz ryc. 2) punktu eutektycznego 74% mas. SiO_2 : 26% mas. Na_2O z punktem obrazującym skład tlenkowy szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego (np. szkła na opakowania). W tym przypadku uzyskany produkt syntezy stanowić powinien mieszaninę wollastonitu i dodatkową, konieczną do zapewnienia docelowego składu szkła, ilość SiO_2 .

W badaniach przyjęto wariant 2.

Do prób zagęszczania selektywnie łączonych składników zestawu wykorzystano doświadczalny granulator talerzowy, o średnicy talerza równej 900 mm, będący w posiadaniu Zakładu Technologii Szkła. Konstrukcja tego granulatora pozwala na regulację kąta nachylenia talerza w stosunku do osi poziomej w granicach $0-90^\circ$, a prędkości obrotowej w przedziale 10–50 obr/min. Porcje selektywnie dobieranych składników, tj. mieszaniny piasku kwarcowego i węgla sodu oraz piasku kwarcowego i węgla wapnia przygotowywano z typowych, stosowanych w przemyśle szklarskim surowców, w ilościach po 1000 g, zachowując odpowiednie proporcje: krzemionka : węgiel sodu jak 624 : 376 (zestaw A), krzemionka : węgiel wapnia jak 633 : 367 (zestaw B). Celem doboru najbardziej korzystnych warunków, obróbkę mechanochemiczną (granulowanie) tak przygotowanych zestawów prowadzono z udziałem różnych środków zwilżających i przy różnych parametrach pracy granulatora.

Do prób granulowania użyto następujących środków zwilżających:

- 3% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego (gatunek PVA-67760),
- 1% wodnego roztworu karboksymetylocelulozy (gatunek POLLOCEL AS-2),
- 1% wodnego roztworu karboksymetylocelulozy (gatunek CARBOCEL MM3),
- 7,5% wodnego roztworu krzemianu sodowego (szkła wodnego).

Stopień nawilżenia zestawu tymi środkami był różny i wynosił 8–15% mas.

Granulowanie prowadzono przy zmiennych parametrach pracy granulatora, tj. kącie nachylenia 48–55 i prędkości obrotowej talerza 20–25 obr/min. Zgranulowane składniki zestawu suszono na powietrzu, a następnie frakcjonowano i oceniano wpływ przyjętych warunków zagęszczania na ilość i jakość uzyskanych frakcji.

Uzyskane granulaty określonych frakcji kierowano następnie do badań i prób topienia szkła. Celem określenia postępu w przebiegu kontrolowanych reakcji pomiędzy selektywnie dobranymi składnikami w obrębie granul wraz ze wzrostem temperatury i czasu, granule poddano obróbce termicznej – granul „A” w temperaturze 850–1000°C w czasie 30 i 60 min, granul „B” w temperaturze 1100–1350°C w czasie 30 i 60 min. Uzyskane po obróbce termicznej produkty poddano badaniom rentgenowskiej analizy fazowej XRF celem ustalenia ich składu fazowego. Badania rentgenograficzne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X`Pert firmy Panalytical.

Szkłem bazowym do badań było typowe szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe, zbliżone składem do szkła na opakowania, jednak bez dodatku środków klarujących: 74,66 SiO₂, 14,56 Na₂O i 10,78 CaO [% mas.].

Równolegle, dla porównania wytopiono również szkło o takim samym składzie, ale z zestawu sporządzonego metodą tradycyjną, tj. przez proste wymieszanie ze sobą krzemionki (w formie piasku), węgla sodu i węgla wapnia.

Zestawy topiono w elektrycznym piecu komorowym w temperaturze 1450°C, w czasie 2 godzin. Po wytopieniu szkło odprężano, przycinano, szlifowano i polerowano. Wyszlifowane i wypolerowane próbki uzyskanych szkieł poddano następnie badaniom spektralnym, oznaczono także ich lepkość wysokotemperaturową. Badania spektralne wykonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS/NIR V-570 firmy JASCO w zakresie widma 280–1300 nm, lepkość natomiast przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego firmy Bähr Gerätebau.

Dla szkieł – wytopionego z zestawu przygotowanego w sposób tradycyjny i szkła wytopionego z zagęszczonego zestawu selektywnego wykonano porównawczo analizę DTA-TG. Termiczną analizę różnicową (DTA) i termogravimetryczną (TG) wykonano przy użyciu analizatora termicznego marki NETZSCH STA 449 F3 Jupiter przeznaczonego do badań TG, TG-DTA, TG-DSC.

4.2. Wyniki badań

Najlepsze wyniki procesu zagęszczania zestawów przygotowanych w sposób selektywny uzyskano wtedy, gdy kąt nachylenia talerza wynosił 48–50°, a prędkość obrotowa 20–22 obr/min. Przy tych parametrach i przy zastosowaniu roztworu hydroksymetylocelulozy jako środka zwilżającego uzyskano największą ilość

frakcji właściwej, tj. 1–2,8 mm. Najmniejszą jej ilość uzyskano, kiedy środkiem zwilżającym był alkohol poliwinylowy. Mniejsze kąty nachylenia i mniejsze prędkości obrotowe talerza powodowały wzrost udziału frakcji grubszych, podczas gdy większe kąty i prędkości wyraźnie utrudniały proces zarodkowania i wzrost granul.

Tabela 1 przedstawia wyniki zagęszczania zestawów sporządzonych w sposób selektywny z udziałem różnych środków zwilżających, przy stałych parametrach pracy granulatora.

Na rycinie 3 pokazano natomiast granulaty uzyskane podczas zagęszczania tych zestawów z udziałem hydroksymetylocelulozy jako środka wiążącego (A – granulaty będący mieszaniną krzemionki i węgla sodu, B – granulaty będący mieszaniną krzemionki i węgla wapnia).

T a b e l a 1

Wyniki zagęszczania zestawów sporządzonych w sposób selektywny
z udziałem różnych środków zwilżających

Rodzaj granulowanego zestawu	Rodzaj środka zwilżającego	Udział frakcji [% mas.]				Prędkość obrotowa talerza [obr/min]	Kąt nachylenia talerza [°]
		frakcje [mm]:					
		< 1,0	> 1,0 < 2,8	> 2,8 < 5,0	> 5,0		
A (SiO ₂ + Na ₂ CO ₃)	3% roztwór alkoholu poliwinylowego	9,7	67,4	19,6	3,3	21	50
A (SiO ₂ + Na ₂ CO ₃)	1% roztwór CMC – typ As-2/60	5,9	78,9	14,3	0,9	21	50
A (SiO ₂ + Na ₂ CO ₃)	1% roztwór CMC – typ MM3	9,5	74,5	14,5	1,5	21	50
A (SiO ₂ + Na ₂ CO ₃)	7,5% roztwór szkła wodnego	8,9	70,9	18,5	1,7	21	50
B (SiO ₂ + CaCO ₃)	3% roztwór alkoholu poliwinylowego	2,2	32,0	47,2	18,6	21	50
B (SiO ₂ + CaCO ₃)	1% roztwór CMC – typ As-2/60	2,8	45,0	40,1	12,1	21	50
B (SiO ₂ + CaCO ₃)	1% roztwór CMC – typ MM3	9,6	63,5	14,3	12,6	21	50
B (SiO ₂ + CaCO ₃)	7,5% roztwór szkła wodnego	11,4	43,1	34,8	10,7	21	50
B _{dol.} (SiO ₂ + CaCO ₃ + CaCO ₃ ·MgCO ₃)	1% roztwór CMC – typ MM3	10,4	49,2	19,9	20,5	21	50

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



A

Fracja $> 1,0 < 2,8$ mm

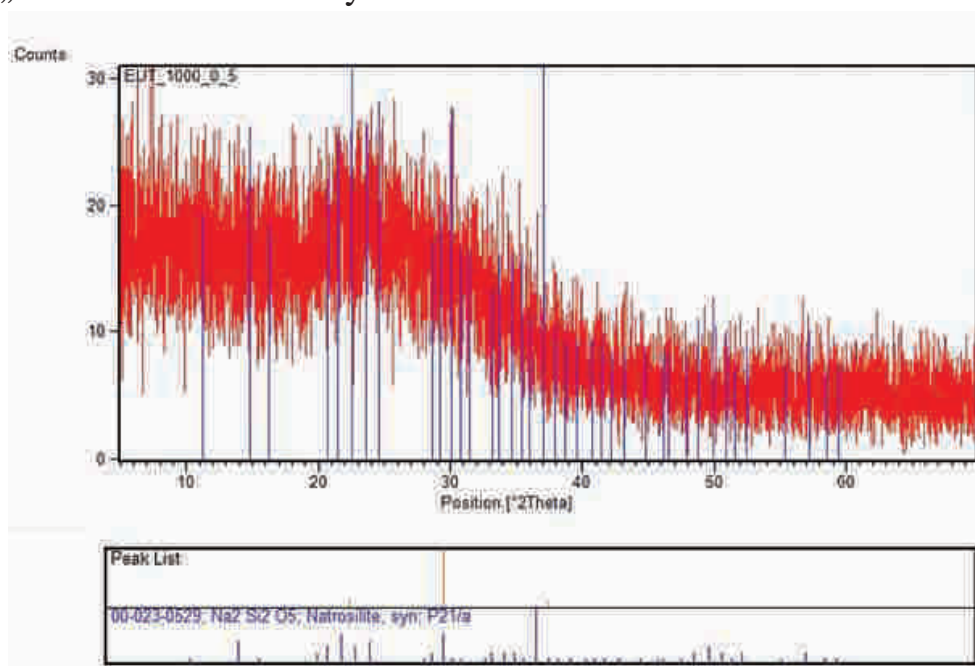
B

Fracja $> 1,0 < 2,8$ mm

Ź ō d ł o: Ryciny 3–11 – opracowanie własne.

Ryc. 3. Granulaty uzyskane podczas zagęszczania zestawów z udziałem hydroksymetylocelulozy jako środka wiążącego

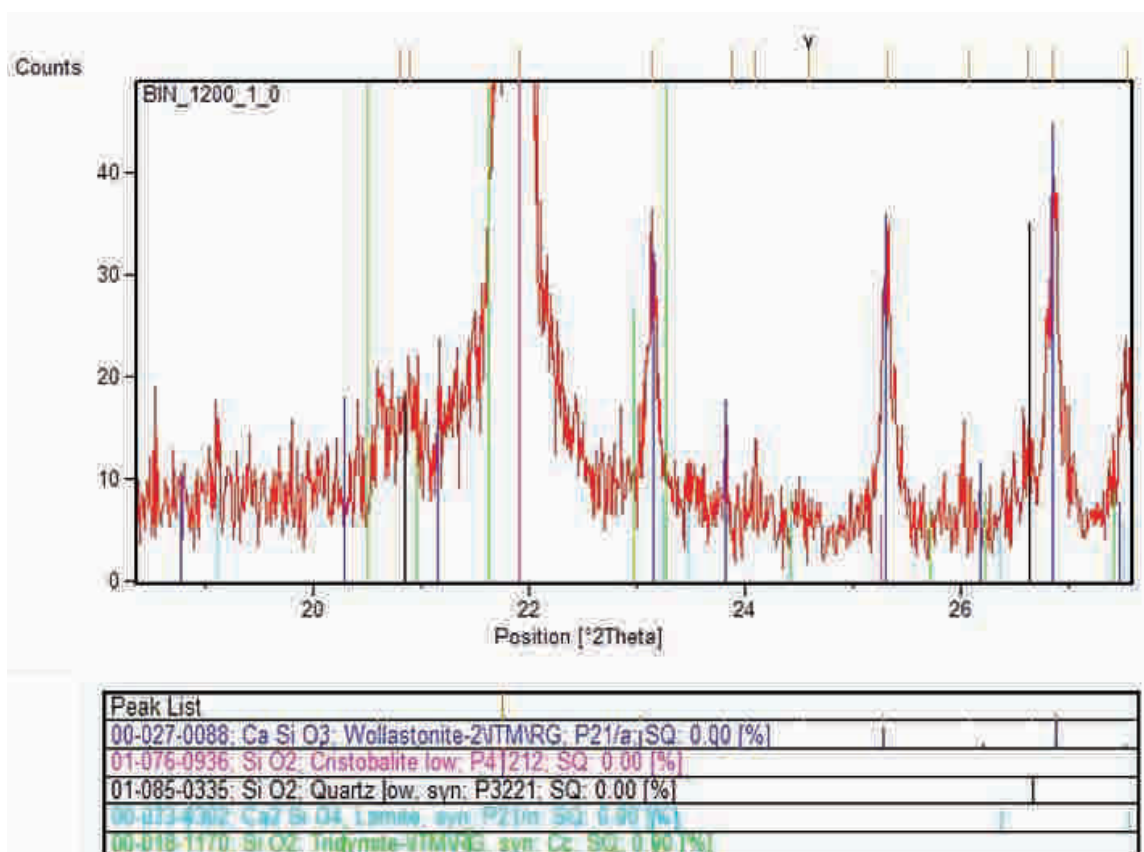
Wyniki analizy fazowej produktów powstałych po obróbce termicznej zestawów „A” i „B” zamieszczono na rycinach 4 i 5.



Ryc. 4. Dyfraktogram z rentgenowskiej analizy fazowej materiału powstałego z wygrzewania mieszaniny krzemionka + węglan sodu w temperaturze 1000°C, w czasie 0,5 h

Jak pokazuje dyfraktogram przedstawiony na rycinie 4, wygrzewanie selektywnie dobranych ze sobą krzemionki i węglanu sodu w temperaturze 1000°C i w czasie zaledwie 30 min prowadzi do przekształcenia ich w obrębie granul w fazę szklistą zawierającą jedynie pewną niewielką ilość niestopionego jeszcze dwukrzemianu sodu $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Analiza nie wykazała obecności kwarcu (co może świadczyć o całkowitym jego przereagowaniu z Na_2O).

Na rycinie 5 przedstawiono z kolei wyniki analizy fazowej produktu powstałego z wygrzewania mieszaniny krzemionki i węglanu wapnia w temperaturze 1200°C w czasie 60 min. Jak widać z dyfraktogramu, wygrzewanie mieszaniny krzemionka + wapień w temperaturze 1200°C przez 1 godzinę, w proporcji jak 633 : 337 cz. mas. umożliwia zapoczątkowanie w obrębie granul reakcji w fazie stałej CaO z SiO_2 , a rezultatem tej syntezy są wollastonit CaSiO_3 i larnit Ca_2SiO_4 – uzupełnieniem powstałych związków jest kwarc w różnych odmianach polimorficznych. Oznacza to, iż temperatura 1200°C jest wystarczająca do zapoczątkowania reakcji w fazie stałej i przeprowadzenia całej ilości CaO w postaci krzemianów: CaSiO_3 i Ca_2SiO_4 już w czasie 1 godziny.



Ryc. 5. Dyfraktogram z rentgenowskiej analizy fazowej materiału powstałego z wygrzewania mieszaniny krzemionka + wapień w temperaturze 1200°C, w czasie 1 h

Spośród użytych w procesie zagęszczania środków zwilżających, najbardziej odpowiednim jest wodny roztwór krzemianu sodu, który nie wywołuje żadnej

zmiany odcienia barwy topionego szkła – nie ogranicza też jego całkowitej przepuszczalności światła. Pozostałe środki zmieniają odcień barwy topionego szkła – najbardziej alkohol poliwinylowy, który nadaje szklę wyraźny żółtozielonkawy odcień, a ponadto ogranicza całkowitą przepuszczalność światła o ok. 10% w stosunku do przepuszczalności szkła wytopionego z tradycyjnego zestawu. Hydroksymetyloceluloza zmienia odcień szkła na zielonkawy, ale nieznacznie, praktycznie nie wywołując zmian przepuszczalności światła. W tabeli 2 i na rycinie 7 przedstawiono wyniki badań spektralnych, z kolei na rycinie 6 można porównać odcień barwy szkła wytopionego z zestawu tradycyjnego (G-ZT) i wytopionego z zestawu przygotowanego metodą zagęszczania z udziałem wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego jako środka wiążącego.

Tabela 2

Współrzędne barwy x , y i T_c dla szkła G-ZT i dla szkieł G-ZS

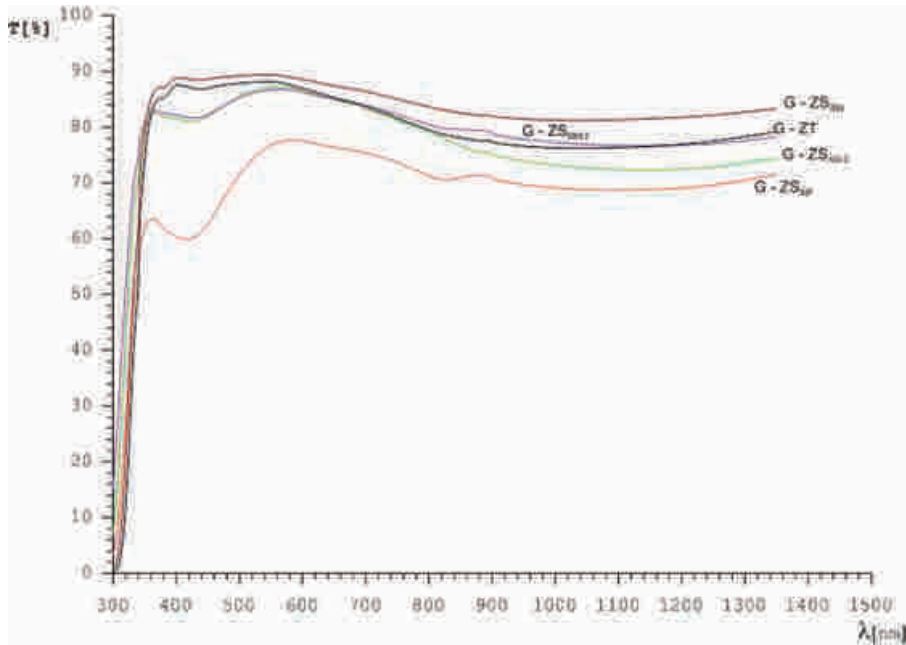
Symbol badanego szkła*	Współrzędne barwy		Współczynnik całkowitej przepuszczalności światła T_c [%]
	x	y	
G-ZT	0,3129	0,3322	87,6
G-ZS _{AP}	0,3290	0,3509	75,8
G-ZS _{AS-2/60}	0,3173	0,3373	86,6
G-ZS _{MM3}	0,3169	0,3364	85,2
G-ZS _{SW}	0,3317	0,3317	89,6
G-ZS _{(dol.) MM3}	0,3167	0,3362	87,2

* – ZT – szkło wytopione z zestawu tradycyjnego, ZS – szkło wytopione z zestawu selektywnego przygotowanego metodą zagęszczania.

Źródło: Opracowanie własne.

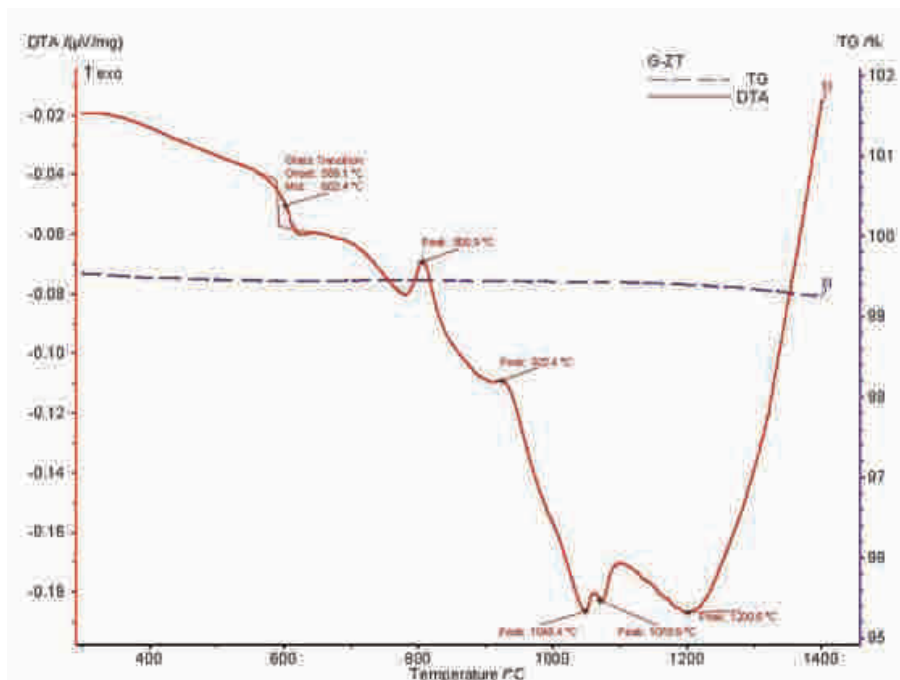


Ryc. 6. Porównanie barwy szkła G-ZT i G-ZS_{AP}

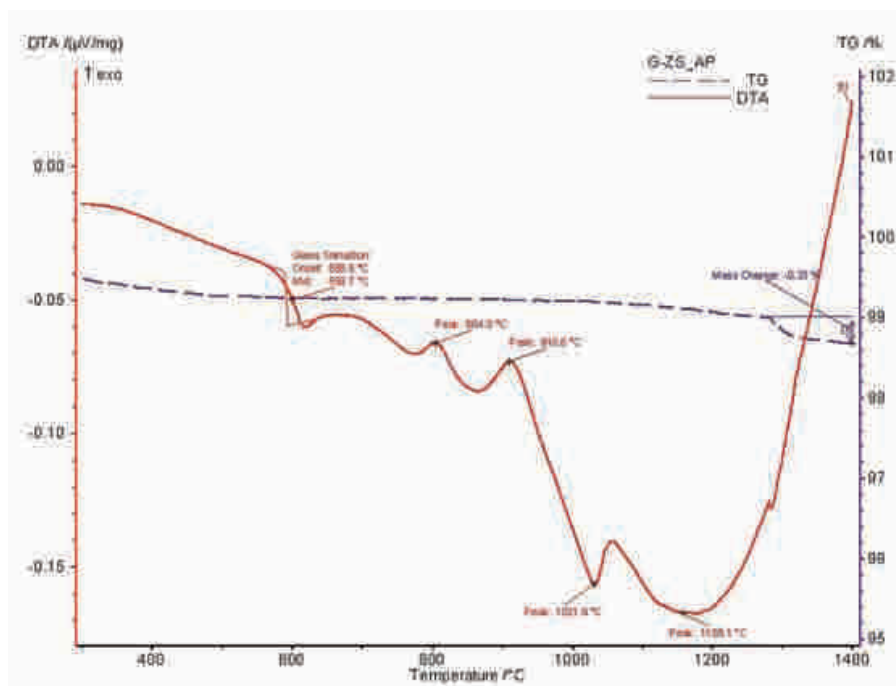


Ryc. 7. Krzywe przepuszczalności światła dla szkła G-ZT i szkieł G-ZS

Laboratoryjne próby topienia szkieł z zestawów selektywnie zagęszczonych wykazały, że topią się one bardzo dobrze, nie wywołując jakichkolwiek zaburzeń procesu topienia i formowania, ani nie pogarszając jakości masy szklanej, wręcz przeciwnie – uzyskany z tych zestawów stop szklisty jest lepiej wyklarowany. Na rycinach 8 i 9 przedstawiono krzywe DTA-TG szkieł G-ZT i G-ZS.



Ryc. 8. Krzywe DTA-TG dla szkła G-ZT



Ryc. 9. Krzywe DTA-TG dla szkła G-ZS

W tabeli 3 przedstawiono natomiast charakterystyki lepkościowo-temperaturowe obu szkieł.

Tabela 3

Charakterystyki lepkościowo-temperaturowe szkieł G-ZT i G-ZS

Symbol szkła	Charakterystyczne punkty lepkościowe		
	temperatura topienia [°C] [$\log \eta = 2$]	zakres temperatur wyrobowych [°C] [$\log \eta = 3-4$]	punkt płynięcia [°C] [$\log \eta = 5$]
G-ZT	1458	1241-1121	970
G-ZS	1420	1178-1023	897

Źródło: Opracowanie własne.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że szkło G-ZS jest szkłem znacznie łatwiej topliwym niż szkło G-ZT.

Zdecydowanie lepszą efektywność procesu topienia szkła wytopionego z selektywnie zagęszczonych zestawów w porównaniu do szkła wytopionego z zestawu tradycyjnego potwierdzają próby topienia obu szkieł w niższej temperaturze (1350–1400°C) i w krótszym czasie (60–120 min).

Na rycinach 10 i 11 pokazano porównawczo rezultaty topienia.



|G-ZS (1350/60)|

|G-ZT (1350/60)|

Ryc. 10. Postęp topienia zestawu na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe sporządzonego metodą selektywnego zagęszczenia (frakcja: $> 1,0 < 2,8$ mm) i metodą tradycyjną w temperaturze 1350°C – po 60 min



|G-ZS (1400/60)|

|G-ZT (1400/120)|

Ryc. 11. Postęp topienia zestawu na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe sporządzonego metodą selektywnego zagęszczenia (frakcja: $> 1,0 < 2,8$ mm) i metodą tradycyjną w temperaturze 1400°C – po 60 i 120 min

5. Podsumowanie

Przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych próby i wykonane badania potwierdziły, iż kontrolowane reakcje składników zestawu szklarskiego na szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe metodą selektywnego ich łączenia (poprzez zagęszczenie) w odpowiednio ustalonych proporcjach, są niewątpliwie czynnikiem zwiększającym efektywność procesu topienia szkieł z takich zestawów – głównie w wyniku znacznego skrócenia czasu topienia w porównaniu z zestawem sporządzonym metodą tradycyjną, minimalizują przy tym niebezpieczeństwo odmieszania zestawu, które może wynikać m.in. z reakcji Na_2CO_3 z CaCO_3 na wczesnym etapie topienia.

Pozytywne wyniki przeprowadzonych w Zakładzie Technologii Szkła Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych prób zagęszczania selektywnie dobranych składników zestawu metodą granulowania, jak i prób topienia zestawów zagęszczonych, skłaniają do stwierdzenia, iż to właśnie ta metoda powinna być doskonalona i brana w przyszłości pod uwagę przy sporządzaniu tego rodzaju zestawów. Jest ona metodą prostą w stosowaniu, mniej energochłonną, a zatem bardziej ekonomiczną. Stosunkowo „bezpiecznym” środkiem zwilżającym w procesie zagęszczania może być wodny roztwór krzemianu sodu. Użycie środków organicznych, nawet w małym stężeniu, stwarza niebezpieczeństwo zmiany odcienia barwy topionego szkła.

Przedstawiona w niniejszym artykule metoda przygotowywania zestawów szklarskich wymaga oczywiście dalszych poszerzonych badań dotyczących np. możliwości zastosowania tej metody do innych surowców i rodzajów szkieł. Wdrożenie tej metody do sporządzania zestawów mogłoby przynieść konkretne efekty materialne w postaci zmniejszenia zapotrzebowania energii, ograniczenia ilości szkodliwych emisji i strat lotności surowców*.

Literatura

- [1] Sheckler C.A., Dinger D.R., *Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass*, „Journal of the American Ceramic Society” 1990, Vol. 73, No. 1, s. 24–30.
- [2] Peeler D.K., Taylor T.D.: *The Effect of Initial Particle Size Distributions on the Melting Kinetics of Soda-Lime-Silica Glasses*, „Ceramic Transactions” 1993, Vol. 29, s. 151–164.
- [3] Mechowas E. et al., *Improve melting glass efficiency by batch-to melt conversion*, „Procedia Engineering” 2012, Vol. 32, s. 956–961.
- [4] Patent US, No 2008/0087044, opublikowany 17.04 2008.
- [5] Patent WO, No 03/074434, opublikowany 12.09.2003.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

[6] B e e r k e n s R., *Analysis of elementary process steps in industrial glass melting tanks – some ideas on innovations in industrial glass melting*, „Ceramics – Silikaty” 2008, No. 4, s. 206–217.

[7] K a s a S., N o v o t n y F., *Energy savings in batch melting*, [w:] Glassman Europe 2007 9–10 May, Prague, www.ksv.tul.cz/download (09.05.2015).

JÓZEF ZAWIŁA
JOANNA RYBICKA-ŁADA

CONTROLLED REACTIONS OF BATCH CONSTITUENTS FACTOR INCREASING THE EFFICIENCY OF THE GLASS MELTING PROCESS

Keywords: glass batch, controlled reactions, compaction, melting glass batch, the efficiency of the melting process.

This paper discusses the issues of method for preparing a glass batch allowing controlled course of reactions between the various batch constituents. Preferred so far traditional way of glass batch melting based on mixing together all the batch constituents and charging of prepared glass batch into to furnace and melting were replaced by selective way of glass batch preparation, i.e. by mixing together selectively chosen (in specific proportions) batch components in separate steps. Selective choice of batch constituents gives the ability to control („enforcing”) order of reactions during melting, and formed during those reactions intermediate products then easily react with each other (and other batch constituents), what clearly improves the efficiency of whole melting process and significantly reduces segregation of batch constituents.

In the case of containers glass or float glass batch, melting prepared according to this method is in practice the separation of the reaction between silica and soda and between silica and limestone (or dolomite + limestone).

The paper also discusses the issues concerning the separation of selectively chosen batch constituents by their densification in the granulation process.