

JÓZEF ZAWIŁA\*

## Wpływ czynników technologicznych na potencjał redox stopu szklanego

W artykule omówiono zagadnienia związane z rolą, jaką odgrywa stan redox w procesie topienia szkieł użytkowych. Przedstawiono pojęcie i najważniejsze reakcje redox zachodzące w trakcie topienia składników zestawu, omówiono także wpływ niektórych czynników na wartość potencjału redox. Szczególny nacisk położono na: wpływ składu chemicznego zestawu, skład atmosfery nad lustrem szkła, dodatek stłuczki szklanej oraz zanieczyszczeń organicznych w niej zawartych.

### 1. Wstęp

Potencjał redukująco-utleniający (potencjał redox) jest niezwykle istotnym parametrem procesu topienia, gdyż wpływa na przebieg tego procesu, a także na szereg właściwości topionego szkła. Dobra znajomość procesów redox w płynnym szkłe i możliwość ich kontroli stale przybierają na znaczeniu w produkcji szkieł na opakowania i szkieł płaskich, a monitoring potencjału redukująco-utleniającego staje się coraz częstszą praktyką stosowaną przez wielu producentów szkła na świecie. Jest to szczególnie ważne obecnie, kiedy stale wzrasta udział stłuczki, żużli, pyłów i innych surowców odpadowych w zestawie szklarskim.

### 2. Rola stanu redox w procesie topienia szkieł

W każdym szkłe obecne są pierwiastki wielowartościowe mogące znajdować się na różnym stopniu utlenienia, np.: żelazo może występować jako  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$ , siarka jako  $S^{6+}$ ,  $S^{4+}$ ,  $S^0$  i  $S^{2-}$ , chrom jako  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Cr^{2+}$ , cer jako  $Ce^{4+}$  i  $Ce^{3+}$ , tlen jako  $O^{2-}$  i  $O^0$  itd. Poziom wartościowości tych jonów będących składnikami szkła ma znaczący wpływ na: właściwości procesu topienia, formowania (*workability*), klarowania, strukturę szkła oraz na właściwości wyrobu gotowego, m.in. na lepkość, właściwości mechaniczne i właściwości optyczne (barwę i przepuszczalność światła) [1–3]. Na przykład barwa absorbowanego przez szkło promieniowania świetlnego zależy właśnie od poziomu wartościowości pierwiastka/pierwiastków wielowartościowych oraz od ich koordynacji

\* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła w Krakowie.

w strukturze szkła [4], a więc ściśle od stopnia utlenienia (stanu redox). Każda zmiana stopnia utlenienia jonów tych pierwiastków skutkuje zmianą absorpcji światła, tym samym zmianą barwy szkła. W tabeli 1 podano przykład, w jaki sposób zmienia się barwa szkła sodowo-wapniowo-krzemowego w zależności od poziomu wartościowości jonów pierwiastków wielowartościowych i ich stopnia koordynacji.

T a b e l a 1

*Wpływ wartościowości niektórych pierwiastków wielowartościowych na barwę szkła*

Pierwiastek	Wartościowość	Koordynacja w szkłe	Barwa
Fe	3 <sup>+</sup>	tetraedryczna	żółta
Fe	2 <sup>+</sup>	oktaedryczna	zielono-niebieska
Ni	2 <sup>+</sup>		brązowa
Co	2 <sup>+</sup>	tetraedryczna	niebieska
Cr	6 <sup>+</sup>	tetraedryczna	żółta
Cr	4 <sup>+</sup>		niebieska
Cr	3 <sup>+</sup>	oktaedryczna	zielona
Cr	2 <sup>+</sup>		niebiesko-fioletowa
Cu	2 <sup>+</sup>		niebieska (turkusowa)
Cu	1 <sup>+</sup>		–
Mn	3 <sup>+</sup>	oktaedryczna	purpurowa
Mn	2 <sup>+</sup>	oktaedryczna	–
Ce	4 <sup>+</sup>		–
Ce	3 <sup>+</sup>		–
Fe/S	Fe <sup>3+</sup> /S <sup>2-</sup>	tetraedryczna	bursztynowa ciemna

Każda fluktuacja potencjału redox nieuchronnie prowadzi do różnego rodzaju zaburzeń technologicznych i aby zapewnić stabilność procesu topienia szkieł, konieczna jest ciągła jego powtarzalność (reproduktywność).

Aby to zapewnić, należy mieć do dyspozycji szybkie i stosunkowo proste w sposobie wykonania metody jego pomiaru i kontroli, najlepiej takie, które dadzą bezpośrednią zależność pomiędzy zmierzoną – „typową” – wartością potencjału redox a jedną z podstawowych właściwości topionego szkła, np. jego barwą. Brak możliwości kontroli stanu redox w wannie szklarskiej prowadzi niejednokrotnie do poważnych zaburzeń w procesie produkcji, np. zapęcherzenia masy szklanej, pogorszenia bezbarwności lub wahań odcienia i intensywności barwy, wyrządzając znaczne straty ekonomiczne.

Znajomość potencjału redox jest szczególnie istotna, kiedy przebarwiamy masę szklaną w wannie, wprowadzamy do zestawu nowe surowce lub różnego rodzaju

ju dodatki i surowce odpadowe, takie jak: stłuczkę szklaną, uszlachetniony żel wielkopieczowy czy pył z filtrów kominowych. Wprowadzenie do zestawu szklarskiego znaczącej ilości któregoś z tych składników o nieznanym potencjale redox może w sposób drastyczny zmienić istniejącą równowagę redox. Konsekwencją tego może być np. zmniejszenie rozpuszczalności gazów zawartych w masie szklanej, a więc jej zapechowanie, zmiana barwy szkła, zmiana szybkości przenikania ciepła w głąb masy, co jest nie tylko ważne z punktu widzenia samego topienia szkła, ale także określa szybkość schładzania masy podczas formowania. Nieodpowiednia szybkość schładzania może z kolei spowodować liczne wady wyrobu finalnego w postaci spękań, smug i wtrąceń.

### 3. Czynniki wpływające na wartość potencjału redukująco-utleniającego

Pojęcie „potencjał redukująco-utleniający” danego szkła i odpowiadający mu zestaw surowcowy nie są do końca jasno i precyzyjnie zdefiniowane. Istnieje jednak prosta zależność pomiędzy potencjałem redox a ilością obecnych w zestawie surowcowym i stopionym szkłe utleniaczy i reduktorów. Rzeczywista wartość tego potencjału dla konkretnego szkła zależy od szeregu czynników, przede wszystkim od:

- chemicznego składu zestawu szklarskiego;
- składu atmosfery nad lustrem szkła;
- ilości i rodzaju obecnych w zestawie stłuczki i innych surowców odpadowych;
- rodzaju i ilości zanieczyszczeń organicznych zawartych w zestawie.

#### 3.1. Wpływ składu chemicznego zestawu

Równowaga redox, jaka ustala się w procesie topienia szkła, jest wprost zależna od chemicznego składu zestawu szklarskiego i wynika z oddziaływania pomiędzy redukującymi składnikami zestawu, takimi np. jak: węgiel, siarczki, metale w postaci elementarnej (np. żelazo metaliczne) czy substancje organiczne, a utleniającymi składnikami zestawu, do których należą np. azotany, siarczany oraz tlenki pierwiastków wielowartościowych na wyższym stopniu utlenienia (np. chromu, manganu, arsenu, antymonu, żelaza, ceru, seleny).

Stan wartościowości obecnych w masie pierwiastków wielowartościowych można zapisać za pomocą reakcji równowagi:



gdzie:  $n$  – liczba elektronów transferowanych przy przechodzeniu z jednej wartościowości do drugiej.

Jak wiadomo, w początkowym etapie stapiania składników zestawu zachodzą reakcje chemiczne rozkładu węglanów i reakcje w fazie stałej pomiędzy ziarnami poszczególnych surowców, prowadzące do pojawienia się fazy ciekłej. Podczas dalszego stapiania zestawu ziarna większości surowców wchodzi w reakcję z powstającą fazą ciekłą lub się w niej rozpuszczają. Proces stapiania trwa do momentu, kiedy wszystkie składniki zestawu przejdą do fazy ciekłej. W procesie tym niektóre składniki zestawu, reagując pomiędzy sobą, absorbują lub uwalniają tlen – obecne w zestawie reduktory będą więc absorbować tlen od innych związków, utleniacze zaś będą jego dostarczycielami. Takie reakcje nazywa się ogólnie reakcjami redox. Jedną z ważniejszych reakcji na tym etapie jest reakcja równowagi, jaka ustala się pomiędzy poszczególnymi formami tlenu. W masie szklanej ustala się równowaga pomiędzy tlenem mostkowym ( $O^0$ ) związanym z pierwiastkami szklotwórczymi (np. w szklach sodowo-wapniowych z krzemem i glinem), tlenem niemostkowym ( $O^-$ ) związanym z modyfikatorami, oraz pomiędzy wolnymi jonami tlenu ( $O^{2-}$ ) [5].

Równowagę tę można zapisać jako:

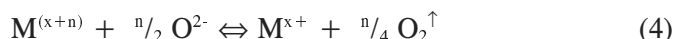


Oprócz tego ustala się równowaga pomiędzy tymi trzema formami tlenu a tlenem fizycznie rozpuszczonym w masie szklanej ( $O_2$ ). Równowagę tą można zapisać za pomocą reakcji:

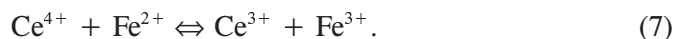


W rzeczywistości na ten układ oddziałuje jeszcze tlen zawarty w atmosferze pieca nad lustrem szkła.

Kombinacja równań (1), (2) i (3) daje nowe równanie, które może być traktowane jako ogólne równanie reakcji redox zachodzących za pośrednictwem tlenu:



a stosunek  $[M^{x+}/M^{(x+n)+}]$  wyznacza stan redox. Równanie (4) nie wyklucza bynajmniej bezpośrednich reakcji redox pomiędzy poszczególnymi jonami pierwiastków wielowartościowych, bez pośrednictwa tlenu, np.



Spośród składników typowego zestawu szklarskiego najwcześniej w reakcje wchodzi węglany (soda, dolomit, wapień). Ich rozkład następuje w przedziale temperatur  $500 \div 1000^\circ C$  z wydzieleniem objętościowo dużej ilości  $CO_2$ . Zdecydowana większość  $CO_2$  uchodzi do atmosfery przez otwarte pory w części-

wo stopionym zestawie, pewna niewielka ilość uwolnionego CO<sub>2</sub> zostaje w nim uwięziona.

Zgodnie z opisanym przez Boudouarda [6] mechanizmem reakcji zachodzących w zestawie szklarskim, uwolniony CO<sub>2</sub> reaguje częściowo z:

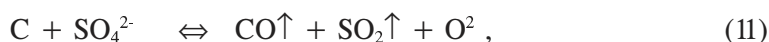
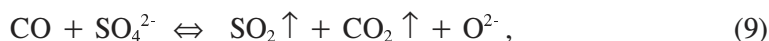
- węglem dodanym do zestawu (np. jako reduktor);
- węglem pochodzącym z zanieczyszczeń związkami organicznymi wprowadzanymi wraz ze stłuczką szklaną:



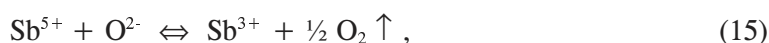
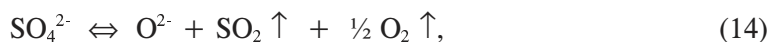
Przy wzroście temperatury, szczególnie powyżej 750°C, następuje przesunięcie równowagi tej reakcji na prawo.

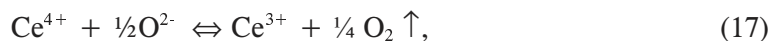
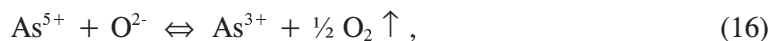
Węgiel aktywowany wchodzi w reakcje z CO<sub>2</sub> stosunkowo łatwo i w niższej temperaturze, podczas gdy bardziej stabilny grafit reaguje z CO<sub>2</sub> dopiero w wyższych temperaturach. Grafit zwykle też nie wchodzi do końca w reakcję z CO<sub>2</sub>, reagując równocześnie z innymi związkami, np. z siarczanami lub tlenkiem żelaza. W temperaturach, w których ziarna zestawu zostają zmieszane i powiązane z powstającą fazą ciekłą, odprowadzenie CO ze stopu zostaje poważnie utrudnione, reakcja Boudouarda ulega zahamowaniu i to nie tyle ze względu na wzrost prężności CO, co (bardziej prawdopodobne) ze względu na zanikanie burzliwego rozkładu węglanów w tych temperaturach. Tlenek węgla, który nie zostanie bezpośrednio odprowadzony ze stopu, może więc wchodzić w reakcję z siarczanami lub jonami pierwiastków wielowartościowych.

Zjawiska te ilustrują odpowiednie reakcje redox:



Dla większości obecnych w zestawie składników utleniających będących równocześnie substancjami klarującymi, takich jak: siarczany, azotany, tlenki antymonu, ceru i arsenu, reakcje rozkładu są równocześnie reakcjami redox. W wyniku tych reakcji, zachodzących z reguły w dość wysokich temperaturach, uwalniane są gazy potrzebne w procesie klarowania – tlen i/lub dwutlenek siarki, a nawet siarka jako S<sub>2</sub> np.:





W pierwszym stadium tego procesu uwolnione gazy będą dyfundować do małych pęcherzy, które następnie będą szybko rosnąć.

Efektywność procesu klarowania (określana często szybkością usuwania gazów) zależna jest w dużej mierze od stanu redox zestawu. Przy stapianiu zestawów silnie utlenionych opuszczający masę szklaną tlen czyni ją bardziej zredukowaną. W przypadku zestawów zawierających silne reduktory (węgiel, popiół, piryt, żużel) uwalniają się różne gazy, jak np.  $\text{S}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{S}$ , które opuszczając stop, czynią go z kolei bardziej utlenionym. Przykładem składników zestawu, które wytwarzają tlen jako gaz klarujący, są tlenki arsenu i antymonu  $\text{As}_2\text{O}_5$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , przy czym mogą one być dodawane do zestawu również na niższym stopniu utlenienia, w formie trójtlenków. W takim przypadku konieczna jest obecność w zestawie składnika silnie utleniającego (np. azotanu sodu), który przeprowadzi te tlenki do formy pięciwartościowej jeszcze poniżej temperatur klarowania ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$  wydziela max. ilość tlenu w zakresie temperatur  $1200 \div 1350^\circ\text{C}$ , podczas gdy  $\text{As}_2\text{O}_5$  w zakresie o ok.  $150^\circ\text{C}$  wyższym) [7]. Jeżeli potencjał utleniający zestawu będzie niski lub gdy zestaw będzie miał zdolności redukujące, efektywność klarowania będzie mało zadowalająca. Natomiast przy klarowaniu siarczanami (np. siarczanem) istnieje zawsze pewien optymalny zakres potencjału redox, dla którego osiąga się najlepsze rezultaty.

Silnie zredukowany stop, tuż po stopieniu zestawu, lecz przed klarowaniem, będzie zawierał: siarczki, małe ilości siarczanów, pierwiastki metali wielowartościowych występujących jednocześnie na różnych stopniach utlenienia (np.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Powyżej  $1100^\circ\text{C}$  siarczki reagują z siarczanami, w wyniku czego wydziela się głównie  $\text{S}_2$ . Po całkowitym przereagowaniu siarczanów proces wydzielania gazów zostanie zahamowany, lecz pewna ilość siarczków nadal pozostanie w masie. Będą one tworzyć wraz z jonami żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  chromofor barwy bursztynowej w topionym szkle.

W przypadku masy szklanej nieznacznie zredukowanej (przy niskim stosunku siarczki/siarczany) reakcje siarczanów i siarczków będą przebiegać do momentu całkowitego przereagowania siarczków. Produktem tych reakcji będzie głównie  $\text{SO}_2$ , ale pewna niewielka ilość  $\text{S}_2$  też może powstać. Pozostała z reakcji, niewielka zwykle, ilość siarczanów wymagać będzie wysokich temperatur (powyżej  $1450^\circ\text{C} \div 1530^\circ\text{C}$ ), by nastąpił ich rozkład. W tej sytuacji uwalnianie się powstających gazów (odgazowywanie) ograniczone jest do etapu reakcji siarczany-siarczki, a więc zwykle do zakresu temperatur  $1000 \div 1250^\circ\text{C}$ . Wydoby-

wające się w tej stosunkowo niskiej temperaturze gazy mogą tworzyć pianę na powierzchni stopu o wysokiej jeszcze lepkości.

Masa szklana utleniona tuż po stopieniu zestawu będzie odznaczać się wysoką koncentracją siarczanów, które częściowo tylko będą ulegać rozkładowi w reakcji z siarczkami w niższych temperaturach, z wydzieleniem  $\text{SO}_2$  jako gazu klarującego. Koncentracja siarczanów będzie tutaj nadal wysoka, aż do drugiego etapu rozkładu, tj. powyżej  $1450^\circ\text{C}$ , co wymaga obecności w piecach szklarskich stref klarowania z wysoką temperaturą. Warunki utleniające są w tym przypadku dobrym stabilizatorem poziomu siarczanów w masie szklanej [8, 9].

### 3.2. Wpływ atmosfery pieca

Wpływ atmosfery pieca na stan redox szkła wynika z reakcji pomiędzy zawartymi w niej gazami ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{O}_2$ ) a składnikami zestawu (siarczanami, siarczkami, węglem, pierwiastkami wielowartościowymi) i stopem. Wzajemne relacje pomiędzy tymi składnikami są bardzo złożone, a zachodzące reakcje redox zależą od ilości zasypywanego zestawu, jak również od jego uziarnienia. Oddziaływanie atmosfery jest tym silniejsze, im zestaw jest bardziej porowaty, a więc im grubsze frakcje składników się w nim znajdują (np. gruba stłuczka). Tłumaczy się to tym, że większa porowatość zestawu sprzyja jego infiltracji przez wytworzone w czasie spalania gazy. Jeżeli atmosfera nad lustrem szkła jest utleniająca, zawarte w zestawie siarczany stają się bardziej stabilne, a ilość składników redukujących zmniejsza się, co oznacza przesunięcie potencjału redox w kierunku potencjału utleniającego.

Z kolei redukująca atmosfera nad lustrem szkła sprawia, że siarczany w zestawie stają się mniej stabilne, ich ilość maleje, wzrasta zaś ilość siarczków, a potencjał redox przesuwa się w kierunku potencjału redukującego. Towarzyszy temu często zmiana barwy szkła.

W sytuacji, kiedy topione są zestawy o małej porowatości, oddziaływanie składników atmosfery pieca jest wyraźnie mniejsze i w praktyce ogranicza się do warstw powierzchniowych zestawu.

Omawiając wpływ atmosfery pieca, trudno nie wspomnieć o roli pary wodnej w niej zawartej. Podczas stapiania zestawu woda z atmosfery pieca jest częściowo absorbowana przez powstającą fazę ciekłą (stop). Ilość absorbowanej wody zależy od stężenia jej par nad lustrem szkła, od jego składu chemicznego oraz w pewnym stopniu od temperatury. Zależność pomiędzy stężeniem rozpuszczonej w masie szklanej wody a prężnością pary wodnej zawartej w atmosferze pieca można opisać wzorem:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}, \quad (19)$$

gdzie:

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  – stężenie rozpuszczonej wody w masie szklanej [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ],

$L_{\text{H}_2\text{O}}$  – stała rozpuszczalności [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$ ],

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  – ciśnienie parcjale w atmosferze pieca [bar].

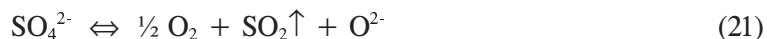
Według [10] woda rozpuszczona jest w masie szklanej w formie wolnej wody oraz grup hydroksylowych (OH), co można zilustrować odpowiednią reakcją równowagi:



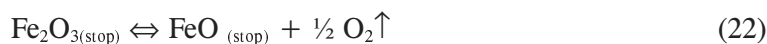
Szkła krzemowe mogą zawierać ok. 0,01 ÷ 0,06% mas. wody. Na przykład typowe szkło float w temp. 1400°C, przy prężności pary wodnej nad lustrem szkła 1 bara, może zawierać w 1kg maksymalnie 1100 ÷ 1200 mg rozpuszczonej wody. Zasadniczo wyróżnia się dwa źródła wody rozpuszczonej w masie szklanej: wodę, która wprowadzona jest do zestawu jako woda krystaliczna zawarta w związkach chemicznych, jak również wskutek nawilżania zestawu, oraz wodę, która może przedostawać się z zawilgoconej atmosfery pieca – szczególnie przy zmianie systemu opalania z tradycyjnego na tlenowe (ilość pary wodnej zawartej w atmosferze pieca jest wtedy ponadtrzykrotnie większa).

Zawartość wody rozpuszczonej w szkłe można mierzyć metodami spektrofotometrycznymi, mierząc charakterystyczne pasma jej absorpcji w obszarach 2,75 ÷ 2,95  $\mu\text{m}$ , 3,35 ÷ 3,85  $\mu\text{m}$  oraz przy 4,25  $\mu\text{m}$ .

Obecność rozpuszczonej w masie szklanej wody będzie wspomagać rozkład siarczanów oraz przyspieszać wzrost pęcherzy podczas klarowania [5]. Wynika to stąd, iż para wodna rozcieńcza gazy zawarte w tych pęcherzach, zmniejszając jednocześnie ich prężność par. To z kolei może naruszyć równowagę reakcji redox w procesie klarowania, np. w reakcji:



równowaga przesunięta zostanie na prawo, a więc w stronę tworzących się gazów klarujących. Większa ilość wydzielających się ze stopu gazów ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) może w szczególnych przypadkach stworzyć niebezpieczeństwo powstania piany. Niższe ciśnienie tlenu w pęcherzach i stopie zwiększy stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  w szkłe wskutek przesunięcia reakcji



na prawo. Wynika stąd, iż w stopach utlenionych, jak i słabo zredukowanych rozpuszczona w szkłe woda działa jako czynnik redukujący.



W stopach silnie zredukowanych, w których podczas klarowania i odgazowywania zamiast  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$  powstają inne gazy, np.  $\text{S}_2$ , para wodna będzie je także rozcieńczać w pęcherzach, może nawet z tymi gazami reagować, tworząc np. siarkowodór ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i przez to zmniejszać ilość jonów siarczkowych w masie szklanej. Podobnie, infiltrując zestaw, para wodna może częściowo reagować z zawartym w nim węglem, tworząc tlenek węgla i wodór, dając przy tym efekt utleniający.

Utleniające działanie wody w stopach silnie zredukowanych należy brać pod uwagę np. przy topieniu szkieł bursztynowych, bowiem w przypadku znaczącego wzrostu prężności pary wodnej nad lustrem szkła może nastąpić przesunięcie równowagi redox w kierunku potencjału utleniającego i zmiana odcienia barwy. W takim przypadku konieczna będzie korekta w postaci zmiany wzajemnej proporcji utleniaczy do reduktorów w zestawie.

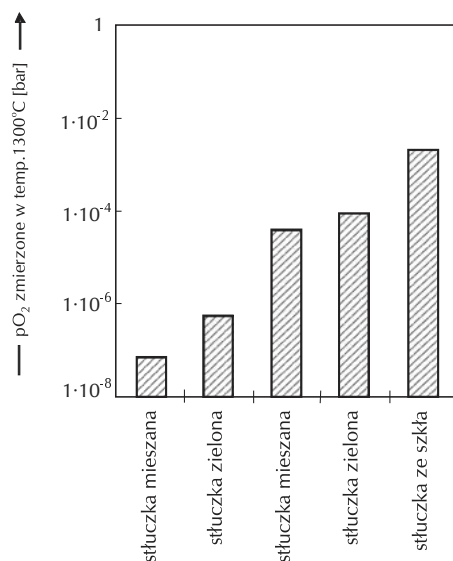
### 3.3. Wpływ dodatku stłuczki

Udział stłuczki w zestawie systematycznie wzrasta, co wynika z ciągłego dążenia do ograniczania emisji zanieczyszczeń, obniżania konsumpcji energii oraz zużycia coraz droższych surowców naturalnych, jak i syntetycznych. Producenci szkieł stosują zarówno stłuczkę sortowaną, jak i niesortowaną, tzw. mieszaną, będącą mieszaniną różnobarwnych stłuczek, najczęściej ze szkła na opakowania. Stosowanie stłuczki sortowanej jest znacznie korzystniejsze, pozwala bowiem na sporządzanie najbardziej właściwej dla produkowanego szkła kompozycji stłuczki (np. udziału stłuczki bezbarwnej/zielonej/bursztynowej). Mimo iż obecność stłuczki w zestawie jest ze wszech miar pożądana, to większy jej udział w zestawie może być niekiedy przyczyną poważnych problemów technologicznych, np. zapęchczenia szkła, zmiany jego barwy czy lepkości. Źródłem tych problemów są najczęściej wahania jej jakości: składu chemicznego, rozdrobnienia, poziomu i rodzaju zanieczyszczeń oraz potencjału redox. Często stłuczka szklana zawiera wtrącenia w postaci kamieni i części ceramicznych, które są za małe ( $d < 10$  mm) do ręcznego a nawet optomechanicznego sortowania, a z drugiej strony za duże, by się całkowicie rozpuścić w masie szklanej, stając się przyczyną jej wad. Z tych względów taka stłuczka mielona jest do postaci drobnoziarnistej ( $d < 0,25$  mm). Tak rozdrobniona stłuczka w otoczeniu węglanów, węgla i/lub siarczku znacząco wpływa na wartość potencjału redox topionego szkła, stwarza niebezpieczeństwo powstania większej ilości piany w stosunkowo niskich temperaturach. Podczas procesu topienia stłuczka drobnoziarnista zaczyna spiekać się już w temperaturze nieco powyżej  $700^\circ\text{C}$  i lotne składniki rozłożonych substancji organicznych, a także CO znajdujące się wewnątrz warstwy stłuczki nie znajdują drogi do swobodnego ujścia. Pozostając w uwięzi, wchodzi w reakcje z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  i siarczanami obecnymi w zestawie lub powstającym stopie, tworząc jony  $\text{Fe}^{2+}$  i siarczki. Aby zminimalizować niebez-

pieczeństwo powstawania piany podczas topienia zestawu zawierającego drobnoziarnistą stłuczkę, czasami stosuje się metodę jej separacji od pozostałych składników zestawu przy zasypie do wanny szklarskiej. Najpierw zasypuje się warstwę drobnoziarnistej stłuczki, a na nią warstwę pozostałych składników zestawu. Tym sposobem powstające z rozkładu surowców gazy mogą się swobodnie ulatniać, minimalizując oddziaływanie stłuczki drobnoziarnistej. Jest jeszcze jedna zaleta takiej separacji – otóż kiedy składniki zestawu są wymieszane razem z drobnoziarnistą stłuczką, niektóre z nich, np. węglany, będą wchodzić w reakcję raczej ze stłuczką aniżeli z piaskiem, co może wydłużyć czas jego rozpuszczania w nowo powstającej masie szklanej.

W przeciwieństwie do stłuczki drobnoziarnistej, otwarta struktura warstwy stłuczki gruboziarnistej pozwala na swobodne ulotnienie się do atmosfery większości składników redukujących, ma zatem mniejsze oddziaływanie redukujące. Niemniej każdą wprowadzaną do zestawu stłuczkę traktować należy jako składnik redukujący.

Przykładowe wartości potencjału redox (wyrażonego aktywnością ciśnieniową tlenu  $pO_2$ ) dla różnych rodzajów stłuczki [8] podano na ryc. 1.

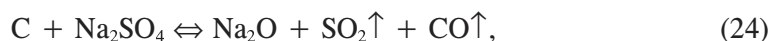


Ryc. 1. Potencjał redukująco-utleniający (mierzony jako  $pO_2$ ) dla różnego rodzaju stłuczki szklanej

### 3.3.1. Wpływ zanieczyszczeń stłuczki

Duży wpływ na redukujące oddziaływanie stłuczki mają zawarte w niej zanieczyszczenia, najczęściej pochodzenia organicznego, np. plastiki, papier, resztki

żywności. Zawartość tych zanieczyszczeń można częściowo ograniczyć na drodze ich sortowania, próżniowego odsysania, czasami wymywania oraz poprzez wstępne podgrzewanie zestawu. Podgrzewanie zestawu do temp.  $300 \div 350^\circ\text{C}$  jest dość skutecznym środkiem na pozbycie się sporej części tych zanieczyszczeń. Podwyższona temperatura sprzyja ich utlenieniu i usunięciu z zestawu już w postaci  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  lub innych zgazowanych komponentów, zanim zestaw zacznie się topić. Reszta zanieczyszczeń, która pozostaje w zestawie, może częściowo odparować, o ile zestaw jest wystarczająco porowaty. Te same związki organiczne mogą jednak ulec pyrolizie, tworząc węgiel, i zredukować zawarte w zestawie gazy. Taka różnica w zachowaniu się związków organicznych podczas stapiania zestawu może wywołać fluktuację zawartości węgla szczątkowego (zależnie od rodzaju i ilości związków organicznych), a to z kolei zmieniać wartość potencjału redox masy szklanej. Istnieje też możliwość, że związki te zostaną częściowo utlenione przez obecne w atmosferze pieca składniki. Nie wszystkie związki organiczne są jednakowo podatne na utlenienie. Ogólnie można powiedzieć, że najbardziej redukujący charakter w stosunku do masy szklanej mają związki, które odznaczają się słabą reaktywnością w zestawie i najwolniej z niego odparowują. Przykładem mogą być cukry, które po rozkładzie tworzą dość stabilną formę węgla. Węgiel ten może częściowo tylko reagować z  $\text{CO}_2$ , zgodnie z reakcją Boudouarda, w temperaturze  $600 \div 1000^\circ\text{C}$ . Pozostała frakcja (tzw. węgiel szczątkowy) będzie redukować siarczany zgodnie z reakcjami:

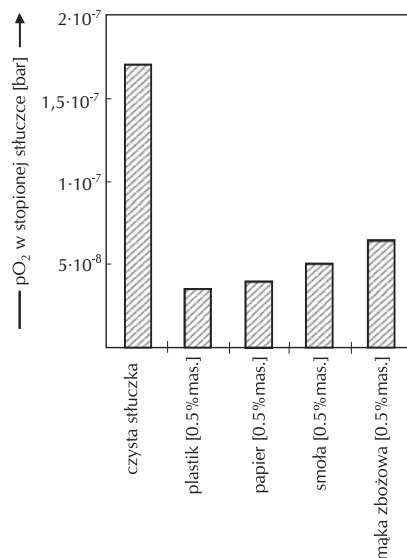


szczególnie gdy cały  $\text{CO}_2$  wydzieli się z zestawu lub gdy warstwa zestawu zostanie przykryta warstwą płynnej masy szklanej.

W zestawach o dużej zawartości stłuczki ( $> 80\%$  mas.) z niewielką ilością węglanów ilość tworzącego się  $\text{CO}_2$  będzie niewielka, a zatem niewielka też będzie ilość węgla, która zostanie przekształcona do  $\text{CO}$  (zgodnie z reakcją Boudouarda). W takich przypadkach węgiel reszkowy będzie redukował niektóre składniki szkła, jak np. siarczany i  $\text{Fe}^{3+}$ .

Na rycinie 2 pokazano wpływ obecności różnego rodzaju zanieczyszczeń na aktywność ciśnieniową tlenu w stopionej stłuczce.

Z innych, nieomówionych tutaj, czynników pewien wpływ na wartość potencjału redox mają również: wysoka temperatura topienia oraz szybkość stapiania zestawu.



Ryc. 2. Wpływ zanieczyszczeń zawartych w stuczce szklanej na jej potencjał redukująco-utleniający

## 4. Podsumowanie

Wytopienie dobrej jakości szkła – płaskiego na opakowania czy też specjalnego (np. optycznego) – wymaga stałej kontroli nad tworzącymi się w masie szklanej układami równowag redox pierwiastków wielowartościowych. Nie jest to zadanie proste, gdy proces topienia prowadzony jest intensywnie, a stosowane surowce wykazują wahania składu chemicznego. Częste wahania składu chemicznego zestawu i atmosfery gazowej nad lustrem szkła doprowadzają w konsekwencji do zaburzeń równowag redox, czyli do zmiany wartości potencjału redukująco-utleniającego i mogą doprowadzić do poważnych zaburzeń w procesie topienia, klarowania, formowania, a także zaburzeń barwy i innych właściwości szkła. Największy wpływ na stan redox szkieł ma ilość i wzajemny stosunek obecnych w zestawie utleniaczy i reduktorów. Szczególne ryzyko wahań potencjału redox niesie wzrastający stale udział stuczki w zestawie ( 50% mas.), zwłaszcza stuczki mieszanej, o bardzo zmiennym potencjale redox i stuczki bardzo zanieczyszczonej związkami pochodzenia organicznego.

## Literatura

- [1] F a b e r A. J., *Redox control of recycled glass cullet*, „Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.” 1995, vol. 68, s. 270–271.
- [2] H i r a s h i m a H., Y o s h i d a T., B r ü c k n e r R., *Redox equilibria and constitution of polyvalent ions in oxide melts and glasses*, „Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.” 1988, vol. 68, No 10, s. 283–292.

- [3] Beerkens R. G. C., *Measuring the redox state of cullet*, „Glass” 1977, No 10, s. 371–375.
- [4] Bamford C. R., *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam 1997.
- [5] Harding F. L., Ryder R. J., *Amber colour in commercial silicate glasses*, „J. Can. Ceram. Soc.” 1970, No 39, s. 59–63.
- [6] Flick C., Nölle G., *Redox conditions during the melting of batch*, „Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.” 1995, vol. 68, No 3, s. 81–83.
- [7] Kramer F.W., *Gasprofilmessungen zur bestimmung der gasubgabe beim glasschmelzprozess*, „Glastechn. Ber.” 1980, vol. 53, No 7, s. 177–178.
- [8] Beerkens R. G. C., Zaman L., Kobayashi S., *Impact of furnace atmosphere and organic contaminations of recycled cullet on redox state and fining of glass melts*, „Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.” 1999, vol. 72, No 5, s. 127–144.
- [9] Beerkens R. G. C., *Redox and sulfur reactions in glass melting process*, [w:] *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ESG Conference*, Praga 1998, s. A1,2–A1,17.
- [10] McGinnis P. B., Shelby J. E., *Diffusion of water in float glass melts*, „J. Non-Cryst. Solids” 1994, No 177, s. 381–388.

JÓZEF ZAWIŁA

#### INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE REDOX POTENTIAL VALUES OF THE GLASS MELT

In the paper, there have been described problems connected with function of the redox-state in the melting process of the commercial glasses. Definition and the most important redox-reactions occurring during melting process of glass batch components have been presented as well as influence of some essential factors on the redox-potential values. Especially, attention has been devoted the problems connected with influence of such factors as chemical composition of glass batch, composition of gas atmosphere above the surface of the melt, application and organic contaminations of the cullet.