

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт
з навчальної дисципліни

«ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА СКЛОМАТЕРІАЛІВ»

*(для студентів 1 курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020**

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Технології виробництва скломатеріалів» (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : Г. К. Воронов, О. В. Саввова, Ю. О. Смирнова, О. І. Фесенко. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 38 с.

Укладачі: канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов,
д-р техн. наук, доц. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, ст. викл. Ю. О. Смирнова,
канд. техн. наук, асист. О. І. Фесенко

Рецензент

Т. Д. Панайотова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 1 від 28.08.2019.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Техніка безпеки.....	5
1 Лабораторна робота № 1 Класифікація стекол та скловиробів	7
1.1 Загальні відомості.....	7
1.2 Хід виконання роботи.....	13
2 Лабораторна робота № 2 Визначення втрат при прожарюванні.....	15
...2.1 Сировинні матеріали для виробництва скла.....	15
...2.2 Приготування шихти та варіння скла.....	22
2.3 Хід виконання роботи.....	30
Список рекомендованої літератури.....	34
Додаток А Характеристика матеріалів, що використовуються при виготовленні стекол, глазурних та емалевих фрит	35

ВСТУП

Методологія виконання лабораторних робіт дозволяє студентам ознайомитися зі склом та скловиробами (за зовнішніми ознаками), провести синтез стекел і вивчити їх властивості.

Для підвищення ефективності навчання в методичних рекомендаціях викладено методичні та теоретичні положення, якими повинні оволодіти студенти для формування у них бази знань за основними видами скломатеріалів, що випускаються скляною галуззю промисловості, а також технологічними процесами їх виробництва. У рекомендаціях при описі методики виконання лабораторних робіт наводяться основні поняття та визначення з теми, що розглядається, а постановка та виконання робіт дозволяє встановити логічний зв'язок між характеристиками матеріалів і досліджуваними властивостями. Виконання лабораторних робіт повинно допомогти сформувати у студентів інженерне мислення, виробити самостійність і творчий підхід до процесу навчання, розвинути навички поводження з матеріалами, приладами, установками, а також освоїти основні технологічні операції: складання шихти, варіння та вироблення скла, відпал скла тощо.

Методичні рекомендації дають можливість вибрати лабораторні роботи і завдання, які найбільш повно відповідають профілю спеціальності і задачам, що вирішуються.

Матеріали методичних рекомендацій відповідають першому модулю дисципліни «Технології виробництва скломатеріалів» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», другий (магістерський) рівень.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Метою виконання лабораторних робіт є ознайомлення студентів з процесами виробництва скла та матеріалів на його основі, вивчення експлуатаційних (споживчих) властивостей скла та їх пояснення на основі уявлень про хімічний склад скла, структуру матеріалів і технології виробництва.

При виконанні лабораторної роботи необхідно записати в протокол лабораторної роботи її тему, мету, сформулювати її теоретичне обґрунтування, викласти хід виконання роботи, зробити висновки.

До роботи слід приступати тільки тоді, коли її етапи відомі та не викликають сумнівів. Працювати в лабораторії потрібно акуратно, без поспіху. На робочому столі повинні знаходитися тільки необхідні прилади та протокол лабораторної роботи.

Перед виконанням лабораторної роботи слід ознайомитися з загальними правилами з техніки безпеки. Для захисту одягу від дії хімічних реактивів необхідно працювати в халаті. При складанні шихти, користуванні реактивами, підготовці зразків для досліджень потрібно дотримуватися основних правил техніки безпеки.

1. Для виключення термічних опіків і поразки електричним струмом під час роботи з електроустаткуванням і високотемпературними печами необхідно слідувати правилам їх експлуатації.

2. При роботі зі склом слід пам'ятати про крихкість скла та небезпеку порізів. Готуючи зразки скла для досліджень і проводячи випробування, потрібно надягати захисні окуляри, а уламки скла прибирати спеціальним інструментом.

3. Роботу із пиловими речовинами слід проводити в респіраторі в обладнаному витяжною вентиляцією приміщенні.

4. При роботі з хімічно активними речовинами (концентрованими кислотами, лугами та т. д.) необхідно надягати окуляри. Не можна виливати

в раковину залишки кислот і лугів, їх потрібно зливати в призначений для цього посуд і зберігати у витяжній шафі.

Усі працюючі в лабораторії повинні вміти надавати першу допомогу при термічних і хімічних опіках. При термічному опіку слід обробити шкіру спиртом, а потім маззю від опіків.

При хімічному опіку уражене місце необхідно спершу промити великою кількістю води, а потім – 3 %-вим розчином карбонату натрію (при опіках кислотою) або 1 %-вим розчином борної кислоти (при опіках лугами).

Нехтування правилами безпеки в роботі може призвести до нещасних випадків. Постраждати може не тільки сам порушник правил техніки безпеки, а й люди, що працюють в лабораторії.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

КЛАСИФІКАЦІЯ СТЕКОЛ ТА СКЛОВИРОБІВ

1.1. Загальні відомості

Залежно від технічних властивостей і призначення промислові стекла розділяють на наступні групи:

- архітектурно-будівельне;
- технічне;
- тарне;
- сортове.

До групи архітектурно-будівельного скла входять: листове будівельне та декоративне скло; облицювальне скло (килимово-мозаїчна плитка, марблін, смальта); тепло- і звукоізоляційне скло (піноскло та скловолокнисті матеріали); скляна освітлювальна арматура (бра, абажури тощо); скло для обладнання внутрішніх приміщень та інвентарю (дверцята, меблі); конструктивно-будівельні елементи зі скла (склопакети, склоблоки, профільне скло, скляна черепиця тощо); піноскло; волокнисті тепло- і звукоізоляційні матеріали зі скла.

Листове скло отримують флоат-способом, методами прокату і вертикального витягування.

Флоат-скло – це плоске прозоре безбарвне або забарвлене натрій-кальцій-силікатне скло з паралельними вогненно полірованими поверхнями, що виготовляється методом безперервного розтікання і протягування через ванну з розплавом металу (СТБ EN572-1).

Прокатне листове скло – це скло, виготовлене зі стрічки скломаси шляхом її безперервного прокату між двома валками або шляхом періодичного прокату на столі за допомогою одного валка.

Тягнене листове скло – це плоске прозоре безбарвне або забарвлене натрій-кальцій-силікатне скло заданої товщини з обома вогненно полірованими поверхнями; виготовляється методом безперервного вертикального витягування.

Скло листове може бути безбарвним, заглишеним, матованим, полірованим, сонцезахисним тощо.

Безбарвне листове скло – це прозоре натрій-кальцій-силікатне скло, яке виготовляється методами флоат або вертикального витягування без будь-якої додаткової обробки поверхонь, що має вигляд плоских прямокутних аркушів, товщина яких мала по відношенню до довжини і ширини (ГОСТ 111).

Глушене листове скло – це прокатне непрозоре (молочного або іншого кольору) скло, що має одну лицьову поверхню гладку, іншу – дрібнорифлену.

Матоване листове скло – це непрозоре просвічуване скло з шорсткою поверхнею з одного боку.

Поліроване листове скло – це скло, оброблене механічним шліфуванням і поліруванням, має плоскопаралельні поверхні та не дає оптичних викривлень у відбитому світлі.

Сонцезахисне листове скло – це скло, яке зменшує пропускання сонячної радіації в цілому або в окремій області спектра. Розрізняють три види стекол: теплопоглинаюче, тепловідбивне, електрохімічно забарвлене.

Теплопоглинаюче листове скло – це сонцезахисне листове скло з забарвленої скломаси, що зменшує пропускання світла в інфрачервоній області спектра.

Тепловідбивне листове скло – це сонцезахисне скло з тонким світлопрозорим покриттям, що додає склу підвищену відбивну здатність в інфрачервоній області спектра.

Скло «мороз» – це листове скло, що має на одній поверхні неповторюваний візерунок, що нагадує засніжене скло.

Електрохімічно забарвлене листове скло – це термополіроване сонцезахисне листове скло зі спеціальним забарвленим поверхневим шаром, що зменшує пропускання світла в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій областях спектру.

Скло з покриттям – це листове скло, на яке нанесено покриття для зміни одного або декількох властивостей (СТБ ЕН1096-1).

Скло багат шарове – це плоский виріб, що складається з одного або декількох листів неорганічного скла і плівкових або рідких полімерних і силікатних матеріалів, що обклеюють і/або покривають стекла (ГОСТ 30826).

Скло поліроване армоване – це плоске прозоре безбарвне натрій-кальцій-силікатне скло з паралельними полірованими поверхнями, які обробляються методом шліфування й полірування поверхонь армованого візерункового скла (СТБ EN572-1).

Скло профільоване будівельне, армоване дротом або без армування – це напівпрозоре безбарвне або забарвлене натрій-кальцій-силікатне скло, яке виготовляється за допомогою відливання і прокатки, з армуванням дротом або без армування, яке в процесі виготовлення піддається вигину в профіль U-подібної форми (СТБ EN572-1).

Скло термічно загартоване натрій-кальцій-силікатне одношарове безпечне – це скло, яке виготовляється методом нагріву до заданої температури з наступним швидким контрольованим охолодженням, в результаті чого в склі виникає тривалий розподіл напружень, що додає йому підвищену стійкість до механічних і термічних навантажень (СТБ EN 12150-1).

Скло візерункове – плоске прозоре безбарвне або забарвлене натрій-кальцій-силікатне скло, яке виготовляється методом безперервної виливки та прокатки (СТБ EN572-1).

Скло візерункове армоване – плоске прозоре безбарвне або забарвлене натрій-кальцій-силікатне скло, яке виготовляється методом безперервної виливки і прокатки, в яке в процесі виготовлення закладають зварену в усіх точках перетину сталеву сітку. Поверхні можуть бути рельєфними або гладкими (СТБ EN572-1).

Склоблоки – це отримані шляхом формування (пресування), герметично закриті порожнисті скляні вироби, призначені для застосування в вертикальних будівельних конструкціях, наприклад стінах (СТБ EN1051-1).

Склопакет – це механічно стійкий і міцний блок, що складається не менше ніж з двох листів скла, розділених однією або декількома дистанційними рамками, і герметично ущільнений по контуру (СТБ ЕН1279-1).

Скляні плитки – це отримані шляхом формування, повнотілі або порожнисті скляні вироби, призначені для застосування в горизонтальних будівельних конструкціях, наприклад перекриттях.

Черепиця скляна – це скляний виріб, виготовлений методом пресування, призначений для світлопрозорих покриттів будівель.

Основними компонентами архітектурно-будівельного скла є SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O .

До групи тарних стекол відносять скляні порожнисті вироби, призначені для розливу, пакування, зберігання та транспортування різних продуктів в харчовій, хімічній, медичній та парфумерній промисловості. Сюди відносять широкогорлу та вузькогорлу тару (пляшки, банки, флакони тощо), що випускається методами видування, пресування, пресо-видування.

До групи сортового скла відносять вироби, що виробляються з кристалевих, безбарвних й забарвлених стекол і призначені для вживання в побуті, прикрашанні житла, оформленні культурно-побутових установ.

До сортового скла відносять скляний посуд (столовий, посуд для вин і напоїв), попільнички, вази, туалетні набори, сувеніри, художньо-декоративні вироби (скульптурні вироби).

Виготовляють сортові вироби методами видування, пресо-видування, пресування. Застосовується механізоване та ручне формування. До виробів, що виробляються механізованим способом, слід віднести: стакани та графіни (видувна посуд), склянки, чарки, блюдця, салатниці, тарілки, цукорниці, маслянки, та інші види виробів (пресований і пресо-видувний посуд).

Асортимент виробів, що виробляються ручним способом, значно ширше: вироби на ніжці (чарки, келихи, фужери); вази для варення, печива, цукерок, фруктів і квітів; склянки чайні та пивні; блюдця для чаю і варення, глечики і графіни для води, молока і напоїв, художньо-декоративні вироби та ін.

Група технічного скла залежно від властивостей, стану і вимог, висуваються до нього, підрозділяється на кварцове, оптичне, електровакуумне, хіміко-лабораторне, транспортне, пористе, розчинне, люмінесцентне, тугоплавке, зміцнене, термостійке, скляне волокно та ін.

Кварцові стекла являють собою однокомпонентне силікатне скло і є продуктом охолодження розплаву кремнезему до твердого стану без кристалізації. Кварцове скло можна розділити на наступні основні види: непрозоре; прозоре технічне; прозоре оптичне й особливо чисте.

Для прозорого кварцового скла характерні висока хімічна чистота ($\text{SiO}_2 \geq 99,98$ мас. %) і високе світлопропускання в ультрафіолетовій (УФ) і видимій областях спектра. Непрозоре кварцове скло ($\text{SiO}_2 \geq 99,5$ мас. %) стає таким через сильне розсіювання світла, обумовленого наявністю великої кількості газових включень. Кварцове скло використовують в оптиці, світлотехніці, приладобудуванні, електротехніці, волоконній оптиці, космічній техніці, металургії і т. д.

До електровакуумних й електротехнічних стекол відносять скляні деталі електровакуумних приладів різного виду і призначення (ламп, електронно-променевих трубок), а також скло для рентгенівської та електронної техніки і т. д. Склади електровакуумних і електротехнічних стекол дуже різноманітні, основними компонентами є: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , PbO , MgO , BaO .

До виробів з хіміко-лабораторного скла відносять хімічний посуд, прилади та пристрої, а також апарати, що застосовуються в лабораторній практиці. Промислові хіміко-лабораторні стекла є багатоконпонентними силікатними стеклами, що відрізняються зниженим вмістом оксидів лужних металів і присутністю, крім SiO_2 , оксидів B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 і ZrO_2 , що підвищують хімічну стійкість скла.

З термостійкого скла виготовляють термометри, ртутні перемикачі, термоконтактори.

До медичного скла відносяться вироби для упаковки та зберігання лікарських засобів, ін'єкційних і бактеріологічних розчинів. Склади цих стекол характеризуються підвищеним вмістом SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , зниженим – оксидів лужних (Na_2O , K_2O , Li_2O) і лужноземельних металів (CaO , MgO , BaO).

Більшість виробів з медичного, хіміко-лабораторного і електровакуумного скла виготовляють зі скляних трубок, отриманих методами вертикального або горизонтального витягування. Великорозмірні вироби виготовляють з розплаву методами пресування, пресо-видування, видування.

Зміцнене скло отримують зі звичайного скла шляхом його термічної і / або хімічної обробки (травлення кислотами, іонний обмін тощо).

Скляним волокном називають штучне волокно, виготовлене різними способами з розплавленого скла.

Розрізняють скловолокно безперервне та штапельне (довжиною ниток до 50 см). Виробляють скляні волокна витягуванням безперервного волокна з розплавленого скла й розділенням струменя розплаву скла (повітрям, парою, газом, відцентровим методом тощо), що супроводжується витягуванням коротких волокон.

На основі штапельного волокна виготовляють тепло- і звукоізоляційні матеріали – скляну вату, полотна, рулонні матеріали, плити, з безперервного волокна – скляну нитку, скляні тканини, сітки, стрічки, полотна – матеріали, що застосовуються для виробництва склопластиків, а також в будівництві (склошпалери, склоарматура, склосітка).

Для отримання скляних волокон стекла синтезують в різних склоподібних системах, використовуючи безлужні алюмоборосилікатні стекла (електроізоляційного призначення); безлужні натрієво-кальцієво-алюмоборосилікатні стекла (хімічно стійкі); натрієво-кальцієво-силікатні стекла (тепло- і звукоізоляція); магнійалюмосилікатні (високоміцні); кварцові (високотемпературостійкі).

Ситал (склокераміка) – склокристалічний матеріал, що одержують на основі скла шляхом його спрямованої регульованою об'ємної кристалізації.

Ситал складається з однієї або декількох кристалічних фаз (розмір кристалів не більше 0,3 мкм), загальний вміст яких становить 30–95 об. %, і залишкової склофази.

Властивості матеріалу визначаються його фазовим складом і структурою. За призначенням виділяють технічний, будівельний, медичний. Отримують методами скляної технології (плити, труби, листи, посуд) і керамічної технології (пористі матеріали, вироби складної форми).

1.2. Хід виконання роботи

Класифікувати вироби зі скла і ситалів на групи за технічними властивостями та галузями застосування. Для цього видані викладачем зразки скла та скловиробів за зовнішніми ознаками (форма, колір, прозорість і т. п.) розділити на групи за призначенням та галузі застосування. Залежно від типу склоутворюючих компонентів, користуючись даними літератури, поділити стекла на види, вказати можливий хімічний склад. З фізико-хімічних властивостей скла, за даними літератури, виділити показники, що визначають основні експлуатаційні показники скла або скловиробів, що класифікують. Пояснити зроблений вибір.

Результати роботи записати в таблицю 1.1.

Таблиця 1.1 – Класифікація стекел та скловиробів

Зразок	Найменування скловиробу	Група стекел за призначенням	Спосіб формування	Вид скла та склоутворюючі компоненти	Галузь застосування	Основна властивість скла, що визначає його призначення

Контрольні запитання

1. Скля та його класифікація за хімічним складом.
2. Класифікація скловиробів за призначенням.
3. Способи отримання скловиробів різного призначення

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ СКЛОМАТЕРІАЛІВ

Технологія виробництва скловиробів включає наступні основні стадії:

- обробку сировинних матеріалів
- приготування шихти;
- варіння скла;
- формування скловиробів зі скломаси;
- термічна, хімічна чи механічна обробка скловиробів.

У лабораторних умовах можна здійснити всі стадії процесів отримання скла з виготовленням зразків для подальших випробувань.

2.1 Сировинні матеріали для виробництва скла

Сировинні матеріали для виробництва скловиробів ділять на *основні* та *допоміжні*.

З основними сировинними матеріалами вводяться компоненти, що входять до хімічного складу скла.

Введення допоміжних сировинних матеріалів забезпечує поліпшення якості скла і прискорення процесів скловаріння. До них відносяться освітлювачі, знебарвлювачі, окиснювачі, відновники, прискорювачі, барвники.

Якість сировинних матеріалів регламентується стандартами і технічними умовами.

Придатність сировини для приготування скляної шихти оцінюється за такими показниками:

- вміст основної речовини;
- вміст оксидів заліза та інших фарбувальних домішок;
- однорідність за хімічним і гранулометричним складом.

Основним показником чистоти сировинних матеріалів є вміст у них оксидів заліза, які надають склу небажаного забарвлення.

Основні сировинні матеріали. Основним сировинним матеріалом для введення в скло SiO_2 є кварцовий пісок. Для скловаріння застосовують кварцові піски, що містять не менше 95 % кремнезему. Відповідно до ГОСТ 22551 кварцові піски для скляної промисловості діляться на 17 марок за вмістом оксидів кремнію та заліза. Вимоги до кварцових пісків різних марок і галузі їх застосування наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Маркування кварцових пісків

Маркування	Вміст, мас. %		Галузь застосування
	SiO_2 , не менше	Fe_2O_3 , не більше	
ОВВС–010–В	99,8	0,010	Для виробництва оптичного скла, свинцевого кришталю, художніх виробів
ОВВС–015–1	99,3	0,015	Для виробництва світлотехнічного скла; безсвинцевого кришталю; виробів з сортового скла; силікатів натрію
ОВС–020–В	99,0	0,020	
ОВС–025–1А	98,5	0,025	
ВС–030–В	98,5	0,030	Для виробництва листового віконного і технічного скла; склоблоків, прокату; скловолокна; лабораторного, медичного скла; склотари з знебарвленого скла, світлотехнічного скла, силікатів натрію
ВС–040–1	98,5	0,040	
ВС–050–1	98,5	0,050	
С–070–1	98,5	0,07	Для виробництва технічного скла, склоблоків, скловолокна
С–070–2	98,5	0,07	
Б–100–1	98,5	0,10	Для виробництва силікат-брили, скловолокна для електротехніки, ізоляторів, склотари з напівбілого скла
Б–100–2	95,0	0,10	
ПБ–150–1	98,0	0,15	Для виробництва піноскла, скловолокна будівельного призначення
ПС–250	95,0	0,25	

У позначенні марок букви означають: ОВВС – для особливо відповідальних виробів високої світлопрозорості; ОВС – для відповідальних виробів високої світлопрозорості; ВС – для виробів високої світлопрозорості; С – для виробів світлопрозорих; Б – для безбарвних виробів; ПБ – для напівбілих виробів; ПС – для виробів зниженої світлопрозорості.

Перші три цифри марок означають вміст оксиду заліза в тисячних частках масових відсотків; четверта цифра або буква – сорт продукції даної марки (вищий, перший, другий).

Наприклад, кварцовий пісок вищого сорту марки ОВВС-015-В містить не більше 0,015 мас. % Fe_2O_3 .

Кварцовий пісок марок ОВВС-010-В, ОВВС-015-В поставляє на скляні підприємства ЗАТ «Новоселівський гірничо-збагачувальний комбінат».

Від гранулометричного складу кварцових пісків залежить тривалість процесу склоутворення. Рекомендований гранулометричний склад представлений фракцією з розміром зерен 0,1–0,4 мм. При варінні тугоплавких стекол використовується мелений кварцовий пісок з розміром зерен менше 63 мкм.

Хімічний склад основних сировинних матеріалів, що використовується скляними підприємствами, наведено в таблиці додатка А.

Для введення до складу стекол Al_2O_3 використовуються технічний глинозем, польовий шпат, каолін. Для варіння безбарвних стекол з високим світлопропусканням, а також безлужного стекол застосовується технічний глинозем. При використанні польового шпату температура варіння знижується, тому що вони містять хімічно зв'язані з Al_2O_3 оксиди Na_2O і K_2O . Польові шпати застосовуються для варіння листових стекол, при отриманні грануляту для піноскла і ін. Каолін використовується при виробництві скловолокна.

Для введення до складу скла оксидів CaO і MgO використовують крейда і доломіт. Воно застосовується при варінні тарних і листових стекол, а також стекол для скловолокна. При варінні оптичного, сортового, світлотехнічного скла використовують синтетичну сировину, наприклад, магнезію палену, магній вуглекислий, кальцій вуглекислий.

Оксиди лужних металів (Na_2O , K_2O) вводять через соду кальциновану, сульфат натрію, поташ, селітру натрієву та калієву. В даний час найчастіше використовують легку кальциновану соду з розміром частинок 0,04–0,2 мм.

Для зменшення пилення соди рекомендується використовувати важку гранульовану соду з розміром частинок до 2 мм.

Освітлювачі. У промисловому скловарінні до складу шихти обов'язково вводиться освітлювач. Освітлювачі – речовини, які забезпечують видалення газоподібних включень (бульбашок) зі скломаси. Освітлювачі розкладаються з виділенням великих бульбашок після завершення процесу склоутворення в інтервалі температур 1 300–1 450 °С. Вибір освітлювача визначається складом скла. У таблиці 2.2 наведені найбільш поширені освітлювачі і їх комбінації.

Таблиця 2.2 – Освітлювачі скломаси

Тип скла	Рекомендовані освітлювачі та їх комбінації	Концентрація освітлювачів, мас. %
Листове, тарне	Na_2SO_4	0,2–0,4 в перерахунку на Na_2O
Технічне, сортове, оптичне	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 (\text{NaNO}_3)$; $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 (\text{NaNO}_3)$; $\text{CeO}_2 + \text{KNO}_3 (\text{NaNO}_3)$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 (\text{KNO}_3)$	As_2O_3 : 0,1–0,5; Sb_2O_3 : 0,1–1,0; CeO_2 : 0,15–0,5; $\text{NaNO}_3 (\text{KNO}_3)$: 0,5–4,0 в перерахунку на Na_2O (K_2O)
боросилікатне	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$; $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaF}_2$; $\text{CeO}_2, \text{NaCl}$	NaCl : 1,0; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 1,0–2,0; CaF_2 : 0,5–1,0; CeO_2 : до 0,5

Прискорювачі. Добавки таких речовин забезпечують прискорення процесів скловаріння на 15–18 % за рахунок зниження температури появи рідкої фази при скловарінні.

Ефективними прискорювачами є сполуки фтору: плавиковий шпат (основна речовина CaF_2), кремнефтористий натрій Na_2SiF_6 . Добавки 0,5–1 мас. % F^- знижують температуру завершення реакцій силікатутворення на 100–200 °С. Недоліком сполук фтору є їх летючість (втрати F^- складають до 60 %).

У безборних складах прискорювачем є V_2O_5 , що вводиться в кількості 0,8–1,5 мас. %. Як прискорювачі застосовуються також солі амонію (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl), що вводяться в кількості 0,25–1,0 мас. %.

Окиснювачі й відновники. Окисно-відновні умови варіння регулюються введенням окиснювачів (натрієвої та калієвої селітри, оксиду церію, сульфату натрію) або відновників (вугілля, сполук олова, виннокам'яної солі $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$).

Окиснювальні умови створюються для знебарвлення скла, а також при введенні ряду барвників. Відновні умови необхідні для забарвлення сполуками селену (жовті та червоні тони кольору).

Знебарвлювачі. Забарвлення скла сполуками заліза – поширене явище, оскільки Fe_2O_3 присутній в усій мінеральній сировині. У склі залізо присутнє у формі іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . У двовалентній формі залізо забарвлює скло в синювато-зелений колір, а в трьохвалентній – у жовтувато-зелений або жовтий. Однак забарвлююча здатність FeO приблизно у 15 раз вища, аніж Fe_2O_3 . Для усунення небажаного кольорового відтінку скла проводять знебарвлення.

Для хімічного знебарвлення вводять окиснювачі: KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, As_2O_3 , CeO_2 . При цьому зменшується вміст FeO у складі скла. При хімічному знебарвленні знижується інтенсивність забарвлення скла.

При фізичному знебарвленні до складу шихти вводять добавки барвників, які надають склу відтінок, додатковий до зеленого кольору, пов'язаного з наявністю в складі скла оксидів заліза. Ці добавки забарвлюють скло в червоний і (або) фіолетовий колір. Введення в шихту селену Se (0,6 г на 100 кг скла) в поєднанні з оксидом кобальту CoO (0,2 г на 100 кг скла) забезпечує фізичне знебарвлення скломаси при вмісті оксидів заліза менше 0,1 мас. %. Як знебарвлювачі використовуються також такі барвники, як оксид нікелю NiO , оксид ербію Er_2O_3 , оксид неодиму Nd_2O_3 , оксид марганцю Mn_2O_3 .

Барвники. Найбільшого поширення в якості барвників отримали оксиди перехідних металів – кобальту, марганцю, хрому, нікелю, заліза, міді.

Оксид кобальту CoO відомий як вельми інтенсивний і найбільш ефективний барвник, що застосовується в скляній промисловості. Він забезпечує синьо-фіолетове забарвлення різної інтенсивності при концентрації 0,002–0,1 мас. %.

Забарвлення кобальтом не залежить від режиму варіння – окиснювальних або відновних умов.

При введенні Mn_2O_3 в кількості до 3 мас. % отримують скло фіолетового кольору. У склі марганець зустрічається в формі двовалентного і тривалентного іонів. Стекла, що містять тільки Mn^{2+} , майже безбарвні. Mn^{3+} забарвлює стекла в інтенсивний фіолетовий колір, тому при варінні марганецьвміщуючих стекел до складу шихти вводяться окиснювачі.

Оксид хрому Cr_2O_3 забарвлює в зелений колір при введенні в кількості 0,3–1 мас. %. При введенні до складу скла оксиду хрому до 3 мас. % Відбувається виділення тонких смарагдово-зелених пластинок Cr_2O_3 і утворюється хромовий авантюрин.

Оксид NiO при концентрації близько 3 мас. % забарвлює калійвміщуючі стекла в червонувато-фіолетовий колір, натрійвміщуючі – у коричневий колір. Забарвлення не залежить від окисно-відновних умов варіння.

Оксид міді CuO залежно від концентрації і складу скла забарвлює його в блакитний або зелений колір. Скло з CuO варять при окиснювальних умовах. Оксид міді Cu_2O в присутності відновника утворює колоїдну мідь, і тоді скло забарвлюється в червоний колір.

Забарвлення скла оксидами заліза є найбільш поширеним, оскільки Fe_2O_3 як домішка міститься в сировинних матеріалах, особливо в кварцовому піску. У склі залізо зустрічається у формі іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . У двовалентній формі залізо забарвлює в синювато-зелений колір, в трьохвалентній – в жовтувато-зелений. Кольоровий відтінок листового скла, пов'язаний з введенням домішкових оксидів заліза, небажаний. Однак в деяких випадках оксиди заліза застосовують для забарвлення, наприклад при варінні теплопоглинаючих листових стекел, забарвлених тарних стекел.

Шихта та її приготування. Шихта – однорідна суміш підготовлених сировинних матеріалів. Підготовка сировинних матеріалів залежить від їх вологості й гранулометричного складу.

Кускові матеріали дроблять, за необхідності сушать (при вологості більше 1 %), потім подрібнюють і просіюють. При просіюванні забезпечується заданий гранулометричний склад сировинних матеріалів. Великі зерна кварцового піску погано розчиняються в розплаві.

Оптимальною є фракція кварцового піску з розміром зерен 0,1–0,4 мм.

Згідно з обраним хімічним складом скла підбирають сировинні матеріали, придатні для лабораторного варіння скла. Як правило, це чисті, нешкідливі й недефіцитні матеріали. Відповідно до їх хімічного складу та ступеня чистоти розраховують шихту, обчислюють її вигар.

Обов'язково слід врахувати, що леткі компоненти шихти під час варіння скла певною мірою звітрюються. Втрати на звітрювання компенсуються додатковим введенням компонента відповідно до його вмісту в склі.

Так, втрати летких компонентів на кожен 1 мас. % вмісту оксиду в склі становлять (мас. %):

Na ₂ O (з кальцинованої соди)	0,032
Na ₂ O (з сульфату натрію)	0,060
K ₂ O	0,120
B ₂ O ₃ (до 7 %)	0,110
B ₂ O ₃ (при високому вмісті)	0,150
PbO (до 50 %)	0,014

Для варіння скла в лабораторних умовах використовують природні (пісок, вапняк, крейда, каолін тощо) та технічні матеріали, одержані на хімічних підприємствах (оксиди Al, Zn, Ti, сода, поташ, борна кислота, бура, селітра тощо).

Природні сировинні матеріали використовують, коли досліджують конкретні проблеми певного підприємства, а також для синтезу скла на основі відходів виробництва.

Технічні сировинні матеріали використовують для прецизійних досліджень, пов'язаних з вивченням ділянки склоутворення та впливу складу на властивості скла. Синтетичні матеріали класифікують за вмістом основної

речовини на: «ч.» – чиста; «ч.д.а.» – чиста для аналізу; «х.ч.» – хімічно чиста; «ос.ч.» – особливо чиста; «с.ч.» – спектрально чиста.

Як сировинні матеріали для варіння скла часто використовують відходи виробництва – шлак, золу, гальванічні шлами, фосфогіпс та інші.

2.2 Приготування шихти та варіння скла

Матеріали, що застосовуються для варіння скла, повинні бути попередньо підготовлені. Якщо необхідно, їх сушать, подрібнюють і просіюють. Пісок, крейду, вапняк пересівають через сито № 07 (98 отв./см²); соду, поташ, сульфат – через сито № 09 (64 отв./см²). Якщо застосовують хімічно чисті речовини, то їх ретельно розтирають у фарфоровій ступці.

Приготовлені сировинні компоненти по чергово відважують на технічних та аналітичних вагах з похибкою $\pm 0,01$ г згідно з розрахунковим складом і висипають на листи кальки чи поліетиленової плівки розміром не менше за 25×25 см. Змішування компонентів шихти починають від найменших до найбільших за вмістом. Шихтову суміш ретельно перемішують широкою пластинкою з нержавіючого металу чи скла. Висока однорідність шихти досягається квартуванням: шихту висипають на квадратний аркуш гладкого паперу і по черзі стуляють його протилежні кінці (декілька разів).

Основними показниками якості скляної шихти є її відповідність заданому хімічному складу та хімічна однорідність. Однорідність шихти залежить від гранулометрії сировинних матеріалів, точності дозування та умов змішування компонентів. При неоднорідній шихті виникають такі вади скла, як звили і шихтні камені.

Подальшою стадією приготування шихти є її перемішування до досягнення однорідного розподілу окремих компонентів в суміші сировинних матеріалів. Висока однорідність шихти прискорює проварення скломаси та її освітлення, забезпечує отримання однорідного скла. Неоднорідність шихти призводить до появи включень непровару, звилів, пухирів.

Контроль якості шихти включає визначення кількості компонентів в наступних групах:

- компоненти, розчинні у воді (карбонат натрію);
- компоненти, розчинні в HCl (карбонат кальцію, карбонат магнію);
- кількість залишку, нерозчинного в HCl (кремнезем, глинозем).

Допустимі відхилення основних компонентів шихти від заданого не повинні перевищувати ± 1 %. При великих відхиленнях шихту вважають браком.

Варіння скла.

Скловаріння – це термічний процес, в результаті якого суміш різнорідних компонентів утворює однорідний розплав.

Розрізняють п'ять етапів скловаріння:

- силікатоутворення;
- склоутворення;
- освітлення (дегазація);
- гомогенізація (усереднення);
- студка (охолодження).

Схема процесів силікатоутворення залежить від складу скляної шихти і, в першу чергу, від числа компонентів. Для трьохкомпонентної шихти CaO – Na₂O – SiO₂ схема може бути представлена в такій послідовності:

- 1) вище 380 °C Утворення подвійного карбонату CaNa₂(CO₃)₂
- 2) 600–830 °C Утворення силікатів:
$$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2;$$
$$720\text{--}800\text{ }^\circ\text{C } \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2;$$
- 3) 740–800 °C Утворення і плавлення евтектики CaNa₂(CO₃)₂Na₂CO₃;
- 4) 813 °C Плавлення подвійного карбонату CaNa₂(CO₃)₂;
- 5) 855 °C Плавлення карбонату натрію Na₂CO₃;
- 6) 898–960 °C Термічне розкладання CaCO₃ → CaO + CO₂;
$$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2;$$
- 7) 1 010 °C Утворення силікатів CaO + SiO₂ → CaSiO₃;
- 8) понад 1 010 °C Плавлення силікатів.

Початковою стадією варіння силікатних стекел є протікання хімічних реакцій між матеріалами, що входять до складу скляної шихти, тобто силікатоутворення. На першому етапі нагрівання шихти, ще до вступу в хімічну взаємодію між собою, компоненти шихти зазнають ряд фізичних змін: з шихти випаровується волога, йдуть процеси зневоднення гідратів і термічного розкладання деяких солей. У разі використання шихти, що приготовлена з оброблених за традиційною технологією сировинних матеріалів, взаємодія між лужними і лужноземельними металами і сульфатними сполуками, що входять до складу шихти, починається при температурі близько 300 °С. При цьому утворюються подвійні солі і легкоплавкі евтектики. Далі, у міру підвищення температури, в хімічну взаємодію вступають кварцовий пісок і глиноземвміщуючі матеріали, що утворюють з солями різні силікати. Одночасно відбувається плавлення деяких солей і легкоплавких евтектик, в результаті чого з'являється так званий первинний розплав. При наявності розплаву хімічна взаємодія компонентів шихти значно прискорюється. Подальше підвищення температури призводить до плавлення силікатів. При температурі близько 800 °С тверді залишки шихти, що не перейшли до розплаву, але просочені розплавом силікатів і евтектик, що утворилися, утворюють щільну масу – спік. При нагріванні більшості складів промислових стекел до температури 1 200 °С маси шихти, що спеклися, розплавляються, а всі процеси силікатоутворення повністю завершуються.

Швидкість силікатоутворення, як і будь-якого хімічного процесу, залежить від складу шихти, хімічної активності компонентів, що входять до її складу, і, в значній мірі, від температури нагріву шихти. При збільшенні температури на 100–150 °С швидкість силікатоутворення зростає в 1,5–2 рази. Прискоренню силікатоутворення сприяє волога, що міститься в шихті, – гігроскопічна і, особливо, гідратна. Реакції силікатоутворення прискорюються або можуть протікати з тією ж інтенсивністю, але при більш низьких температурах, зі збільшенням ступеня подрібнення матеріалів шихти, тобто зі зростанням питомої поверхні їх зерен. Так, зі збільшенням росту питомої показника в 5 разів швидкість реакцій силікатоутворення збільшується в середньому в 2 рази.

У первинному розплаві після завершення силікатоутворення, містяться залишки нерозчиненого надлишкового кварцового піску, яке не увійшло до складу силікатів, що утворилися на стадії силікатоутворення. При проварюванні промислових стекел кількість залишкового кварцу становить близько 25 % від початкової кількості кварцового піску в шихті. Розчинення залишкового кварцу в первинному розплаві, що приводить до утворення більш високомодульних силікатів, з поступово зростаючим вмістом кремнезему і одночасним взаємним розчиненням силікатів один в одному є стадію склоутворення. Ця стадія варіння протікає значно повільніше, ніж силікатоутворення. Час, необхідний для повного завершення склоутворення при варінні промислових стекел, становить не менше 50 % від загальної тривалості скловаріння. Це пояснюється малою швидкістю розчинення зерен залишкового кварцу в високов'язкому силікатному розплаві, оскільки на поверхні зерен, що розчиняються, утворюється насичена кремнеземом плівка високов'язкого розплаву, що уповільнює дифузійні процеси. Для прискорення процесу розчинення необхідно здійснювати на контакт з зерном кварцу обмін насиченого кремнеземом розплаву на свіжий і відводити продукти реакції. Для зниження в'язкості силікатного розплаву потрібне підвищення температури варіння, принаймні, на 400 °С, що дещо прискорює повільний плин процесу склоутворення в цілому, але вимагає великої витрати теплової енергії та підвищення стійкості вогнетривів. Тому найбільш ефективним фактором прискорення склоутворення є процеси, що призводять до порушення плівки навколо зерен кварцу. До них відносяться вплив потоків скломаси, що рухається, а також перемішування, бурління або обертання розплаву.

Швидкість склоутворення залежить від тих же факторів, що і швидкість силікатоутворення – складу шихти, реакційної здатності зерен кварцового піску і температури процесу. Швидкість склоутворення значною мірою визначається формою і розмірами зерен кварцу. Зерна кутастої форми розчиняються в розплаві швидше, ніж круглі зерна. Максимальна швидкість варіння спостерігається

для досить вузького діапазону розміру зерен кварцу в межах 0,1–0,4 мм. У кварцових пісках з більш широким фракційним складом сповільнюється розчинення не тільки великих, а й дрібних пилоподібних фракцій. Це пов'язано з прискореним насиченням первинного розплаву кремнеземом через інтенсивне розчинення в ньому дрібних фракцій кварцового піску.

При підвищенні температури на кожні 10 °С до рівня 1 550 °С прискорення склоутворення становить в середньому 5 %. В інтервалі 1 550–1 600 °С зростання швидкості склоутворення на кожні 10 °С становить близько 10 %.

Після завершення склоутворення розплавлена скломаса пронизана газовими бульбашками різних розмірів, що безперервно утворюються і одночасно видаляються з розплаву. Причому, процеси утворення і виділення бульбашок з розплаву починаються ще на стадії силікатоутворення і тривають при склоутворенні. Основним джерелом газів є скляна шихта, що містить при виробництві промислових стекол в середньому 20 % за масою хімічно зв'язаних газів. Велика частина цих газів виділяється в процесі варіння в атмосферу печі. Однак частина газів у вигляді бульбашок знаходиться в об'ємі розплаву. Крім того, до моменту завершення склоутворення в розплаві зберігається значна кількість хімічно зв'язаних газів в складі залишкових карбонатів (до 0,2 % за масою) і сульфатів (до 1 % за масою). В результаті, в одному об'ємі звареного скла міститься до 3–5 об'ємів зв'язаних газів-постачальників газової фази, потенційно здатної утворювати нові бульбашки в розплаві. Звільнення розплаву від видимих газових включень (освітлення скломаси) є умовно наступної за склоутворенням стадією варіння скла.

Процес освітлення розплаву інтенсифікують за рахунок підтримки температури розплаву на максимально можливому рівні. При цьому не тільки знижується ступінь пересичення розплаву розчиненими газами, але й істотно знижується його в'язкість, що полегшує підйом бульбашок до поверхні розплаву і вихід зі скломаси.

Свіжозварений розплав складається з мікрокомірок різнорідних розплавів, що відрізняються один від одного за складом, і, отже, за фізичними властивостями, в тому числі в'язкістю і поверхневим натягом. Кожна з цих мікрокомірок огорожена від інших осередків власною поверхнею розділу, що формується під дією сил поверхневого натягу. Така мікрокомірчаста структура розплаву пов'язана з тим, що співвідношення складових компонентів в кожній комірці різна, оскільки сировинні матеріали не цілком однорідні за хімічним і гранулометричним складом, а хімічні сполуки, що утворюються в процесі варіння, недостатньо рівномірно розподілені в об'ємі розплаву. У той же час, інтенсивність дифузійних процесів, здатних в якійсь мірі забезпечити вирівнювання мікрокомірок за хімічним складом, в умовах вузького розплаву виявляється недостатньою. Причому, при зниженні однорідності скляної шихти розмір мікрокомірок збільшується, а, розтягуючись в потоках розплаву, ці мікрокомірки можуть утворювати грубі «волокна» чужорідного скла, звані звили, що серйозно знижує якість скломаси і призводить до утворення вад скла. Звідси – необхідність ретельної гомогенізації розплаву з метою отримання максимально однорідної, придатної для вироблення скломаси.

Найбільш ефективно стадія гомогенізації розплаву відбувається в процесі його руху. При цьому приграничні плівки різнорідних комірок розтягуються в найтонші шари і нитки з надпитомою поверхнею контакту. Це полегшує взаємну дифузю на контакті мікрокомірок, тим самим зменшуючи відмінність в їх хімічному складі. Таку гомогенізуючу розплав роботу виконують потоки скломаси, що рухається, як організовані (виробітковий потік, перемішування, барботування), так і мимовільні (природна конвекція, підйом газових бульбашок до поверхні).

Основним моментом, що забезпечує отримання однорідної скломаси, є застосування однорідної шихти. Необхідно також суворе дотримання сталості співвідношення за масою шихти і склобою для повторного переплавлення, а також рівномірний розподіл цього склобою в об'ємі шихти, що завантажується в піч.

Заключною, п'ятою стадією підготовки освітленої і гомогенізованої скломаси до вироблення є її охолодження – стадія студки. В результаті поступового охолодження скломаса досягає температури, що забезпечує в'язкість, необхідну для вироблення скловиробів. При цьому потрібна висока термічна однорідність потоку скломаси, що надходить на вироблення.

У промислових скловарних печах поділ процесу варіння скла на окремі стадії є умовним поняттям, оскільки стадії варіння, що виділяються, протікають в певній мірі одночасно, проте в кожному мікрооб'ємі шихти, що завантажується в піч, процес поступового перетворення в скломасу проходить через усі п'ять стадій варіння.

Лабораторні печі бувають полумєневими або електричними. Полумєневі печі (на газоподібному паливі) дають змогу отримати температуру варіння 1 500–1 700 °С, електричні (з вольфрамовими або молібденовими нагрівачами) – до 2 500 °С.

Електричні лабораторні печі складаються з таких основних частин: нагрівачів, корпусу з тепловою ізоляцією, контактних пристроїв, пристроїв для вимірювання і регулювання температури. Нагрівачі можуть бути металевими, карборундовими, криптоловими, вугільними. Металеві нагрівачі (максимальна одержувана температура 1 100–1 350 °С) виготовляють з металевих стовпів (фехраль, ніхром, константаль, хромаль, платина). Карборундові (SiC) нагрівачі (силіт, силун, глобар) відрізняються структурою карборунду і видом мінерального в'язучого. Це циліндричні стрижні, на кінці яких одягнуті такі ж трубки, їх робоча довжина стрижня 6–30 см. Нормальна робоча температура печей з силітовими нагрівачами – 1 250–1 300 °С (може досягати 1 400–1 450 °С). Для збільшення тривалості експлуатації таких печей робочі контакти розміщені поза робочою зоною.

Контролюють температуру термоелектричними і оптичними пірометрами. Найточнішими і найоб'єктивнішими приладами є термоелектричні пірометри (термопари). В електричних лабораторних печах застосовуються такі термопари: хромель-копелеві ХК (до 600 °С), хромель-алюмелеві ХА (до 1 100 °С) і

платино-платинородієві ПП (до 1 600 °С). Хромель-алюмелеві термопари – це дроти хромель (90 % Ni і 10 % Cr) і алюмель (94 % Ni, 2 % Al, 3 % Mn, 1 % Si). Платино-платинородієві складаються з платини і платинородію (90 % Pt, 10 % Rh). Для ізоляції від агресивного газового середовища термопари одягають у керамічні трубки. Термопари необхідно періодично калібрувати.

Швидкість підйому температури в печі становить 250–300 °С/год.

Максимальна температура варіння становить 1 400–1 500 °С залежно від складу скла. Температура варіння підвищується з ростом вмісту у складі скла оксидів SiO₂, Al₂O₃ і знижується зі зростанням вмісту плавнів – оксидів Na₂O, K₂O, B₂O₃.

Вади скла. При порушенні технології приготування шихти і варіння скла виникають вади скловаріння. До них відносяться кристалічні включення, звили, газові включення.

Кристалічні включення (каміння). Камінням називаються всі кристалічні включення в склі незалежно від їх походження: непроварена шихта; шматочки вогнетривів, що не розплавився; продукти кристалізації; сторонні включення. Каміні є грубими вадами, які порушують прозорість скла, погіршують зовнішній вигляд, знижують міцність і термостійкість виробів.

При варінні скла в лабораторних умовах кристалічні включення найчастіше представляють собою зерна кварцового піску (кремнезему), що не розчинилися.

Каміні, що пов'язані з руйнуванням вогнетривів, є тільки в зразках скла промислових варок.

Звили – розтягнуті в нитки та волокна скловидні включення, що мають відмінні від основного складу оптичні й інші властивості. Звили виникають внаслідок неоднорідності склорозплаву.

Причиною виникнення звили є неоднорідність шихти і недотримання вимог за гранулометричним складом сировини. При варінні в лабораторних умовах через невелику місткість тиглів не розвиваються конвективні потоки.

При відсутності механічного перемішування складно забезпечити однорідність скломаси в разі варіння тугоплавких сполук.

Газові включення поділяють на бульбашки (діаметром більше 0,8 мм) і «мошку» (діаметром менше 0,8 мм). Газові включення у процесі варіння скломаси з'являються внаслідок того, що шихта містить велику кількість газоподібних компонентів (CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2), які виділяються при розкладанні кальцинованої соди, крейди, сульфату натрію, борної кислоти та ін. При високій в'язкості розплаву ці гази не встигають виділитися й залишаються в ньому у вигляді бульбашок.

2.3 Хід виконання роботи

Приготування шихти починають з підготовки сировинних матеріалів. Матеріали, що мають грудки, розтирають у фарфоровій ступці та просіюють. Вологі матеріали попередньо сушать до вологості не більше 0,5 %. Для просіву кварцового піску використовують сито № 04, інші матеріали просіюють через сито № 1.

Сировинні компоненти вводяться до складу шихти відповідно до розрахованого рецепту. Зважування виробляють на електронних вагах з точністю до першого знака після коми.

Шихту для лабораторних варок перемішують вручну в порцелянових ступках за допомогою фарфорового маточки. Тривалість перемішування шихти повинна становити не менше 15 хв.

Приготовлену шихту засипають в порцелянові або корундові тиглі. На кожному тиглі суспензією Fe_2O_3 в воді пишуть номер складу скла.

У лабораторних умовах шихту плавлять у шамотних або корундових тиглях невеликої місткості (0,05 – 0,5 л). Для варіння агресивного скла (з великим вмістом оксидів В, Р, Рb, Ва, лужних оксидів, фторидів) використовують тиглі з високим вмістом Al_2O_3 (корундові, алундові, корундизові) або графітові. В окремих випадках застосовують тиглі, які готують з керамічної маси в лабораторних умовах.

Шихту засипають у тиглі до рівня, що становить $2/3 - 3/4$ об'єму. При варінні скла з великим вигаром рівень шихти ще знижують через значне піноутворення та можливість витоків скломаси. Тиглі з шихтою встановлюють в піч. Кількість тиглів у печі залежить від їх розмірів та розміру робочої камери печі. Перед варінням скла встановлюють режим нагрівання, охолодження і тривалість витримки при максимальній температурі. Бажано накреслити графік варіння в системі координат: температура – час. Температурний максимум і тривалість варіння залежать від складу скла.

Максимальна температура синтезу скла різного складу: силікатного – $1\ 350-1\ 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; боросилікатного – $1\ 050-1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; фосфатного – $1\ 100-1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; плюмбатного – $650-1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тривалість витримання при максимальній температурі залежить від тугоплавкості скла та в'язкості скломаси і здебільшого становить 1–2 години. Для звичайного силікатного скла швидкість збільшення температури в печі – $250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину. Для несилікатного скла важливе значення має технологічний режим синтезу. Для боратного та боросилікатного скла режим варіння залежить від вмісту B_2O_3 : при вмісті B_2O_3 до 10 % температуру підвищують до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину; при вмісті B_2O_3 більше ніж 10 %:
а) до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ швидкість зростання температури не більша за $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину;
б) після $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ швидкість зростання температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину.

Щоб одержати фосфатне скло стабільного складу, необхідно дотримуватись спеціальних режимів. Якщо сировина знаходиться у вигляді фосфорної кислоти чи фосфатів амонію, то шихту попередньо ущільнюють повільним нагріванням ($100-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину) до температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, що сприяє поступовому утворенню безводних фосфатів і зниженню звітрювання оксиду фосфору. Далі температуру в печі можна підвищувати зі швидкістю $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ за годину, як для звичайного скла. Застосування для варіння фосфатного скла фосфорнокислих солей металів виключає необхідність створення спеціальних температурних режимів для одержання скла стабільного складу. Тому перевагу необхідно віддавати саме використанню як сировини фосфатів та поліфосфатів металів.

Плюмбатне скло є дуже агресивним до матеріалу тиглів, тому температуру під час його варіння збільшують з найбільшою швидкістю, а час витримання при максимальній температурі – не більший за 1 годину. Якість варіння перевіряють на пробі скломаси, набраній на сталевий дріт. Якщо проба є однорідною гомогенною масою з малою кількістю (2–3) великих бульбашок і не містить грудочок непровареної шихти, то скло вважається звареним.

Лабораторне варіння передбачає формування експериментальних зразків різної форми – пластин, брусків, стрижнів, ниток. Тиглі з печі виймають спеціальними металевими щипцями і виливають з них скломасу на металеву плиту чи в приготовані форми. Якщо синтезували скло для емалі, то скломасу з тиглів виливають у воду для одержання грануляту, який переносять у сушильну шафу і висушують при температурі 100–150 °С.

Одержані зразки відразу ж переносять в нагріту до верхньої температури відпалу скла муфельну піч, де їх повільно охолоджують. Для визначення верхньої температури відпалу скла її попередньо розраховують за хімічним складом скла. Проводять відпал, що включає витримку при цій температурі, протягом 30 хв і охолодження до температури 400 °С зі швидкістю не більше 2 °С/хв.

Після відпалу зразків візуально оцінюють якість скла за наступними показниками:

- 1) наявності кристалічних включень (каміння), кремнеземистої кірки, звилів;
- 2) ступеня освітлення скломаси – кількістю та розміром газових включень;
- 3) забарвлення скла, його однорідності.

Результати варіння скла представляють за формою таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Результати варіння стекол

Тип скла	Температура варіння, С	Швидкість підйому температури, С/год	Візуальна оцінка якості скла		
			кристалічні включення	газові включення	зabarвлення

Контрольні запитання

1. Основні сировинні матеріали, що використовуються при варінні стекол.
2. Допоміжні сировинні матеріали.
3. Принципи вибору сировинних матеріалів для варіння скла різного призначення.
4. Обробка сировинних матеріалів і приготування шихти.
5. Показники якості шихти.
6. Види вад скловаріння і джерела їх походження.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
2. Справочник по производству стекла / Под ред. И. И. Китайгородского – М., 1963. – 1026 с.
3. Саркисов П. Д. Химическая технология стекла и ситаллов / П. Д. Саркисов. – М. : Стройиздат, 1983. – 365 с.
4. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская – М. : Изд-во литературы по строительству, 1970. – 509 с.
5. Химическая технология стекла и ситаллов: учебник для вузов ; под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
6. Ящишин Й. М. Технологія скла: підручник у трьох частинах. – ч.2: Технологія скляної маси:. – Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2004. – 250 с.
7. Ящишин Й.М. Технологія скла: підручник у трьох частинах. – ч.3: Технологія скляних виробів. – Львів : Видавництво «Растр-7», 2011. – 416 с.

Таблиця А1 – Характеристика матеріалів, що використовуються при виготовленні стекол, глазурних та емалевих фрит

Найменування матеріалу	Хімічна формула	Молекулярна маса	Щільність, $d \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Вміст компонентів, які вводяться в емаль на 100 мас. ч. матеріалу	Шихтний множник
Алюмінію оксид	Al ₂ O ₃	101,94	3,7-4,0	100,0 Al ₂ O ₃	1,00
Алюмінію гідроксид	Al(OH) ₃	77,99	2,5	65,4 Al ₂ O ₃	1,53
Арсену оксид (III)	As ₂ O ₃	197,82	4,1	100,0 As ₂ O ₃	1,00
Аурум хлористий	AuCl ₃	303,60	3,9	64,9 Au	1,54
Барій азотнокислий	Ba(NO ₃) ₂	261,38	3,2	58,7 BaO	1,70
Барій вуглекислий	BaCO ₃	197,37	4,2-4,4	77,7 BaO	1,29
Борна кислота	H ₃ BO ₃	61,84	1,4	56,3 B ₂ O ₃	1,78
Бура кристалічна	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	38,44	1,7	36,5 B ₂ O ₃ ; 16,2 Na ₂ O	2,74; 6,15
Бура кальцинована	Na ₂ B ₄ O ₇	201,27	2,4	69,2 B ₂ O ₃ ; 30,8 Na ₂ O	1,45; 3,25
Глінозем	Al ₂ O ₃	101,94	3,7...4,0	100,0 Al ₂ O ₃	1,00
Кальцій вуглекислий	CaCO ₃	100,09	2,6-2,8	56,0 CaO	1,78
Кальцій фтористий	CaF ₂	78,08	3,2	71,8 CaO; 48,7 F ⁻	1,39; 2,05
Кріоліт	Na ₃ AlF ₆	210,10	2,9	24,3 Al ₂ O ₃ ; 44,3 Na ₂ O; 54,3 F ⁻	4,10; 2,26; 1,84
Кобальту оксид	Co ₂ O ₃	165,88	5,2	100 Co ₂ O ₃	1,00
Літій вуглекислий	Li ₂ CO ₃	73,89	2,1	40,6 Li ₂ O	2,47
Натрій вуглекислий	Na ₂ CO ₃	106,0	2,5	58,5 Na ₂ O	1,71
Натрій азотнокислий	NaNO ₃	85,01	2,3	36,5 Na ₂ O	2,74
Натрій фосфорнокислий тризаміщений гідрат	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	380,16	1,6	24,1 Na ₂ O; 18,7 P ₂ O ₅	4,15; 5,35
Натрій кремнефтористий	Na ₂ SiF ₆	188,10	2,7	33,0 Na ₂ O; 31,9 SiO ₂ ; 60,6 F ⁻	3,03; 3,14; 1,65
Кадмій сірністий	CdS	144,48	4,6	100,0 CdS	1,00
Калій азотнокислий	KNO ₃	101,10	2,1	46,6 K ₂ O	2,15
Калій вуглекислий	K ₂ CO ₃	138,20	2,3	68,0 K ₂ O	1,47
Калій двохромовокислий	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,21	2,7	32,0 K ₂ O	3,13
Кальцій вуглекислий	CaCO ₃	100,09	2,6-2,8	51,7 Cr ₂ O ₃	1,93
Кальцій фтористий	CaF ₂	78,08	3,2	56,0 CaO; 71,8 CaO; 48,7 F ⁻	1,78; 1,39; 2,05

Продовження таблиці А1

Найменування матеріалу	Хімічна формула	Молекулярна маса	Щільність, $d \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Вміст компонентів, які вводяться в емаль на 100 мас. ч. матеріалу	Шихтний множник
Кобальту оксид (III)	Co ₂ O ₃	165,88	5,2	100,0 Co ₂ O ₃	1,00
Кобальту оксид (II)	CoO	74,91	6,5	100,0 CoO	1,00
Кобальту оксид	Co ₃ O ₄	240,82	6,1	93,3 CoO	1,07
Купрум(II) оксид (II)	CuO	79,54	6,4	100,0 CuO	1,00
Купрум(II) оксид (I)	Cu ₂ O	143,08	6,0	100,0 Cu ₂ O	1,00
Літій вуглекислий	Li ₂ CO ₃	73,89	2,1	40,6 Li ₂ O	2,47
Магній вуглекислий	MgCO ₃	84,33	2,9 – 3,1	47,8 MgO	2,10
Магнію оксид	MgO	40,32	3,2 – 3,7	100,0 MgO	1,00
Мангану оксид (IV)	MnO ₂	86,93	4,7 – 5,0	90,8 Mn ₂ O ₃	1,10
Молібдену оксид (VI)	MoO ₆	143,95	4,5	100,0 MoO ₆	1,00
Натрій азотнокислий	NaNO ₃	85,01	2,3	36,5 Na ₂ O	2,74
Натрій азотнокислий	NaNO ₂	69,01	2,2	44,9 Na ₂ O	3,23
Натрій вуглекислий	NaCO ₃	106,00	2,5	58,5 Na ₂ O	1,71
Натрій кремнефтористий	Na ₂ SiF ₆	188,10	2,7	33,0 Na ₂ O; 31,9 SiO ₂ ; 60,6 F	3,03; 3,14; 1,65
Натрій метафосфорнокислий	NaPO ₃	101,98	–	30,4 Na ₂ O; 69,6 P ₂ O ₅	3,29; 1,44
Натрій фосфорнокислий одноступінчастий гідрат	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	156,03	1,9	19,9 Na ₂ O; 45,5 P ₂ O ₅	5,03; 2,20
Натрій фосфорнокислий двоступінчастий гідрат	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	358,17	1,5	17,3 Na ₂ O; 19,5 P ₂ O ₅	5,77; 5,05
Натрій фосфорнокислий триступінчастий гідрат	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	380,16	1,6	24,1 Na ₂ O; 18,7 P ₂ O ₅	4,15; 5,33
Нікелю оксид (II)	NiO	74,69	7,4	100,0 NiO	1,00
Нікелю оксид (III)	Ni ₂ O ₃	165,38	4,8	90,6 NiO	1,10
Нікель вуглекислий	NiCO ₃	118,70	–	62,9 NiO	1,60
Плomboму оксид (II–III) сурик	Pb ₃ O ₄	685,63	9,0–9,2	97,7 PbO	1,02
Стануму оксид (IV)	SnO ₂	150,70	6,7–7,2	100,0 SnO ₂	1,00
Селен металічний	Se	78,96	4,5–4,8	100,0 Se	1,00
Стронцій вуглекислий	SrCO ₃	147,64	3,6–3,8	70,1 SrO	1,42
Сурма металічна	Sb	121,76	6,7	119,7 Sb ₂ O ₃	0,83
Сурми оксид (III)	Sb ₂ O ₃	291,52	5,7	100,0 Sb ₂ O ₃	1,00
Титану оксид (IV)	TiO ₂	79,90	4,3	100 TiO ₂	1,00

Закінчення таблиці А1

Найменування матеріалу	Хімічна формула	Молекулярна маса	Щільність, $d \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Вміст компонентів, які вводяться в емаль на 100 мас. ч. матеріалу	Шихтний множник
Феруму оксид	Fe ₂ O ₃	159,70	5,2	100,0 Fe ₂ O ₃	1,0
Феруму закис – оксид	Fe ₃ O ₄	231,55	5,2	93,0 FeO	1,7
Хрому оксид (III)	Cr ₂ O ₃	152,02	5,2	100,0 Cr ₂ O ₃	1,00
Цинку оксид (II)	ZnO	81,38	5,6	100,0 ZnO	1,00
Цирконію оксид (IV)	ZrO ₂	123,22	5,6–6,2	100,0 ZrO ₂	1,00
Церію оксид (IV)	CeO ₂	172,13	7,2–7,5	100,0 CeO ₂	1,00

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт
із навчальної дисципліни

«ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА СКЛОМАТЕРІАЛІВ»

*(для студентів для студентів 1 курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі: **ВОРОНОВ** Геннадій Костянтинович,
САВВОВА Оксана Вікторівна,
СМИРНОВА Юлія Олегівна,
... **ФЕСЕНКО** Олексій Ігорович

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *Г. К. Воронов*

План 2020, поз. 110 М.

Підп. до друку 18.07.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 1,2.

Тираж 50 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач :

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :

ДК № 5328 від 11.04.2017.