

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

Г. К. Воронов

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА СКЛОМАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

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

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

УДК 666.3:666.1(072)

Воронов Г. К. Технології виробництва скломатеріалів : конспект лекцій для студентів для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Г. К. Воронов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 128 с.

Автор

канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов

Рецензент

О. В. Саввова, доктор технічних наук, професор 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.

Конспект лекцій складено з метою допомоги студентам хімічних спеціальностей вузів при підготовці до занять, заліків та іспитів з дисципліни «Технології виробництва скломатеріалів».

© Г. К. Воронов, 2020

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Скло. Основні поняття та класифікація	6
1.1 Класифікація стекол за хімічним складом	6
1.2 Класифікація скла за сферою застосування	10
1.3 Склоподібний стан і будова скла.....	14
1.4 Фізико-хімічні властивості і характеристики стекол.....	17
2 Сировинні матеріали та приготування скляної шихти.....	30
2.1 Основні сировинні матеріали	30
2.2 Допоміжні сировинні матеріали	35
2.3 Підготовка сировини та приготування шихти	38
3 Фізико-хімічні основи процесів скловаріння та формування скловиробів	44
3.1 Стадії склоутворення	44
3.2 Характеристика процесів скловаріння	46
3.3 Вади скловаріння.....	55
3.4. Загальна характеристика процесів формування скла	59
3.5 Відпал скла	62
4 Характеристика теплотехнічного обладнання для варіння скла	64
4.1. Класифікація скловарних печей та їх конструкційні особливості	64
4.2 Пристрої для утилізації теплоти димових газів	76
4.3 Тепловий та аеродинамічний режими роботи печі	80
4.4 Електрична варка скла	83
5 Технологія виробництва листового скла.....	90
5.1 Класифікація та вимоги до листового скла.....	90
5.2 Склади та властивості листового скла.....	92

5.3 Особливості сировинних матеріалів і шихти.....	94
5.4 Особливості варіння листового скла.....	95
5.5. Формування листового полірованого флоат-скла.....	97
5.6 Виробництво прокатного скла.....	103
6 Технологія виробництва порожнистого скла.....	107
6.1 Класифікація скляної тари.....	107
6.2 Вимоги до скляної тари	108
6.3 Варіння тарного скла.....	110
6.4 Формування скляної тари.....	113
6.5 Відпал і вади скляної тари.....	120
6.6 Технологія скляного побутового посуду.....	121
6.7 Термічне оброблення скляного посуду.....	124
Список рекомендованої літератури.....	127

ВСТУП

Скло та вироби на його основі широко застосовуються практично у всіх галузях народного господарства. Скло перетворилося в незамінний матеріал будівельного і конструкційного призначення, міцно утвердилася в елементах конструкцій транспортної, електронної, атомної, ракетної і інших галузей техніки, стало невід'ємною частиною побутових потреб населення.

Цьому багато в чому сприяв науково-технічний прогрес в області технології скла і виробництва найважливіших скловиробів. З'явилися нові способи виробництва, нові сфери застосування скла. Постійно вдосконалюються технологічні процеси і обладнання, розширюються можливості автоматичного регулювання та керування, ведуться роботи в області ресурсо- та енергозбереження, екологічної безпеки.

Сьогодні розроблені і освоєні нові технологічні процеси у виробництві склотари, побутової посуду, архітектурно-будівельних виробів з використанням високопродуктивних скловарних печей, склоформуєчим обладнанням, автоматизацією приготування шихти, скловаріння, контролю та інших виробничих параметрів. Безперервно зростає випуск виробів промислової переробки скла (склопакети, автомобільні, тепло-, сонцезахисні скла тощо), скляних волокон різного призначення, особливо волоконної оптики, виробів зі спеціальних технічних стекол і ситалів (кварцових, боросилікатних, для електронної техніки, біосіталлов тощо). Все це відображає масштаби розвитку виробництва скла і споживання зазначених видів продукції.

1 СКЛО. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ

Склом називаються всі аморфні тіла, одержувані шляхом переохолодження розплаву незалежно від їх хімічного складу і температурної області затвердіння і володіють в результаті поступового збільшення в'язкості механічними властивостями твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний є оборотним.

У склоподібного стану можна отримати як органічні, так і неорганічні речовини. До складу неорганічних стекол можуть входити майже всі елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Існують різні класифікації стекол:

- за хімічним складом;
- за основними скло утворюючими оксидами;
- залежно від сфери застосування.

1.1 Класифікація стекол за хімічним складом

Всі відомі неорганічні скла за хімічним складом можна поділити на кілька типів: *елементарні, оксидні, галогенідні, халькогенідні*, скла на основі кисневих солей (сульфатні, нітратні, карбонатні), металеві та змішані.

Елементарними називають скла, що складаються з атомів одного елемента. У склоподібного стану можна отримати сірку, селен, миш'як, фосфор, а при надвисоких швидкостях охолодження і деякі метали.

З елементарних стекол промислове застосування знаходить скловуглець, що має унікальні властивості. Він здатний залишатися в твердому стані аж до 3700 °С, має низьку щільність 1500 кг/м³, має високу механічну міцність, електропровідність, високу хімічну стійкість. Скловуглець отримують шляхом тривалого піролізу органічних смол. Однак його лише умовно відносять до елементарних склі, оскільки в ньому завжди міститься кисень (до 6 %).

Галогенідні скла – це скла на основі фтористого берилію BeF_2 і хлористого цинку ZnCl_2 .

Чистий BeF_2 характеризується високою стійкістю склоподібного стану, яка знижується в міру додавання фторидів: AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Фтористого берилію властива висока гігроскопічність, тому для підвищення хімічної стійкості галогенідними стекол зміст BeF_2 обмежують 30–40 мол. %.

Найбільш цінна якість фторбериллатних стекол – їх висока стійкість до дії жорстких випромінювань (ультрафіолетове, рентгенівське, γ -промені),

а також до таких середовищ, як F- і HF. Вони мають підвищений пропусканням в ІК-області спектра (до 5,5 мкм), величина ТКЛР знаходиться в межах $(50-300) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Показник заломлення таких стекол низький, а при високому вмісті BeF_2 може бути менше, ніж у води ($n_D = 1,275$ і $1,330$ відповідно).

Халькогенідними називають скла, утворені з сульфідів, селенідів і телуридів. Відомі скла на основі сульфідів миш'яку (As_2S_3) і сурми (Sb_2S_3), селенідів (As_2Se_3 , Sb_2Se_3), телуридів (As_2Te_3).

Всі халькогенідні скла непрозорі для видимого світла, але відрізняються прозорістю в широкій інфрачервоній області спектра. Область пропускання сульфідних стекол становить 1,0–11,5 мкм, селенідних – 1–15 мкм. Скла володіють електронною провідністю як в твердому, так і в розплавленому стані. Халькогенідні скла швидко і легко кристалізуються, тому для переводу розплавів в склоподібний стан необхідно їх охолоджувати зі швидкістю від $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$. Скла легкоплавкі ($T_{\text{н. розм'якш. As}_2\text{Se}_3 = 187 \text{ }^\circ\text{C}$), але окиснюються, тому їх плавлять в вакуумі в кварцових ампулах. ТКЛР халькогенідних стекол знаходиться в межах від $140 \cdot 10^{-7}$ до $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Халькогенідні скла, завдяки прозорості в інфрачервоній області спектра і високих значень опору і фоточутливості, застосовуються для виготовлення електрофотографічних приладів і запису голограм, в твердотільних лазерах, як середовище для пам'яті в комп'ютерній техніці.

Оксидними називають скла, головними компонентами яких є сполуки з киснем. Типовими склоутворювачами є SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Оксидні скла в залежності від виду склоутворюючого оксиду поділяють на силікатні, боратні, боросилікатні, фосфатні, германатні скла і інш. В кінець назви виноситься назва головного склоутворюючого оксиду. Наприклад, алюмоборосилікатне і алюмосилікоборатне передбачає, що в першому випадку головна роль належить SiO_2 , а в другому – B_2O_3 . При побудові повного найменування спочатку перераховуються оксиди одновалентних елементів (Li_2O , Na_2O , K_2O і ін.), Потім двовалентних, далі – оксиди R_mO_n .

З оксидних стекол в практиці основну роль грають **силікатні скла**, які становлять 95 % всіх промислових стекол масового виробництва. Фосфатні скла використовують у виробництві технічних і оптичних стекол, емалей, виробів радіоелектронної промисловості. Боратні скла відрізняються високими електроізоляційними властивостями. Боросилікатні скла застосовують для виробництва оптичних, термічно стійких і електровакуумних виробів. З германатних стекол виготовляють спеціальні технічні вироби.

Силікатні скла. Вирішальну перевагу силікатних стекол обумовлено їх невисокою вартістю, доступністю сировини, досить високою хімічною стійкістю, порівняльної простотою промислового виробництва. Винятком є виробництво чистого кварцового скла, яке пов'язане з серйозними технологічними труднощами, зумовленими достатньо високими температурами синтезу (близько 2 000 °С).

Стеклоутворюючі склади подвійних систем, за рідкісним винятком ($\text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), також не знаходять застосування через високу схильність до ліквідації і кристалізації, низьких технологічних якостей. Промислові скла синтезуються на основі складних систем (кількість складових від 3 до 10 компонентів). Серед різноманіття силікатних стекол найбільш поширені натрій-кальцій-силікатні скла з добавками MgO і Al_2O_3 .

Боратні скла. Склоподібний B_2O_3 отримують шляхом плавлення борної кислоти H_3BO_3 при температурі 1 200–1 300 °С. На властивості борного скла сильно впливає ступінь його зневоднення. Чисте борне скло є дуже гігроскопічним.

У багатьох подвійних системах $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ і $\text{Me}_m\text{O}_n-\text{B}_2\text{O}_3$ спостерігаються явища незмішуваності в розплавленому стані.

Боратні скла сильно поглинають теплові нейтрони, мають високу рентгенопрозорість, стійкі до впливу парів лужних металів (Na , Cs), відрізняються високими електроізоляційними властивостями, особливо безлужні.

Фосфатні скла. Внаслідок високої летючості при температурі плавлення склоподібний P_2O_5 можна отримати лише в запаяній судині.

Внаслідок високої летючості P_2O_5 верхня межа склоутворення фосфатних систем при плавці в відкритих тиглях зазвичай не перевищує 70 мол. % P_2O_5 . Як правило, отримують трьох-, чотирьохкомпонентні і більш складні фосфатні скла.

Особливо корисним компонентом фосфатних стекол вважається оксид алюмінію, який різко покращує їх фізико-хімічні та технологічні властивості.

В ультрафіолетовій і видимій областях спектра фосфатні скла мають високу прозорість, стійкі до плавиковою кислоти та її парам, використовуються в якості теплозахисних, оскільки поглинають ІЧ-випромінювання.

Фосфатні скла відомих складів характеризуються чистотою забарвлення. На основі фосфатних систем отримують оптичне скло з високим показником заломлення n_D і високим коефіцієнтом дисперсії ν_D . До недоліків фосфатних стекол відносять велику схильність до кристалізації, малу хімічну стійкість до звичайних реагентів, високу летючість і вартість.

Германатні скла. Є аналогами силікатних стекел і відрізняються від останніх сильно вираженою здатністю до переходу в склоподібний стан, більш низькими температурами плавлення (не вище 1 185 °С) і невисокою хімічною стійкістю. Германатні скла мають підвищену стійкість до інтенсивних іонізуючим випромінюванням, поглинають рентгенівські промені і прозорі для ІЧ-діапазону. Внаслідок низької хімічної стійкості і дефіцитності GeO_2 германатні скла не мають широкого практичного застосування.

Алюмінатні скла. Основою отримання алюмінатних стекел служить евтектика між $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, що плавиться при 1 400 °С. Склад евтектики 55 мас. % Al_2O_3 і 45 мас. % CaO . Як добавки вводять Na_2O , K_2O , MgO , SrO , BaO , а для зниження кристалізаційної здатності 5–7 мас. % SiO_2 .

Металеві скла. Рідкі метали не схильні до переохолодження з утворенням скла. Але деякі металеві сплави вдається перевести в склоподібний стан при дуже високих швидкостях охолодження, що становлять близько $10^6 - 10^8$ К/с. Металеві скла утворюються при загартуванні розплавів лише в деяких системах, не менше ніж з двох різних елементів, один з яких є типовим металом [М] – Fe, Ca, Ni, Pd, а інший займає проміжне положення між провідниками і діелектриками [П] – Si, P, B.

Отримано металеві скла в потрійних системах Au – Ge – Si, Pd – Au – Si, Ti – Nb – B, Co – Bi – Si, Fe – Ni – B і Fe – Ni – B – P.

Металеві скла мають високу міцність і пластичність, більш високою, ніж у металів, хімічною стійкістю, здатні витримувати 50 % -ву деформацію зсуву до руйнування по пластичному механізму. Кобальтові та залізовмісні скла мають низьку коерцитивну силу, легко намагнічуються і розмагнічуються, що дозволяє їх використовувати в елементах пам'яті.

Скла на основі кисневих солей. Відомий один сульфат, який утворює скло – KHSO_4 . Він має низьку температуру плавлення (207 °С), характеризується малим збільшенням обсягу при плавленні. Стійкі скла отримані в подвійних і потрійних сульфатних системах ($\text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 - \text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{Tl}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$).

Отримання нітратних стекел є можливим на основі систем, що складаються з двох і більше нітратів. Причому такі системи повинні містити одночасно нітрати одно- і двовалентних металів. Температури плавлення нітратних стекел складають 170–250 °С.

Карбонатні скла отримують в системі $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{MgCO}_3$ в умовах високих тисків, що запобігають дисоціацію карбонатів. Такий тип стекел можна отримати і на основі сумішей MnCO_3 , PbCO_3 і CaCO_3 .

Оксинітридні скла. Отримують при заміні в шихті деякої кількості оксиду на відповідний нітрид ($Al_2O_3 \rightarrow AlNi$ ін.) і здійсненні варіння скла в середовищі азоту.

Іноді такі скла отримують шляхом термічної обробки пористого силікатного скла в азотно-амміачному середовищі при температурі 500–1 050 °С протягом 16 год і подальшого ущільнення випалюванням при 1 350 °С. При цьому азот хімічно зв'язується в структурі скла, значно змінюючи його властивості. Зокрема, зростають показники таких властивостей, як в'язкість, твердість, електроопір, хімічна стійкість.

1.2 Класифікація скла за сферою застосування

За областю застосування розрізняють такі типи стекол:

1. Архітектурно-будівельне скло: листове скло, в тому числі візерункове, кольорове листове, ламіноване, загартоване; армоване; скляні блоки; піноскло.
2. Порожнє скло: тарне скло, сортове скло.
3. Технічне скло: кварцове скло, електровакуумне скло, світлотехнічне скло, оптичне скло, хіміко-лабораторне скло, медичне скло, скляне волокно, скляні трубки.
4. Емалі.
5. Ситали.

Архітектурно-будівельне скло. До нього відносять листове будівельне і декоративне скло (безбарвне і забарвлене, армоване, візерункове, теплопоглинальне, тепловідбивне, теплоізоляційне), загартоване (зміцнене), ламіноване скло, склоблоки, які представляють собою скляні пустотілі блоки, отримані зварюванням двох відпресованих скляних коробок, піноскло – тепло- і звукоізоляційний матеріал зі скла, пронизаного порами.

Найбільш поширеним методом отримання листового скла є флоат-спосіб. Візерункове і армоване скло, а також потовщене листове скло, виготовляють методом прокату.

Ламіноване скло складається з двох або кількох аркушів скла і еластичних прозорих прокладок між ними і призначене для безпечного скління транспортних засобів і спеціальних приладів.

Зміцнене скло отримують зі звичайного скла або шляхом його термічної обробки - загартування, або способом іонного обміну.

Порожнисте скло. До тарного скла відносять скляні порожнисті вироби, призначені для розливу, пакування, зберігання і транспортування різних продуктів в харчовій, хімічній, медичній та парфумерній промисловості.

Хімічні склади тарних стекол переважно містять оксиди SiO_2 , Na_2O і CaO . Для поліпшення виробних і фізико-хімічних властивостей в склади таких стекол вводять MgO і Al_2O_3 .

Скляну тару класифікують за розміром горла, кольором скла, і призначенням. За розміром горла розрізняють вузькогорлу (з внутрішнім діаметром горла до 30 мм) і широкогорлу (з внутрішнім діаметром горла понад 30 мм) тару. Вузькогорлих тара (пляшки) використовується, як правило, для розливу, зберігання і транспортування рідких продуктів, алкогольних і безалкогольних напоїв. Широкогорла тара (банки і бутлі) призначена для фасування напіврідких і твердих продуктів. Виробляють широкогорлу тару різної місткості з прозорого або забарвленого скла.

До скляної тари відноситься також ряд інших виробів, які використовуються для розфасовки, зберігання і транспортування хімічних реактивів – бутлі, посуд для зберігання та відпуску медикаментів (вузькогорлі матеріальні і рецептурні склянки), посуд для парфумерної продукції (тара для духів, одеколонів, парфумерних паст).

Сортове скло – це великий клас скловиробів, призначених для вживання в побуті, зберігання і розливу рідких харчових продуктів, декоративного оформлення приміщень.

За основними ознаками вироби з сортового скла можна класифікувати наступним чином:

- за призначенням (столовий посуд, посуд для вина і напоїв, художньо-декоративні вироби);
- за способом вироблення (видувні, пресовидувні, пресовані; вироби, отримані методом вільного видування; скульптурні вироби);
- за способом механічної обробки (художньо оформлені в процесі вироблення; гравірувані, шліфовані, вогненно-поліровані; художньо-декоровані емаллями і фарбами);
- по виду скла (безбарвні, кришталеві, кольорові).

Кришталеві скла повинні мати підвищений показник заломлення і світлопрозорості в порівнянні зі звичайним сортовим склом. Домагаються зазначених властивостей стекол введенням в їх склади оксиду свинцю PbO в кількості 18–24 мас. %, а також K_2O , ZnO , BaO .

Вироби з сортового скла отримують методами ручного і механізованого формування з подальшою декоративною обробкою або без неї.

Технічне скло. До електровакуумного й електротехнічного скла відносять скляні деталі електровакуумних приладів різного виду і призначення, а також скло для рентгенівської та електронної техніки, інтегральних схем

тощо. В даному випадку скло грає роль конструктивного матеріалу або робочого елемента – діелектрика, напівпровідника, компонента резистора. Склади електровакуумних і електротехнічних стекл дуже різноманітні.

До *світлотехнічного скла* відносять скла, призначені для зміни інтенсивності і характеру спектра, а також напрямку проходить через них світлового потоку. До них відносять світлофільтри, скла, прозорі в ультрафіолетовій і інфрачервоної областях спектра.

До *оптичних* відносять скла, з яких виготовляють вироби, що формують оптичне зображення або перетворюють в заданому напрямку пучки світлових променів. Вони відрізняються різноманітністю оптичних характеристик і високим ступенем однорідності оптичних властивостей. Першого досягають, поєднуючи найрізноманітніші оксиди і сполуки, що дозволяють синтезувати скла в багатьох системах, другого – спеціальними методами варіння, відпалу і контролю на всіх стадіях виробництва.

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

З *термічного скла* виготовляють термостійкий посуд, термометри, ртутні перемикачі, термоконтактори.

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

Виготовлення *скловолокна* та виробів з нього обґрунтовано на здатності розплавленої скломаси витягуватися в тонкі нитки. Розрізняють скловолокно безперервне і штапельне (довжина нитки становить до 100 см). Для отримання безперервного волокна використовують скла різних типів: безлужного алюмоборосилікатного скла (тип Е) для матеріалів електроізоляційного призначення; натрієво-кальцієво-силікатні скла (тип С) для тепло- і звукоізоляційних матеріалів; магнійалюмосилікатні (тип S) для високоміцних матеріалів, використовуваних в якості наповнювачів склопластиків тощо.

Емалі – склоподібний матеріал, який призначений для отримання покриттів по металу.

Основою емалей є лужні алюмоборосилікатні скла при досить високому вмісті оксидів лужних металів і оксиду бору. За основними функціями емалі поділяються на ґрунтові, покривні, безґрунтові (одношарові), декоративні.

Ґрунтова емаль являє собою проміжний шар між металом і покривної емаллю, що забезпечує міцне з'єднання цих різних за своєю природою матеріалів. Для міцного зчеплення з металом в ґрунти вводять оксиди зчеплення – CoO , NiO .

Покривні емалі наносяться на шар ґрунтової емалі і забезпечують необхідні споживчі та декоративні властивості покриття. Глушіння досягається головним чином за рахунок кристалізації при введенні в шихту глушників – з'єднань, які добре розчиняються в розплаві при варінні скла і кристалізуються при випалюванні покриття (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , сполуки фтору).

Декоративні емалі служать для нанесення малюнків, візерунків, написів на емальовані вироби. Вони складаються з легкоплавку фрити і фарбувальних пігментів.

Емалі використовують при виробництві посуду, побутової техніки, санітарно-технічних і архітектурно-будівельних виробів, хімічної і нагрівальної апаратури, виробів медичного і фармацевтичного призначення; в мікроелектроніці і електротехніки; для виготовлення ювелірних виробів та ін.

Емалі поділяють за призначенням: для чорних металів (маловуглецеві і леговані сталі і сплави, чавун), легких металів (алюміній, титан, магній, ніобій і їх сплави), кольорових і благородних металів (мідь, срібло, золото, платина і їхні сплави).

За способами нанесення підрозділяють: емалі для шлікерного (рідкого) і пудрового (сухого) нанесення; емалі для нанесення в полях високих напруг електростатичним, електрофоретичної способом.

Ситали. Являють собою склокристалічні матеріали, одержувані на основі скла шляхом спрямованої регульованою об'ємної кристалізації. Кількість кристалічної фази в ситал може змінюватися в широких межах – від 10 % до 90 %.

Ситали характеризуються дрібно кристалічною структурою (розмір кристалів – 0,01–1,00 мкм). Кристалізація скла викликана введенням в його склад добавок різних речовин (стимуляторів кристалізації), наприклад, TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , фторидів, сульфідів і ін. Фазовий склад і відповідно властивості ситалів можуть регулюватися при зміні хімічного складу скла і режиму його термообробки. Виробляються технічні ситали з високою термостійкістю; ситали з високими діелектричними властивостями; з високими механічними властивостями; ситали отримані на основі гірських порід (петроситали) і відходів виробництв (шлакоситали, золоситали).

1.3 Склоподібний стан і будова скла

Склоподібний стан займає як би проміжне положення між кристалічним і рідким. Чіткість форм виробів зі скла робить його схожим з твердими кристалічними тілами, по асиметричності структури і ізотропності вони схожі з рідинами. За загальноприйнятим визначенням, склом називають аморфні тіла, одержувані шляхом переохолодження розплаву, незалежно від їх складу і температурної області затвердіння, і володіють, в результаті поступового збільшення в'язкості, механічними властивостями твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним. Це визначення скла відображає найбільш характерні його властивості і характер їх зміни.

Всі типи стекол незалежно від їх хімічного складу і температурної області затвердіння мають специфічні властивості, які відрізняють їх від кристалів і рідин.

1. Скла рентгеноаморфні внаслідок неупорядкованого атомної будови. У структурі скла відсутній дальній порядок, тобто систематична повторюваність елементарних обсягів структури, характерна для кристалічних речовин.

Основною структурною одиницею кварцового скла є кремнекислородний тетраедр (рис. 1.1), де атом кремнію оточений чотирма атомами кисню., Розташованих симетрично в вершинах тетраедра.

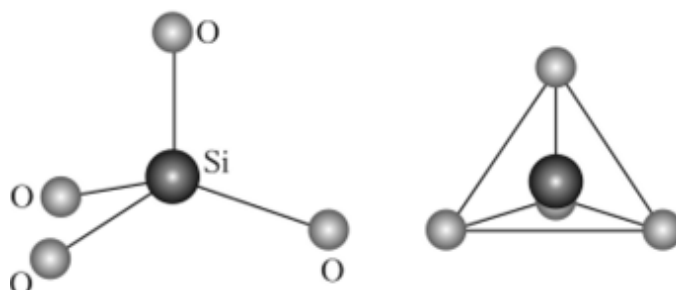


Рисунок 1.1 – Вигляд кремнекислородного тетраедру – структурної одиниці кварцового скла

Структура кварцового скла виконана з тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{-4}$, з'єднаних один з одним вершинами через атоми кисню. В результаті утворюється безперервний просторовий каркас, що відрізняється від геометрично правильних ґраток кристалічних модифікацій кварцу відсутністю далекого порядку.

Угруповання $[\text{SiO}_4]^{-4}$ має надлишковий негативний заряд (-4), але каркасна сітка з тетраедрів в цілому електронейтральна, тому що кожний атом кисню пов'язаний з двома атомами Si. У структурі кварцового скла всі атоми O – мостикові. Структури кристалічної і склоподібної форм SiO_2 не є щільноупакованими, бо тетраедри з'єднуються вершинами, а не ребрами і

гранями. Тому в кварцовому склі є вільні порожнини (рис. 1.2 а), що обумовлює високу газопроникність кварцового скла в порівнянні з іншими силікатними стеклами, в яких присутні оксиди лужних і лужно-земельних металів, розташованих в області порожнин (рис. 1.2 б). Компоненти стеклол, які здатні самостійно утворювати безперервну структуру скла, називаються *склоутворювачами*. До них відносяться SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 тощо. Компоненти скла, які не здатні самостійно утворювати безперервну структурну сітку, називаються *модифікаторами*.

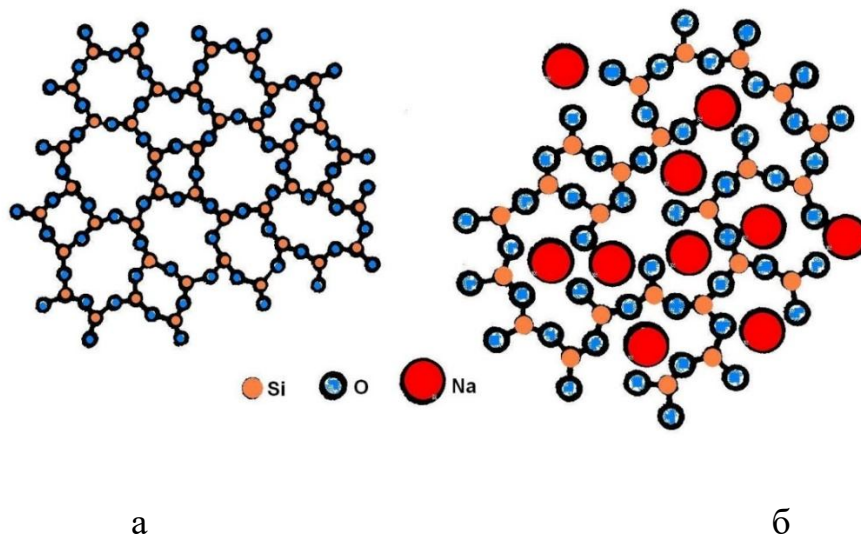


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення структури склоподібного кварцу (а) та силікатного скла (б)

2. Скла ізотропні, якщо вони однорідні за складом, вільні від напружень і дефектів. Ізотропія властивостей стеклол, як і інших аморфних коштів, обумовлена відсутністю спрямованої в просторі орієнтації частинок.

3. Скло немає певної температури затвердіння або плавлення. Обидва ці процеси відбуваються поступово в деякому температурному інтервалі. При охолодженні розплав переходить з рідкого в пластичне стан, і тільки потім в тверде (процес склування). Навпаки, при нагріванні скло переходить з твердого в пластичний стан, а при більш високій температурі – в рідке (розм'якшення скла). Температурний інтервал, в якому відбувається процес склування або зворотний йому процес розм'якшення, називається інтервалом склування і обмежений двома температурами: з боку високих температур – T_f в німецькомовній літературі (від слова *flüssig* – рідкий) або T_s в англійській літературі (від слова «soft» – м'який), з боку низьких температур – T_g (від слова «glass» – скло). При T_g скло має властивості твердого пружного тіла з крихким руйнуванням, а температура T_f (T_s) – це межа пластичного або рідкого стану і при T_f вдається витягати з скломаси тонкі нитки (рис. 1.3).

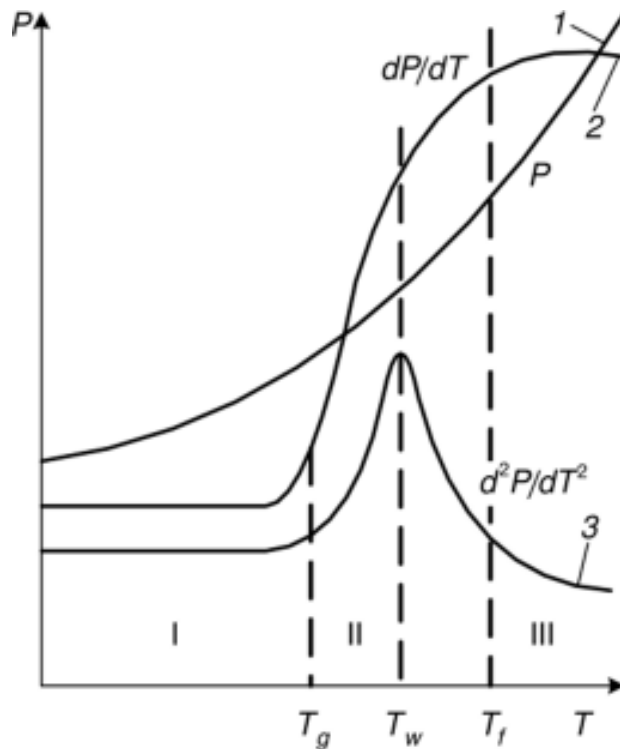


Рисунок 1.3 – Температурні залежності властивості скла P (крива 1) і його похідних (криві 2 і 3) по температурі:
 I – область твердої фази; II – пластична область; III – область рідкої фази

Процеси розм'якшення скла або затвердіння скломаси є однофазними, на відміну від плавлення кристалічних речовин або кристалізації розплавів. При розм'якшенні скла в інтервалі склування відсутня рідка фаза.

Властивості стекол за характером зміни в інтервалі склування діляться на три групи:

- властивості (P), що характеризують функцію стану речовини (внутрішня енергія E , молярний об'єм V , ентальпія H , ентропія S) і кінетичні властивості (в'язкість, питомий опір), які змінюються поступово з ростом T ;
- властивості, що представляють першу похідну по температурі (dP/dT) від властивостей першої групи (ТКЛР, теплоємність), мають точку перегину при T_w ;
- властивості (теплопровідність, діелектричні втрати), які є другими похідними d^2P/dT^2 і мають екстремальні значення при T_w .

Температури T_g і T_f належать до числа характеристичних точок на температурній кривій в'язкості. T_g відповідає в'язкості скломаси, що дорівнює $10^{12,3}$ Па·с (або $10^{13,3}$ П); а T_f – в'язкості 10^8 Па·с (або $10^{7,6}$ П). При в'язкості більш $10^{12,3}$ ($<T_g$) скло являє собою тверде крихке тіло, а при $T > T_f$ скломаса перебуває в розплавленому стані.

4. Властивості стекол залежать від швидкості переохолодження (або нагрівання). При малій швидкості охолодження при досягненні $T_{кр}$ відбувається кристалізація розплаву. При високій швидкості переохолодження розплав може минути $T_{кр}$ без кристалізації і перебувати в «метастабільному» стані «переохолодженої рідини». При нагріванні скло прагне перейти в термодинамічно стійкий стан, що може бути досягнуто в результаті фазового поділу. Фазовий поділ може відбуватися шляхом кристалізації або ліквідації стекол. Внаслідок високої в'язкості скломаси процеси фазового поділу не досягають повного завершення, і зазвичай існують 2 фази:

- при кристалізації – кристалічної і склоподібної;
- при ліквідації – 2 скловидні з різними сполуками компонентів.

5. Скла розплавляються і тверднуть зворотно.

1.4 Фізико-хімічні властивості і характеристики стекол

Сукупність фізико-хімічних властивостей і характеристик стекол дозволяє здійснювати технологічні процеси варіння скла, формування і обробки виробів, а також визначає зовнішній вигляд і експлуатаційну надійність виробів. Фізико-хімічні властивості і характеристики залежать від хімічного складу стекол і можуть бути визначені розрахунковим шляхом.

В'язкість

В'язкість є основною властивістю склоутворюючого розплаву. В'язкість характеризує внутрішнє тертя, що виникає при переміщенні одного шару розплаву щодо іншого. В'язкість виражається силою (на одиницю площі зіткнення двох шарів), яка достатня для підтримки певної швидкості переміщення одного шару відносно другого. Одиниця виміру в'язкості (Па·с). В'язкість має важливе значення для технологічних процесів отримання скла і виробів з нього. В'язкість розплаву багато в чому визначає швидкості варіння, освітлення та гомогенізації скла. Швидкість розчинення і хімічної взаємодії компонентів в розплаві і дифузійних процесів тим більше, чим менше в'язкість скломаси. Швидкість освітлення, що виражається швидкістю підйому газових бульбашок, також збільшується зі зменшенням в'язкості. Широкий діапазон зміни в'язкості забезпечує можливість формування скла різними способами. З в'язкістю пов'язані процеси термічної обробки скловиробів.

Найважливішою технологічною характеристикою є залежність в'язкості скла від температури. Характер зміни в'язкості скла при зміні температури служить основою для визначення температурних режимів варіння, формування і термообробки.

Відомо, що за характером температурної залежності в'язкості скла різного хімічного складу можна розділити на «довгі» і «короткі». При однакових робочих інтервалах в'язкості температурні інтервали формування для цих стекел будуть різними: для «довгих» стекел – великими, для «коротких» – меншими. Прикладом «довгого» скла може служити свинцевий криштал, прикладом «короткого» – тарне скло.

З усіх фізико-хімічних властивостей скла в'язкість особливо сильно залежить від його хімічного складу. До оксидів, що підвищує в'язкість скла, відносять кремнезем, оксиди алюмінію і цирконію; до оксидів, що знижує в'язкість – оксиди натрію, калію, літію, свинцю, барію.

Вельми складно впливають на в'язкість борний ангідрид і оксид кальцію. Борний ангідрид значно знижує в'язкість скла при високих температурах; при низьких температурах при введенні приблизно до 15% B_2O_3 , в'язкість стекел підвищується і тільки при подальшому збільшенні вмісту B_2O_3 , вона зменшується.

Оксид кальцію при низьких температурах підвищує в'язкість скла; при високих температурах невелика його кількість (до 8–10 %) знижує в'язкість скла, при подальшому збільшенні вмісту оксиду кальцію в'язкість скла зростає. При заміні оксиду кальцію оксидом магнію в'язкість скла при високих температурах збільшується.

Швидкість твердіння скла характеризується зміною в'язкості в часі. Таким чином, швидкість твердіння визначається зміною в'язкості з температурою і зміною температури з часом (тобто швидкістю охолодження).

Поверхневий натяг

Поверхневий натяг характеризує роботу освіти одиниці площі поверхні розділу фаз при постійній температурі, Одиниця виміру поверхневого натягу Дж/м² або Н/м.

Поверхневий натяг виступає як основний фактор при утворенні нової фази. Дія поверхневої енергії зростає обернено пропорційно розмірам ділянок новоутворень (кристаликів, крапель, бульбашок).

При утворенні пухирів в скломасі величина їх залежить від поверхневого натягу скломаси на кордоні з газовою фазою. Імовірність розчинення в скломасі

склоподібних включень (звильей) залежить від співвідношення поверхневих натягів розплаву і звилі.

Поверхневий натяг має великий вплив на швидкість руйнування вогнетривів скловарної печі. Проникнення розплаву в вогнетрив збільшується зі зменшенням поверхневого натягу. При цьому поліпшується змочування вогнетрива, збільшується дія на нього капілярних сил.

Поверхневий натяг є одним з факторів формоутворення виробів. Вплив поверхневих сил на процес формування зростає зі зменшенням в'язкості скла і розмірів формованих виробів або їх частин. Поверхневий натяг дозволяє без застосування формуючих поверхонь отримати скляну посудину, тобто товстостінний сферичний міхур з в'язкою скломаси.

Поверхневий натяг розплавлених стекел при температурі 1 000–1 400 °С становить 0,2–0,38 Дж/м². Зміна поверхневого натягу при зміні температури незначно (1–3 % на кожні 100 °С).

Основні оксиди, що входять до складу скла, не роблять істотного впливу на поверхневий натяг. Слід зазначити, що підвищують поверхневий натяг Al₂O₃, MgO, ZrO₂, знижують B₂O₃, PbO, P₂O₅. Істотно (до 30 %) знижують поверхневий натяг поверхнево-активні компоненти, до яких відносяться V₂O₅, WO₃, MoO₃, Cr₂O₃. На поверхневий натяг впливає газове середовище. Так, присутність полярних газів SO₃, NH₃, парів води знижує поверхневий натяг скла.

Кристалізаційна здатність

Кристалізаційну здатність промислових стекел, тобто ті температурні межі, всередині яких вони можуть кристалізуватися, а також швидкість цієї кристалізації необхідно знати, щоб встановити оптимальний режим варіння скла і вироблення виробів, а також режим термообробки при виробництві ситаллів.

Кристалізація скломаси залежить в основному від наступних факторів; хімічного складу і в'язкості скла, виду сировини, яку застосовують, взаємної розчинності окремих компонентів, тривалості витримування розплаву при відповідних температурах, наявності активаторів (каталізаторів) кристалізації і умов термічної обробки скла. Найбільш активно скла кристалізуються на кордонах двох фаз при температурах, відповідних в'язкості скла 10³ – 10⁴ Па с.

Часто в промислових стеклах (натрій-кальцій-силікатних) в якості першої кристалічної фази виділяються тридиміт і кристобаліт, рідше – волластоніт або девітріт. У першому випадку для зниження швидкості кристалізації стекел слід зменшити вміст кремнезему або додати замість кремнезему оксид алюмінію.

При виділенні кристалів силікату кальцію необхідно знизити в стеклах зміст СаО. У стеклах, що містять РbО або ВаО, при кристалізації виділяються кристобаліт, силікати свинцю або барію. Фториди, як правило, підвищують кристалізаційну здатність стекел, легко кристалізуються також фосфатні скла. Для запобігання кристалізації стекел необхідно забезпечити швидке проходження температурного і в'язкісного інтервалів кристалізації (1 000–1 200 °С), ліквідацію застійних зон з небезпечною температурою, підтримання в виробних пристроях температур, вищих, ніж температура кристалізації.

Механічні і теплові властивості скла

Міцність скла. Залежно від руйнівних зусиль розрізняють міцність на розрив, стиск, вигин, удар і вдавнення. При різних типах деформації скло поводить по-різному. Воно має порівняно високу міцність при стисненні і низькою при розтягуванні і ударі.

Міцність при розтягуванні і обумовлює межі застосування скла при різних механічних впливах на нього. Міцність скла зазвичай визначають методом розтягування круглих скляних штабиків. Експеримент повторюють кілька разів для отримання точних результатів. Міцність скла залежить від стану його поверхні, хімічного складу, ступеня відпалу, однорідності і температури зразка.

Міцність скла при розтягуванні складає від $34 \cdot 10^6$ Н/м² до $83 \cdot 10^6$ Н/м². Міцність скла при стисканні становить від $490 \cdot 10^6$ Н/м² до $1960 \cdot 10^6$ Н/м²; сила стиску повинна бути спрямована перпендикулярно до поверхні зразка і рівномірно розподілена. До оксидів, що підвищує міцність скла, відносяться: SiO₂, Al₂O₃, В₂O₃, MgO, ВаО, TiO₂. Лужні оксиди та РbО знижують міцність скла.

Існує ряд методів підвищення міцності стекел: гартування, травлення в плавикової кислоті, іонний обмін, армування, триплексування, покриття скла захисними плівками.

Твердість скла. Залежно від способу визначення розрізняють наступні види твердості: склерометрична (твердість при дряпанні), абразивна (твердість при шліфуванні), твердість при натисканні (мікротвердість).

Чим твердіше скло, тим повільніше воно обробляється. Це властивість значною мірою визначає продуктивність багатьох шліфувально-полірувальних процесів. Твердість скла залежить від його хімічного складу. До найбільш твердих відноситься кварцове скло і деякі боросилікатні скла. Найбільш

м'якими є силікатні скла з підвищеним вмістом РbO, наприклад важкі флінти або кришталь.

Крихкість скла. Скла – типові крихкі тіла, і це властивість є великим недоліком. У скла руйнування настає відразу ж після досягнення межі пружної деформації.

Крихке руйнування скла під дією напруг починається з поверхні внаслідок появи мікротріщин. Мірою крихкості скла вважають опір динамічним навантаженням (удару). Опір удару у скла досить невелика.

Міцність скла при ударі характеризується сумарною роботою ударів, що викликає руйнування 1 см³ скла. Цю величину називають також показником крихкості і висловлюють в Н/м². Міцність скла при ударі залежить від хімічного складу, ступеня відпалу, стану поверхні товщини зразка.

Пружність скла. Для стекол модуль пружності знаходиться в межах $5 \cdot 10^{10}$ – $12 \cdot 10^{10}$ Н/м² і залежить від хімічного складу скла, а модуль зсуву лежить в межах $20 \cdot 10^9$ – $45 \cdot 10^9$ Н/м².

Величина коефіцієнта Пуассона залежить від хімічного складу скла і знаходиться в межах 0,11–0,3.

Теплові властивості скла. Найбільш важливими тепловими властивостями стекол є:

- а) питома теплоємність;
- б) коефіцієнт теплопровідності;
- в) коефіцієнт лінійного розширення.

Теплоємність являє собою одну з найбільш важливих характеристик речовини. Вона показує, яка кількість теплоти необхідно підвести до тіла для підвищення його температури на задану величину. Експериментально визначені значення теплоємності C_p для кварцового скла в температурній області 0–600 °С лежать в інтервалі значень 0,7–1,15 кДж/(кг·°С). Питома теплоємність силікатних стекол при кімнатній температурі в залежності від складу може змінюватися від 0,3 кДж/(кг·°С) до 1,05 кДж/(кг·°С).

Загальний напрямок залежності зміни теплоємності від складу полягає в тому, що теплоємність скла зростає в міру збільшення концентрації легких елементів. Найбільш низьку теплоємність мають скла, що містять важкі елементи типу барію або свинцю

Теплопровідність характеризує здатність речовини проводити тепло в градієнтному температурному полі. Напрямок передачі тепла визначається другим законом термодинаміки – від більш гарячих ділянок до більш холодним.

Теплопровідність визначається коефіцієнтом пропорційності λ , який називається коефіцієнтом теплопровідності. Середній коефіцієнт теплопровідності показує, яка кількість тепла проходить в 1 с через пластинку товщиною 1 м і площею 1 м² при різниці температур 1 °С.

Коефіцієнти теплопровідності різних стекел мало відрізняються один від одного і знаходяться в межах від 0,58 до 1,34 Вт/(м·°С).

Таблиця 1.1 – Теплофізичні властивості промислових стекел

Тип (марка скла)	$\alpha \cdot 10^7$ (в інтервалі 20–300 °С), °С ⁻¹	Термостій- кість, Δt , °С	Теплоємність, C_p , кДж/(кг·°С)	Коефіцієнт тепло- провідності, λ , Вт/(м·°С)	Коефіцієнт температу- ропро- відності, $\lambda_G \cdot 10^7$, м ² /с
Кварцеве	5	1000	0,89	1,34	6,8
Пірекс	32	280	0,76	1,05	2,5
Листове	89	60	0,85	0,87	4,1
С 38-1	37	185	–	0,92	–
С 48-3	48	150	–	–	–
С 120-11	120	–	–	–	–
К 8	–	–	0,73	0,96	1,9
КФ 3	106	–	0,69	0,84	1,6
ТК 5	83	–	0,51	0,71	1,5

Скло має вельми низький коефіцієнт теплопровідності в порівнянні з металами, але більш високий, ніж у азбесту, цегли, пробки. Низька теплопровідність скла є одним з найважливіших властивостей, що обумовлюють його здатність в процесі загартування купувати внутрішня напруга значної величини.

Термічне розширення скла. Нагрівання тіла при постійному тиску викликає збільшення лінійних розмірів і об'єму. Термічне розширення характеризується об'ємним β і лінійним α коефіцієнтами термічного розширення. На практиці користуються середніми значеннями β' і α' , обчисленими для деякого температурного інтервалу ($\Delta t = 0-100, 100-200, 200-300, 0-300, 200-400$ і т. д.).

Крива термічного розширення. На рисунку 1.4 приведена типова дилатометрична крива термічного розширення скла в інтервалі температури від 20 °С до температури початку деформації. Відносне подовження скла зростає майже лінійно, аж до температурного інтервалу склування. В області склування спостерігається різкий перегин в ході кривої в бік збільшення відносного подовження.

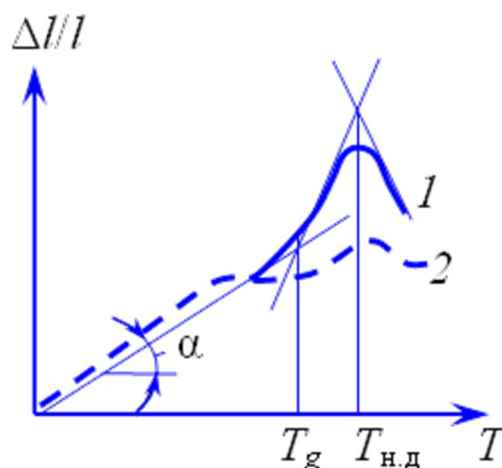


Рисунок 1.4 – Крива термічного розширення скла:
1 – відпаленого; 2 – загартованого

Ділатометрична крива термічного розширення несе виключно цінну інформацію. При строгому дотриманні заданих умов проведення ділатометричних вимірювань, що включають стан зразка, швидкість підйому температури і інше, по кривій вдається визначити:

- 1) значення коефіцієнтів термічного розширення в різних температурних інтервалах;
- 2) температуру скловаріння T_g ;
- 3) температуру початку деформації $T_{нд}$ під навантаженням;
- 4) температурний інтервал відпалу скла.

Вплив складу скла на ТКЛР. У серії силікатних стекел мінімальне значення ТКЛР в інтервалі від 0 °С до 1000 °С характерно для кварцового скла ($\alpha = 5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Для серії бінарних лужно-силікатних стекел при підвищенні концентрації лужного компонента від 1 до 33 мольов. % α_t підвищується. Збільшення α_t обумовлено принаймні двома факторами: зменшенням ступеня зв'язності структурної сітки і появою в системі менш міцних, ніж Si–O–Si, зв'язків Si–O–Me.

Природа лужного компонента також впливає на α_t . Термічне розширення зростає в міру збільшення іонного радіусу в ряду Li–Na–K.

Двозарядні іони лужних металів сприяють збільшенню ступеня зв'язності структурної сітки і мають більш високою енергією зв'язку Me–O, ніж іони лужних металів. По ефективності впливу на α_t в сторону його зменшення лужноземельні метали розташовуються в наступний ряд: Be–Mg–Ca–Ba, тобто найбільш низькі значення α_t вдається досягти при введенні до складу скла BeO і більш високі – при введенні BaO.

Термостійкість характеризує властивість матеріалів витримувати перепади температур без руйнування. При різкому охолодженні або нагріванні в склі виникають термопружні напруги. Механізм виникнення напружень і їх розподіл в об'ємі матеріалу можна розглянути на прикладі пластини скла, нагрітої до 100 °С і різко охолодженої до 0 °С шляхом занурення в ванну з водою. Швидкість теплопередачі в поверхневому шарі велика, внаслідок чого температура поверхні змінюється від 100 до 0 °С практично миттєво. Стиснення поверхневого шару ΔL має скласти:

$$\Delta L = \alpha \cdot (t_1 - t_2)$$

де t_1 – температура вихідного стану;

t_2 – кінцева температура.

Стиску поверхневого шару перешкоджають внутрішні шари скла, температура яких продовжує значно перевищувати t_2 . Внутрішні шари, перебуваючи по відношенню до поверхневого шару в розтягнутому стані, викликають виникнення розтягуючих поверхневих напружень. По перетину зразка встановлюється певний градієнт температур і відповідно градієнт напружень. Напруження в кожній точці виробу залежать від різниці температур $t_{cp} - t$ (де t_{cp} – середня температура пластини, t – температура в заданій точці пластини).

Виникаючи в процесі охолодження розтягують напруги, що діють на поверхневий шар, можуть перевищувати реальний межа міцності виробу, що викличе руйнування зразка.

Велике значення має не тільки саме напруга, але характер його розподілу за обсягом виробу, тривалість дії напружень, однорідність виробів, якість відпалу. Якщо зразок піддається термоудару шляхом різкого нагрівання, то схема виникнення напружень буде подібна описаної, однак знаки напруг будуть зворотними, тобто в поверхневому шарі будуть виникати напруження стиску. Оскільки виробу зі скла мають більш високу міцність на стиск, то термостійкість виробів зі скла до різкого нагріву виявляється вищою, ніж до різкого охолодження. Здатність скла витримувати різкі перепади температур без руйнування використовується в промисловій технології загартованих стекол.

Термостійкість тим вище, чим вище межа міцності і коефіцієнт температуропровідності і чим нижче модуль пружності і коефіцієнт термічного розширення: нижче модуль пружності – нижче коефіцієнт термічного розширення, вище коефіцієнт температуропровідності.

В ряду силікатних стекол найбільш високу термостійкість, близько 1000 °С, має кварцове скло, для якого характерно те оптимальне поєднання

параметрів, що визначають коефіцієнт термостійкості, а саме: найбільш низьке в ряду силікатних стекол значення α_t , найбільш високий коефіцієнт температуропровідності.

Термостійкість знаходиться в складній залежності від властивостей матеріалу, тому неможливо простежити вплив одного або декількох компонентів скла на коефіцієнт термостійкості.

Залежно від значення коефіцієнту термостійкості – К, скла діляться на три групи:

- 1) нетермостійкі (К до 100 °С);
- 2) термостійкі (К до 160 °С);
- 3) високотермостійкі (К до 220 °С).

Хімічна стійкість стекол

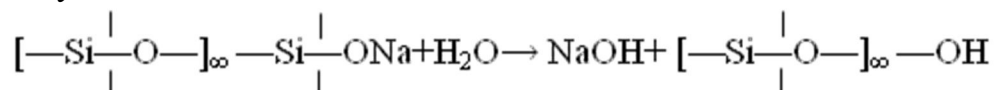
За характером дії на скло реагенти можна розділити на дві групи. До першої групи належать вода, волога атмосфера, розчини кислот (крім фосфорної і плавикової), нейтральні або кислі розчини солей, тобто реагенти з рН, що дорівнює семи і нижче. До другої групи належать реагенти з рН середовища вище семи – розчини лугів, карбонатів та інш. По механізму впливу до цієї групи належать також фосфорна і плавикова кислоти.

Підвищення температури сприяє прискоренню руйнування скла будь-яким реагентом. З підвищенням температури на кожні 10 °С в області до 100 °С швидкість розчинення зростає в 1,5–2 рази. В автоклавах в умовах підвищених температур і тисків вдається повністю розчинити більшість силікатних стекол.

Перемішування реагентів, рух рідини також сприяє більш сильному руйнуванню скла.

Великий вплив на швидкість хімічного руйнування скла надає якість їх відпалу. Загартовані скла в загальному випадку руйнуються в 1,2–2 рази швидше, ніж скла добре відпалені.

Стійкість стекол до реагентів першої групи. Механізм дії цих реагентів на скло полягає в тому, що вони викликають видалення з поверхневого шару лужних компонентів шляхом гідролізу силікатів і подальшого розчинення гідроксидів. Схему гідролізу лужних силікатів поверхневого шару можна представити у вигляді:



Розчинні гідроксиди лужних металів легко залишають місця свого утворення та дифундують в розчин. Важко розчинні гідроксиди залишаються

на поверхні скла разом з кремнеземистим остовом, склад якого відповідає складу конденсованих кремнієвих кислот. Утворився поверхневий шар відрізняється від початкового підвищеною концентрацією оксиду кремнію, пронизаний ультратонкими порами, заповненими продуктами гідролізу. Товщина і щільність кремнеземистого шару впливає на швидкість дифузії молекул води до незруйнованим шару скла. Освіта поверхневого кремнеземистого шару завтовшки більше 50 нм різко уповільнює процес подальшого руйнування скла. При дії на поверхню скла розчинів кислот (соляної, азотної, мурашиної) в основному протікають ті ж процеси. При розведенні кислот гідроліз посилюється, зростає кількість речовини, що переходить в розчин. В результаті утворюється більше багатопоруватий, товстий шар.

Утворення на поверхні скла кремнеземистого шару знижує хімічну активність поверхні, її електропровідність, коефіцієнт відображення, в той час як прозорість скла залишається високою. Хімічне зв'язування лужних компонентів поверхневого шару досягається також при контакті поверхні скла з середовищем, що містить кислі гази. Утворені сірчаноокислий або вуглекислі сполуки лужних металів легко змиваються з поверхні.

Якщо поверхня скла не омивається водою або розчином, тобто якщо не відбувається видалення розчинних продуктів реакції – гідроксидів лужних і деяких лужноземельних металів, то вони можуть викликати глибокі місцеві руйнування поверхні. Такі умови можуть створюватися, наприклад, при упаковці плоских листів скла в ящик. Тонкі зазори між листами мають здатність капілярів втягувати і затримувати вологу. Стійкість стекол до води перевіряють шляхом кип'ятіння порошків у воді або розчинах кислот, оцінюють за кількістю лугів і інших розчинних компонентів, які перейшли в розчин.

Хімічна стійкість скла по відношенню до води характеризується п'ятьма гідролітичними класами – за кількістю лугів та інших розчинних компонентів, що переходять в розчин при обробці водою температурою 98 °С протягом години. Згідно гідролітичній класифікації існує п'ять класів скла:

I клас – скло, яке не розчиняється водою (кварцове скло);

II клас – стійке скло (хіміко-лабораторне скло і окремі види тарного скла);

III клас – тверде апаратне скло (більшість тарного скла та промислове скло);

IV клас – м'яке апаратне скло;

V клас – нестійке скло (легко розчиняється у воді).

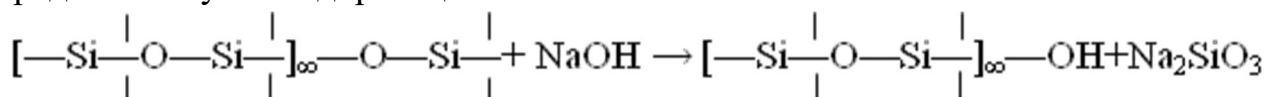
Клас водостійкості скла при 98 °С встановлюють за ГОСТ 10134.1-82 відповідно до таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Класи водостійкості скла

Витрата 0,01 н розчину соляної кислоти при титруванні, см ³ /г	Клас водостійкості
до 0,10 включно	1/98
від 0,10 до 0,20	2/98
від 0,20 до 0,85	3/98
від 0,85 до 2,00	4/98
від 2,00 до 3,50	5/98

Склад скла має великий вплив на хімічну стійкість. У серії силікатних стекол високою хімічною стійкістю до дії реагентів першої групи мають кварцове скло, боросилікатні, алюмосилікатні скла. Істотно зростає хімічна стійкість стекол при введенні до складу оксидів титану, цирконію, ніобію, танталу.

Реагенти другої групи руйнують безпосередньо кремнекисневий каркас скла. В результаті повністю видаляються поверхневі шари, причому швидкість травлення залишається постійною, а глибина травлення виявляється пропорційною часу дії розчину. Руйнування поверхневого шару можна представити у вигляді реакції:

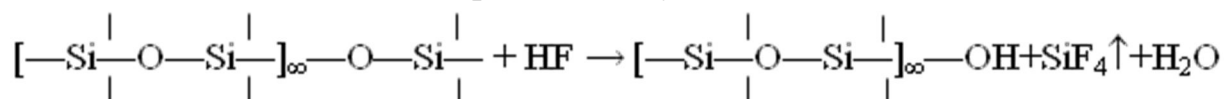


В результаті впливу розчинів лугів на силікатне скло утворюються стабільні аніони типу SiO₂, SiO₃, Si₂O₇ і відповідні легкорозчинні силікати лужних металів. За силою впливу гідроксиди лужних металів при однаковій нормальності розчинів розташовуються в ряд NaOH→KOH→LiOH, в якому найбільш сильною дією володіє NaOH. Розчини карбонатів натрію і калію чинять сильніший руйнівну дію на скло, ніж розчини їдких лугів рівній нормальності. Гідроксиди лужноземельних металів діють подібно гідроксиди лужних металів. Сила впливу реагентів зменшується в ряді Ba(OH)₂→Sr(OH)₂→Ca(OH)₂. Стійкість стекол до дії лугів характеризують по втраті маси на 100 см² поверхні зразка в результаті кип'ятіння в двонормальному розчині NaOH або в суміші 0,5 нормального розчину NaOH і 0,5 нормального розчину Na₂CO₃.

Класифікація стекол по лугостійкості допускає такі рівні втрат для перших трьох класів за методикою Міжнародної комісії DIN 12122 (в мг маси на 100 см² поверхні зразка): 1-й клас – від 0 до 75; 2-й клас – від 75 до 150; 3-й клас – від 150 і більше.

Лугостійкість стекол мало залежить від складу. При кип'ятінні кварцового скла в розчинах лугів його поверхню значно руйнується. Однак в серії силікатних стекол кварцове скло виявляється більш стійким в порівнянні з багатокомпонентними стеклами. Руйнування стекол розчинами фосфатів супроводжується утворенням розчинних гідросилікофосфатів. За інтенсивністю руйнування силікатних стекол розчини фосфатів значно перевершують розчини лугів.

При дії плавикової кислоти підбурювання поверхневого шару супроводжується утворенням фтористих з'єднань кремнію. Процес отруєння плавиковою кислотою можна представити у вигляді:



Хімічна стійкість силікатних стекол до реагентів другої групи по порядку величини приблизно в 100 разів нижче, ніж до реагентів першої групи. Максимальна втрата маси за гідролітичною класифікацією в розчинах реагентів першої групи становить близько 1,5 мг на 100 см² поверхні скла, в той час як у випадку реагентів другої групи – до 150 мг на 100 см². Після дії реагентів другої групи поверхню скла стає матовою, погіршується прозорість.

Оптичні властивості стекол

Висока прозорість оксидних стекол до випромінювання оптичного діапазону зробила їх незамінними матеріалами для скління будівель і різних видів транспорту; виготовлення дзеркал і оптичних приладів, включаючи лазерні; колб і ламп різного асортименту і призначення; освітлювальної апаратури; телевізійної техніки та ін.

Під оптичними властивостями скла мають на увазі його прозорість, світлопоглинання, відображення і заломлення світла.

При падінні пучка світла на поверхню прозорого тіла частина світла відбивається, а частина проходить через нього, заломлюючись. Але якщо скласти світло, відбите і переломлені, то не вийде кількості світла, яке падає на скло, – невелика частина світла поглинається склом. Поглинання світла обумовлено присутністю в склі з'єднань-барвників, що викликають виборче поглинання, тобто поглинання променів тільки з певною довжиною хвилі. Так,

через наявність в склі, в тому числі і віконному, сполук заліза воно має зеленуватий відтінок.

Світлопоглинання знижує загальну прозорість скла (прозорість віконного скла становить приблизно 88 %), тому для отримання стекол з високим ступенем прозорості необхідно звести до мінімуму вміст небажаних домішок в сировинних матеріалах.

Оптичні властивості характеризують закономірності поширення світла в речовині в залежності від його молекулярної будови. Велика частина стекол пропускає світло і інші види променевої енергії. До оптичних властивостей відносяться відображення, поглинання, розсіювання, заломлення і розкладання світла. Скло не має собі рівних серед відомих твердих матеріалів за величиною показників, що характеризують оптичні властивості.

Віддзеркалення світла – повернення світлової хвилі при її падінні на поверхню розділу двох середовищ з різними показниками заломлення в першу середу. Коефіцієнт відображення прямо пропорційний куту падіння на скло. Наприклад, для світлового пучка, перпендикулярного поверхні віконного скла, коефіцієнт відбиття дорівнює 0,04 (4 %).

Поглинання світла – зменшення інтенсивності світла, що проходить через середовище внаслідок взаємодії його з частинками середовища. Найчастіше поглинання світла обумовлено наявністю в склі барвників, що викликають виборче поглинання променів певної хвилі. Завдяки цьому скло виглядає пофарбованим. Тому, щоб скло було прозорим, в сировинних матеріалах не повинно бути домішок, які викликають поглинання світла. Найбільш прозорі оптичні скла пропускають в розрахунку на 1 см товщини близько 91 % падаючого світла, а віконне скло - приблизно 88 %.

Розсіювання світла залежить від стану поверхні і однорідності скла і характеризується відхиленням поширюється в середовищі світлового пучка у всіляких напрямках. З світлорозсіюючого скла виготовляють світлотехнічні вироби (абажури, плафони, ковпачки).

Заломлення світла – це зміна напрямку поширення променя світла при проходженні через кордон розділу двох прозорих середовищ. Показник заломлення віконного скла 1,52, кришталевого скла 1,65, тобто пропорційний щільності скла.

Розкладання світла в спектр (дисперсія) відбувається внаслідок різного заломлення пучка світла, що проходить через скляну призму. При цьому білий пучок світла розкладається на складові його кольорові промені різної довжини хвилі: червоний, оранжевий, жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий. Дисперсія залежить від хімічного складу скла і дозволяє судити про його однорідності.

2 СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА ПРИГОТУВАННЯ СКЛЯНОЇ ШИХТИ

Сировинні матеріали для виробництва скла умовно діляться на:

- основні (склоутворюючі), за допомогою яких до складу скла вводять кислотні (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3), лужні (Na_2O , K_2O , Li_2O) і лужноземельні (CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO) оксиди;
- допоміжні (освітлювачі, знебарвлювачі, барвники, глушники, прискорювачі, окиснювачі, відновники), що застосовуються для додання склу необхідних якостей і властивостей.

Для того щоб при виготовленні скла оптимально провести процес скловаріння, необхідно зробити правильний вибір сировини щодо його хімічного і гранулометричного складів. Через помилки в складі шихти можуть виникнути вади скла.

Хімічний склад сировинних матеріалів повинен бути постійним. У складі скла допускається тільки незначна кількість добавок і забруднень.

Гранулометричний склад сировинних матеріалів повинен бути теж строго визначеним. Більш дрібні розміри зерен, тобто дрібнозерниста сировина, дозволяють поліпшити гомогенізацію шихти і скоротити процес плавлення, бо через збільшення питомої поверхні реакції протікають швидше. З іншого боку, тонкоподрібнена сировина веде до збільшення втрат внаслідок цвітіння, і газу, абсорбовані на поверхні, в процесі варіння легко утворюють пухирці в скломасі. Навпаки, зерна занадто великого діаметра ускладнюють швидкість реакцій в розплаві. Тому розмір зерен сировини, використовуюваного для виробництва скла, повинен бути в межах 0,05–0,5 мм. Важливо також, щоб використовувані види сировини мали однакові розміри зерен, адже при виготовленні шихти може початися розшарування.

Вищезгадані вимоги, що пред'являються до скляному сировини, можуть бути легко здійснені при використанні синтетичних сировинних матеріалів. Їх застосування дуже дороге і використовується тому для високоякісних спеціальних стекол. При виготовленні інших видів скла з економічних причин перевага віддається природної і малозбагаченої сировині.

2.1 Основні сировинні матеріали

Кремнеземиста сировина

Кремнезем (SiO_2) є головною складовою частиною промислових стекол. Близько 95 % всіх вироблених промисловістю скловиробів отримують на

основі силікатних стекел, концентрація кремнезему в яких становить 55–75 % і більше.

Для введення до складу скла SiO_2 використовують різні природні види кремнезему: кристалічний кварц – гірський кришталь, жильний кварц, кварцові піски, пісковики, кварцити; халцедон, агат, кремінь; аморфний – опал, трепел, діатоміт, опоки.

Якість пісків для скловаріння оцінюють по їх хімічному і гранулометричному складам. Головна вимога до пісків – максимальний вміст діоксиду кремнію і мінімальний вміст фарбувальних домішок.

Для скловаріння застосовують так звані скляні піски, що містять не менше 95 % кремнезему і строго регламентований кількість фарбувальних домішок. Вимоги до пісків, які застосовуються для виробництва скла регламентуються технічним стандартом – ДСТУ Б В.2.7-131:2007 Пісок кварцовий. Технічні умови.

Серед фарбувальних домішок найбільш поширеним є оксид заліза, в тій чи іншій концентрації міститься в складі всіх кварцових пісків.

Іони заліза в промислових стеклах містяться в двох- і трьохвалентному стані. Рівновага між цими ступенями окислення заліза може бути зрушене під впливом температури і складу скла. Підвищення температури і зниження кількості оксидів лужних металів збільшує концентрацію іонів Fe^{+2} , добавка окиснювачів (сполук миш'яку, марганцю та ін.) Підвищує відносний вміст іонів Fe^{+3} . Вплив Fe_2O_3 і FeO на забарвлення скла по-різному: Fe_2O_3 надає склу жовтувато-зелений або жовтий відтінок, FeO – синювато-зелений або синій відтінок. Інтенсивність забарвлення, яку викликає двовалентне залізо, приблизно в 15 разів сильніше, ніж забарвлення тривалентні залізом.

Крім оксидів заліза в пісках можуть бути присутніми інші фарбувальні оксиди: Cr_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Co_2O_3 , MnO_2 . При вмісті більше 0,05% ця група домішок повинна втечуть з піску.

Одночасно в скляних пісках присутні не забарвлюючі домішки: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Ці оксиди, як правило, входять до складу скла в якості основних компонентів. Тому їх зміст в піску повинно враховуватися при розрахунку складу шихти. За змістом і характером цих домішок розрізняють піски: чисто кварцові (більше 98 % SiO_2 і до 1,5% Al_2O_3), глинисті і глинисто-польовошпатові (90–98 % SiO_2 і 1,5–10 % Al_2O_3).

Залежно від характеру домішок для збагачення піску використовують такі методи: *промивка* – для збагачення безплівкову глинистих пісків; *відтирка* – для збагачення плівкових глинистих і неглинистих пісків; *флотація* – для видалення легких і важких залізовмісних мінералів; *флотооттірка* –

комбінований спосіб для вилучення з піску глинистих і пилоподібних частинок, залізовмісних зерен рудних і нерудних мінералів і для видалення плівки; *магнітна сепарація* – для збагачення безплівкових неглинистих пісків при наявності в них мінералів, що володіють магнітною сприйнятливістю.

Однорідність гранулометричного складу і розмір часток пісків дуже впливають на швидкість варіння і на кількість вад скла. Природні кварцові піски складаються із зерен з діаметром від 0,1 мм до 2 мм. За усталеною практикою найбільш придатними для скловаріння вважаються піски із середнім розміром зерен 0,15–0,4 мм. У відповідності з діючими ТУ зерен крупніше 0,5 мм має бути не більше 5 %, зерен менше 0,1 мм - не більше 8 %.

На території України розвідано 24 родовища скляних пісків (у Харківській, Донецькій, Чернігівській, Львівській та інших областях). Родовищами кращих в Україні скляних пісків є Новоселівське, Глібівське, Авдіївське, Рокитнівське і Львівське. Ці родовища забезпечують сировиною скляні заводи України, а також експортуються. Балансові запаси скляних пісків в Україні становлять понад 120 млн т.

Карбонатна сировина

Карбонатна сировина використовується для введення до складу скла оксидів натрію, калію, літію. Карбонатна сировина в основному складається з мінералів класу карбонатів – кальциту, доломіту, магнезиту.

Скляна промисловість використовує доломіт, вапняк і крейда (табл. 2.1). Основна вимога до карбонатного сировини полягає в постійності його складу і відсутності забруднень, які викликають зниження прозорості виробів зі скла.

Проблема якості доломіту для виробництва скла ускладнюється тим, що цей вид сировини не піддається збагаченню економічно доцільними способами. Вміщені в сировину тонкодисперсні домішки рівномірно розподілені за обсягом породи і лише в рідкісних випадках концентруються в певних класах крупності, що робить можливим їх збагачення шляхом класифікації. Однак для більшої частини родовищ ефект, який досягається в результаті збагачення доломіту, не виправдовує витрат, тому скляна промисловість змушена орієнтуватися на природне сировину високої якості.

Вимоги по мінералогічному складу до доломіту і іншому карбонатного сировини залишаються тими ж, що і до піску, в тому числі відсутність тугоплавких мінералів, що потрапили в сировину при його транспортуванні. Карбонатна сировина постачається на заводи у вигляді великих шматків, так як на сучасних кар'єрах дроблення і помел не виробляють.

Таблиця 2.1 – Характеристика вітчизняних доломіту і вапняків, використовуваних в скляної промисловості

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %		Вміст не розчин., мас. %	Fe ₂ O ₃	Вологість, мас. %
	CaO + MgO	MgO			
Доломіт	48,5–52,5	54–55,8	не > 2,0	0,05–0,4	не > 1,0
Вапняк	18–21,5	–	0,8–2,2	0,08–0,28	1

Глиноземвісна сировина

Глиноземвісна сировина застосовується для введення до складу скла оксиду алюмінію. У скляну шихту для промислових стекол Al₂O₃ вводиться за допомогою польового шпату, польовошпатових концентратів, нефеліна і каоліна, пегматита (табл. 2.2). Для варіння скла, що володіють підвищеною теплопрозорістю, використовують технічний глинозем і гідрат оксиду алюмінію. Широке використання польового шпату і пегматита обумовлено тим, що ці мінерали містять в своєму складі не тільки Al₂O₃, а й оксиди натрію і калію, що призводить до зниження температури варіння шихти в порівнянні з шихти на основі технічного глинозему. Крім того, використання луговмісних польових шпатів і пегматитів дозволяє економити дефіцитну соду.

Таблиця 2.2 – Характеристика глиноземвісної скляної сировини

Сировинний матеріал	Вміст оксидів, мас. %				
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O
Польові шпани	16–20	16–20	11–12	–	–
Кварц-польовошпатові сировина	11,5–14	0,2	7–9	–	–
Нефелін	21,2–22,2	0,3	–	5–6	7–8

Луговмісна сировина

Луговмісна сировина застосовується для введення до складу скла оксидів лужних металів – натрію, калію, літію.

Основними джерелами оксиду натрію є кальцинована сода (Na₂CO₃), сульфат натрію (Na₂SO₄), польовошпатові матеріали, а також содо-поташна суміш (Na₂CO₃·K₂CO₃·H₂O) (табл. 2.3).

У світовій практиці скловаріння застосовують синтетичну соду двох видів: легку з насипною щільністю менше 1 т/м³ (0,5–0,7) з розмірами зерен від 0 мм до 0,3 мм і важку з насипною щільністю понад 1 т/м³ з розмірами зерен від 0,1 мм до 2,0 мм.

За вмістом в скляній шихті сода зазвичай займає друге місце після кварцового піску. У зв'язку з цим в скловарінні висувуються жорсткі вимоги до гранулометричному і хімічному складом соди.

Для запобігання запилення при транспортуванні і завантаженні в піч сода не повинна містити дрібнодисперсних частинок розміром менше 0,1 мм. Переваги гранульованої соди в порівнянні з легкої полягають у тому, що розмір її частинок наближається до розміру зерен піску і, таким чином, запобігає злежуванню шихти після змішування компонентів.

Іншим важливим видом лужного сировини для виробництва скла є сульфат натрію. Він вводиться до складу скла не тільки як джерело оксиду натрію, але і як джерело оксиду сірки, який необхідний для підвищення швидкості освітлення скломаси. У зв'язку з високою агресивністю сульфату натрію по відношенню до вогнетривими і необхідністю одночасного введення відновника в складі скла він міститься в невеликій кількості.

У скловарінні застосовують природний і синтетичний сульфат натрію. Джерелом природного сульфату натрію служать мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тенардіт Na_2SO_4 і астраханіт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 2.3 – Сировинні матеріали для введення до складу скла лужних оксидів

Сировинний матеріал	Вміст основної речовини та домішків, мас. %				
	K_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	Fe_2O_3	нерозчин. залишок
Сода кальцинована	99–99,2	0,5–0,8	до 0,05	не > 0,003	0,04
Сода гранульована	99–99,2	0,5	до 0,05	не > 0,005	0,05–0,08
Сода з нефелінової сировини	87–96,5	K_2CO_3 2,0–6,5	1,5–6,5	0,005–0,02	0,1–0,2
Сульфат натрію	–	0,6	98,5 99,6	0,005–0,01	0,05–10,0
Поташ	K_2CO_3 92,5–98	1,0–2,0	K_2SO_4 0,4–0,9	0,002–0,005	0,1–0,8
Содо-поташна суміш	K_2CO_3 , Na_2CO_3 не < 93,5	–	0,5–3,2	не > 0,02	0,2

У скло оксид калію вводять головним чином з поташом K_2CO_3 і селітрою KNO_3 . Крім того, оксид калію міститься в содо-поташній суміші і

польовошпатових матеріалах. Поташ дорожче, ніж сода, але він покращує колір скла. Тому його використовують переважно при виготовленні посуду, кришталю, кольорових оптичних і спеціальних технічних стекл.

2.2 Допоміжні сировинні матеріали

У складі скляної шихти кількість допоміжних сировинних матеріалів по відношенню до маси шихти невелика. Фарбування, глушіння і знебарвлення мають велике значення у виробництві художнього скла, кольорового прокату, сортового посуду і скляної тари. Глушіння і знебарвлення скла можна вважати різновидами фарбування.

Всі ці процеси здійснюються у скловарінні шляхом введення в скляну шихту барвників, глушників, знебарвлювачі.

До допоміжних матеріалів відносяться також відновники і окиснювачі. Нерідко один допоміжний компонент, введений в шихту, одночасно виконує функції барвника, глушника і освітлювача.

Барвники

Барвники вводять в шихту для забарвлення скла. Рівномірно розчиняючись в скломасі, вони забарвлюють її в необхідний колір. Практикується фарбування звареної скломаси, в цьому випадку барвник вводять в неї за допомогою спеціальних прийомів або пристроїв в скловарної печі.

За механізмом забарвлення розрізняють барвники *молекулярні, іонні і колоїдні*. Види барвників називаються відповідно до механізму їх розчинення в скломасі.

До *молекулярних* барвників відносяться оксиди і селеніди важких металів – хрому, марганцю, нікелю, кобальту, заліза та ін. При варінні скла основна частина цих барвників вступає в реакцію з іншими компонентами скла, утворюючи забарвлені складні мікрокристали силікатів, боратів і сульфоселенідів, які рівномірно розчиняючись в скломасі, забезпечують його гомогенне забарвлення.

До *іонних* барвників відносяться перехідні і рідкоземельні елементи, які знаходяться в склі в одній або декількох ступенях окислення. Сучасне уявлення про іонне забарвлення полягає в тому, що вільний іон розглядається в оточенні поля лігандів (забарвлюючого комплексу).

Колоїдні барвники знаходяться в готовому склі в колоїдно-дісперсному стані, яке виникає при хімічних реакціях відновлення іонів-барвників до атомів

і подальшої агрегації атомів до колоїдів. При варінні скла в більшості випадків виходить безбарвне скло з розміром колоїдних частинок менше 5 мкм.

При колоїдному способі забарвлення головним фактором є вторинна теплова обробка, так звана наводка, при якій відбувається зростання колоїдних частинок і забарвлення скла. Від неї залежать розмір і кількість які виникають колоїдних частинок, які в значній мірі визначають інтенсивність, рівномірність і колір одержуваного скла.

Глушники

Глушники вводять до складу шихти для додання склу властивостей розсіювання світла або непрозорості, що можна визначити як різновид колоїдного забарвлення. Глушіння викликається частинками невеликого розміру заглушають речовин, що виділяються з розплаву скломаси при її охолодженні або додатковій тепловій обробці через обмежену розчинність або майже повної нерозчинності деяких речовин в склі.

Для глушіння скла найчастіше застосовується фториста і фосфорна сировина: кріоліт – $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, фтористий кальцій – CaF_2 , кремнефтористий натрій – Na_2SiF_6 , фосфорнокислий кальцій $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Залежно від способу утворення та природи знепрозорюючої фази, глушіння скла можна розділити на наступні групи: кристалічні, краплинні і газові. Найбільш поширеними є скла з кристалічним глушінням. Як правило, для хорошого глушіння скла фтористі з'єднання вводять в шихту з розрахунку вмісту глушника в склі 3–7 %, а фосфорні сполуки з розрахунку 2–3 % в залежності від складу скла. Оксиди цирконію, олова, алюмінію, солі цинку, олова та інших з'єднань вводять в скло з розрахунку 1–4 мас. %.

Освітлювачі

Освітлювачі – це речовини, що вводяться в шихту для полегшення звільнення скломаси від газових включень (бульбашок і мошки), тобто для поліпшення процесу освітлення. Освітлювачі дають можливість знизити температуру варіння скломаси, що забезпечує економію палива і вогнетривів, подовжує кампанію скловарних печей.

Як освітлювачі застосовують оксиди або солі металів і інших з'єднань, що розкладаються з виділенням великих бульбашок кисню, сірчаного та азотного ангідриду. Найбільш поширеними освітлювачами є сульфат натрію, діоксид миш'яку, натрієва і калієва селітра, амонійні солі – сірчанокислий, азотнокислий, хлористий амоній; хлористий натрій, оксид церію. Вміст освітлювачів в скляній шихті невеликий: від 0,1 мас. % до 1,5–2 мас. % в залежності від складу і умов його варіння.

Знебарвлювачі

Знебарвлювачі застосовуються з метою забезпечення світлопрозорості скла. Існує два способи знебарвлення – хімічний та фізичний.

Хімічним способом оксид заліза Fe(II) перетворюється на оксид заліза Fe(III). З цією метою застосовують триоксид миш'яку As₂O₃, калієву та натрієву селітру KNO₃ і NaNO₃, сульфат натрію Na₂SO₄, хлористий натрій NaCl. Кращим окиснювачем є As₂O₃. Однак його застосування ускладнене тим, що він отруйний в будь-яких з'єднаннях, в тому числі і парах.

Фізичний спосіб знебарвлення полягає в добавці речовин, що забарвлюють скломасу в колір, додатковий до зеленого, причому загальна прозорість скла при цьому знижується. Як фізичні знебарвлювачі і застосовують діоксид марганцю MnO₂, металевий селен Se, оксид нікелю NiO, оксид кобальту Co₂O₃ і рідкоземельні сполуки церію, германію, титану, цирконію, торію, неодиму та інші.

Хімічні знебарвлювачі вводять в шихту в залежності від складу скла з розрахунку їх змісту в склі від 0,0005 мас. % до 3 мас. %, Фізичні знебарвлювачі – в залежності від необхідного кольору скла.

Прискорювачі

Прискорювачі – матеріали, що прискорюють процес скловаріння. Для інтенсифікації варіння скла використовують фтористі з'єднання, амонійні солі, хлористий натрій, оксид бору, барію, нітриту. Фториди підвищують гомогенність і сприяють освітленню скла, прискорюють варіння на 15–16 %. Їх вводять в кількості 0,5–1 % понад 100%. Амонійні солі за умови введення в кількості 3 % понад прискорюють варіння на 10–15 %. Оксид бору в кількості 1,5 % понад 100% прискорює варіння так само, як фториди. Особливо ефективно інтенсифікується варіння скла при одночасному введенні фтору і бору. Оксид барію в кількості 0,25–0,5 % замість оксиду кальцію прискорює варіння на 10–15 %.

Окиснювачі та відновники

Окиснювачі використовують для створення окисних умов варіння, які необхідні при варінні деяких кольорових стекол. Як окиснювачі застосовують нітрати, миш'як, перекис марганцю та інші речовини, які розкладаються з виділенням кисню в процесі варіння скла.

Натрієва селітра NaNO₃ при 400 °C починає виділяти кисень, а при 725 °C повністю розкладається з виділенням окису натрію, азоту і кисню. Калієва селітра розкладається при більш високій температурі, ніж натрієва (925 °C), і

надає тому більш сильну окисну дію. Калієва селітра ще більш гігроскопічна, ніж NaNO_3 . Двоокис церію CeO_2 при високій температурі розкладається з виділенням окису церію і кисню. Найсильніший окиснювач і прекрасний знебарвлювач.

Відновники. Крім вуглецевих відновників (деревна тирса, вугілля, кокс, торф'яної напівкокс), застосовують винно-кам'яну сіль і з'єднання олова.

Винно-кам'яна сіль $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в чистому вигляді являє собою кристалічний білий порошок. У скловарінні застосовують дешевший неочищений винний камінь бурого кольору. Використовується як відновник при варінні мідного рубіна.

З сполук олова в якості відновників застосовують SnO – порошок білого кольору; олов'яну сіль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гігроскопічні кристали білого кольору, і олов'яну тирсу Sn .

2.3 Підготовка сировини та приготування шихти

Процеси підготовки сировинних матеріалів

Основна обробка скляної сировини, яка виконується на скляних заводах, включає:

- помел і дроблення тих матеріалів, які надходять на завод у вигляді шматків (доломіт, вапняк, вугілля);
- сушку тих матеріалів, які надходять на завод вологими (пісок, доломіт, вапняк);
- просіювання всіх вступників на завод матеріалів через сітки певного розміру.

Процеси підготовки, які стосуються основних сировинних матеріалів наведені в таблиці 2.4.

Сушіння. На скляних заводах зазвичай сушать пісок, матеріали вапняної групи (крейда, вапняк, доломіт), сульфат натрію. Температура сушіння піску 700–800 °С. Температура сушіння крейди, вапняку і доломіту не повинна перевищувати 400 °С, тому що при більш високих температурах починається дисоціація цих матеріалів.

Найбільш поширеним агрегатом, використовуваним на скляних заводах для сушіння сировинних матеріалів, є прямоочний сушильний барабан, який представляє собою металевий циліндричний барабан встановлений з ухилом в 3–4 ° до розвантажувального кінця і забезпечений всередині системою полиць, що сприяють кращому зіткненню матеріалу з газами (рис. 2.1).

Просіювання. Всі сировинні матеріали скляного виробництва просівають. Для цього застосовують сита-бурати (рис. 2.2), плоскі хитні грохоти (сита-пропасниці) і вібраційні сита. В якості робочого органу сит використовуються дротові сітки.

Таблиця 2.4 – Обробка сировини та обладнання, на скляних заводах

Матеріали				
Пісок	Доломіт, вапняк, мел, польовий шпат	Сода, поташ, пегматит	Сульфат натрію	Склобій
Сушіння Сушильний барабан; температура сушіння 700–800 °С; на виході з барабану 85–90 °С; Просіювання Вібраційні грохоти: сита Подавання на зберігання Ковшовий елеватор	Подрібнення Щоківі дробарки Сушіння Сушильний барабан; температура не більш 400 °С Помел Молоткова дробарка Просіювання Сита-бурати Подавання на зберігання Ковшовий елеватор	Просіювання Сита-бурат: Транспортування пневмотранспорт; вакуум-транспорт	Подрібнення Валкова дробарка Сушіння Сушильний барабан: температура 650–700 °С Помел Молоткова дробарка Просіювання Грохоти Подача на зберігання Вакуум-транспорт	Видалення сторонніх домішок Стрічковий транспортер Магнітна сепарація Мийка склобою: обертовий перфорований барабан, вібросита Помел Дробарки: розмір шматків 10–20 мм

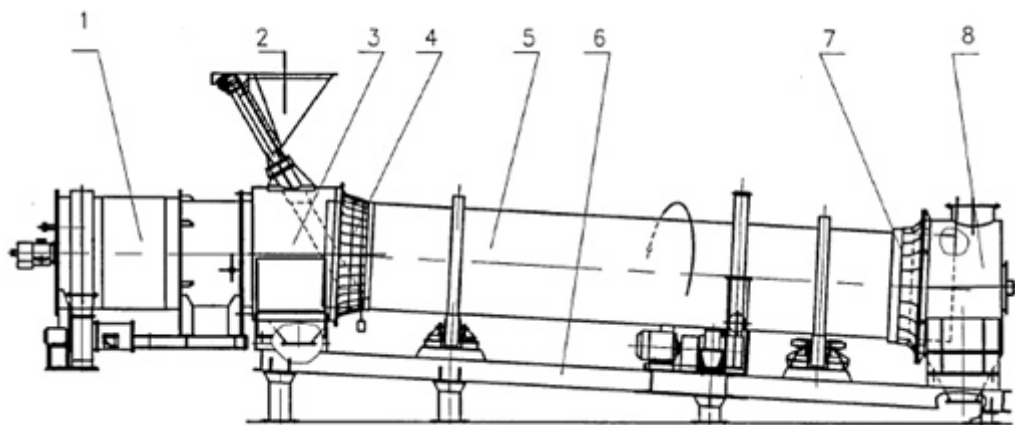


Рисунок 2.1 – Сушильний агрегат барабанного типу:

- 1 – теплогенератор; 2 – живильник; 3 – камера завантажувальна;
- 4 – ущільнювач «гарячого» кінця барабану; 5 – сушильний барабан;
- 6 – рама агрегату; 7 – ущільнювач «холодного» кінця барабану

Скляна шихта – це однорідна зволожена суміш сировинних матеріалів, складена за рецептом відповідно до заданого складу скла і на основі хімічного складу сировинних матеріалів.

До властивостей шихти ставляться такі вимоги:

- шихта повинна бути однорідна за хімічним і гранулометричним складом;
- вологість шихти задають в межах 3,5 - 4,5%;
- температура шихти повинна бути не менше 36 градусів;
- не допускається, щоб шихта злежувалася, комкувалася, розшаровувалася.

В даний час на скляних заводах шихти готують в механізованих складових цехах, в яких передбачається повний цикл операцій з підготовки та усереднення сировини.

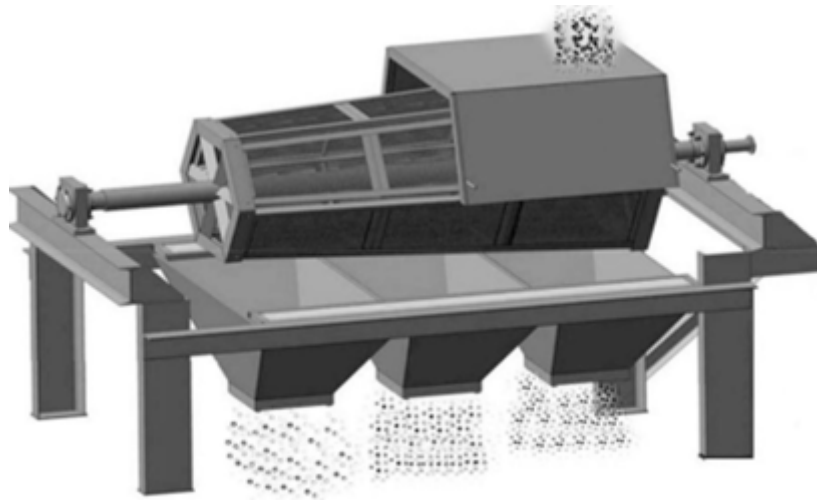


Рисунок 2.2 – Сито-бурат

Приготування шихти

Сучасний цех включає склад сировини з приймальним павільйоном, дозувально-змішувальне відділення (рис. 2.3). Остання складається з витратних бункерів сировини, автоматичних ваг, змішувачів, транспортувальних пристроїв, бункерів зберігання шихти.

Запас шихти в великих складових цехах забезпечує роботу заводу протягом 12 годин. Це дозволяє організувати двозмінну роботу цеху.

Процес дозування в сучасних механізованих складових цехах здійснюється за трьома основними технологічними схемами:

- лінійне розташування дозаторів під витратними бункерами сировини з подачею схилів на горизонтальний збірний транспортер;

- лінійне розташування витратних бункерів і проведення процесу дозування в ваги – візок;
- баштове розташування витратних бункерів сировини і проведення процесу дозування всіх компонентів шихти за допомогою одних ваг.

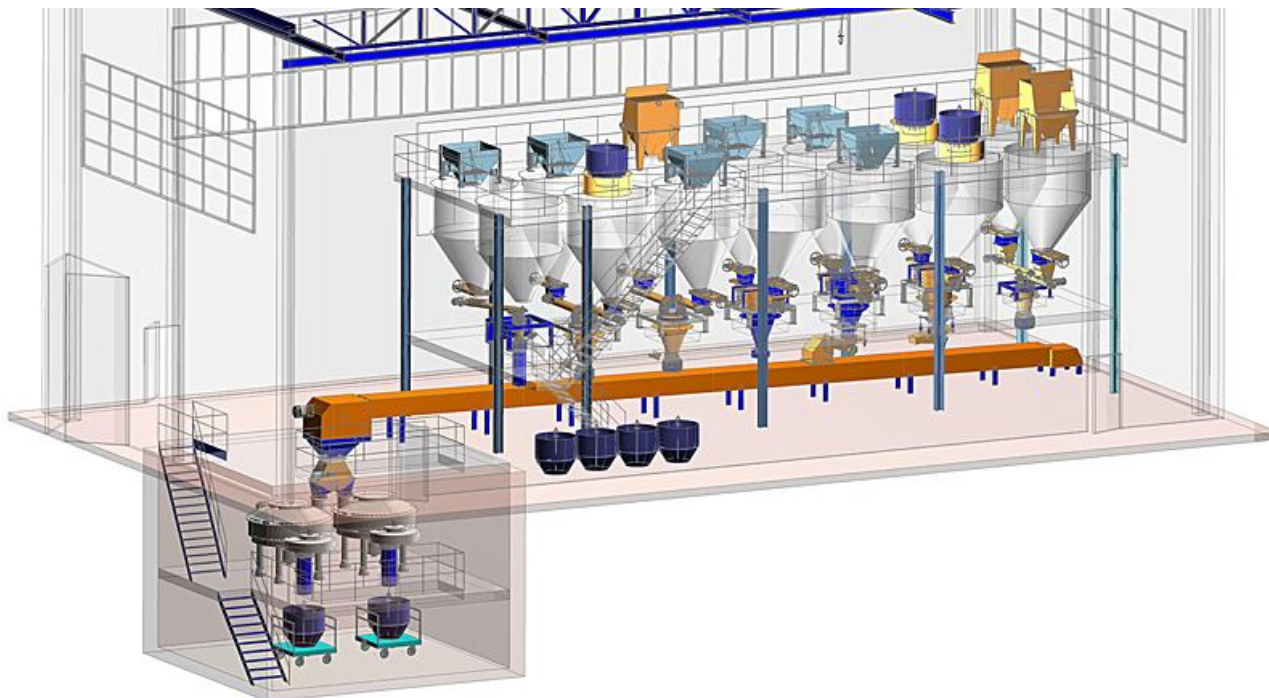


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд дозувально-змішувальної лінії приготування шихти

Число видаткових бункерів сировини в складеному цеху має дорівнювати числу використовуваних сировинних матеріалів. Часто, з огляду на граничні можливості дозаторів, пісок і сода дозуються відразу за допомогою двох ваг. Крім того, в лінію встановлюють кілька резервних ваг над резервними витратними бункерами.

Дрібні добавки іноді розміщують в бункерах невеликого обсягу над ваговій лінією і роблять схил на невеликих вагах. Іноді їх зважують поза лінією на звичайних торгових вагах. В цьому випадку добавки зберігають в скринях поблизу ваговій лінії.

Відважені відповідно до заданого складом компоненти шихти стрічковим транспортером подаються в змішувач, розташований під ваговій лінією.

Для перемішування відважені компонентів шихти застосовують:

- змішувачі тарільчастого типу, з рухомою чашею;
- барабанні або конусні змішувачі грушоподібної форми, з горизонтальною або похилою віссю обертання;

- безперервно діючі шнекові змішувачі;
- пневматичні змішувачі.

Найбільшого поширення в скляної промисловості отримали тарілчасті змішувачі. У тарілчастих змішувачах (рис. 2.4) перемішування матеріалів відбувається в обсязі чаші за рахунок кругового обертання підгортають і змішувальних лопатей з одночасним самостійним обертанням їх щодо внутрішньої поверхні кільцевої чаші.

У зв'язку з труднощами рівномірного розподілу малих добавок в основному об'ємі шихти іноді їх попередньо змішують окремо, а потім вводять в основний схил. Найчастіше цю операцію роблять з комбінацією барвників, а також з сульфатно-вугільної сумішшю.



Рисунок 2.4 – Загальний вигляд таріль частого змішувача шихти

Зволоження шихти проводиться на стадії її змішування шляхом об'ємного дозування води і подачі її в змішувач за допомогою розпилюючих пристроїв. Найбільш доцільно встановлювати в змішувачі форсунки. Більш прогресивним є дозування води для зволоження шихти за допомогою відцентрових насосів, включення і відключення яких проводиться автоматично. Точність дозування – 0,5 %. Вологість шихти задають в межах 3,5–4,5 %. Нижня межа обумовлений підвищеним розшаруванням сухої шихти при її транспортуванні і завантаженні в піч, а верхній є оптимальним як для швидкості варіння шихти, так і з точки зору утримання вологи в сипучому матеріалі. При більшій вологості шихти потрібна додаткова енергія на її випаровування, і швидкість варіння шихти знижується. Суха шихта володіє великою схильністю до розшарування.

Загальна тривалість циклу приготування шихти становить 3–12 хв. Переміщених шихта вивантажується з змішувача в приймальний бункер, звідки за допомогою елеватора подається в бункер зберігання шихти.

Контроль якості скляної шихти

Основним показником якості скляної шихти є її хімічна однорідність – відповідність заданому складу шихти в усіх мікрооб'ємах одного схилу.

Однорідність шихти залежить від гранулометрії сировинних компонентів, від сталості їх хімічного складу, від точності дозування і умов змішування компонентів шихти. При використанні неоднорідної шихти в першу чергу проварюються ті її ділянки, які збагачені легкоплавкими компонентами (сода, сульфат натрію, селітра), і тільки потім ті ділянки, збагачені тугоплавкими компонентами (пісок, гліноземвмісні матеріали). Оскільки при збагаченні скломаси кремнеземом її щільність знижується, то ці ділянки розплаву виявляються в скловарної печі поблизу поверхні скломаси, що ускладнює усереднення скломаси.

Існує два варіанти контролю якості шихти - поточний і періодичний.

Точність контролю хімічного складу скляної шихти становить 0,2–0,3 %. Скорочення обсягу проби виробляють шляхом її послідовного квартування.

Відповідність шихти заданому рецепту характеризується величиною відхилення від заданого її складу. Ступінь однорідності шихти оцінюють за відхиленнями складу проб, узятих з окремих точок змішувача (не менше 10), від середнього складу шихти в повному обсязі.

Допустимі відхилення окремих компонентів шихти від заданого не повинні перевищувати ± 1 %. При великих відхиленнях шихту вважають шлюбом. Використання такої шихти в скловарінні не допускається. Зазвичай відхилення становлять $\pm(0,2-0,8)$ %.

3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ СКЛОВАРІННЯ ТА ФОРМУВАННЯ СКЛОВИРОБІВ

3.1 Стадії склоутворення

Шихта, внесена в скловарну піч, нагріту до температури варіння скла, проходить ряд різноманітних і складних перетворень. На початку нагрівання, ще до настання хімічних реакцій, в ній протікають деякі фізичні процеси: випаровування вологи, поліморфні перетворення, термічне розкладання компонентів. Потім, ще при порівняно низьких температурах (<400 °C), між матеріалами шихти починаються хімічні реакції, що супроводжуються утворенням силікатів. З часом, як шихта нагрівається, в ній з'являється розплав різних евтектик і солей. Силікати, які утворилися і залишки компонентів, що не прореагували цементуються в щільний монолітний спік. Ця перша стадія варіння скла – силікатоутворення.

При подальшому підвищенні температури силікати, що містяться в спіку розплавляються і розчиняються одні в інших. Утворюється пінистий і непрозорий розплав пронизаний бульбашками газів, що виділяються при реакціях, і частинками матеріалів шихти. З плином часу і в міру нагрівання тверді залишки шихти поступово розчиняються в розплаві, піна зникає і утворюється прозора скломаса. На цьому склоутворення (друга стадія скловаріння) закінчено. Однак отримана скломаса ще не придатна для вироблення. Вона містить бульбашки газів різних розмірів і неоднорідна за своїм хімічним складом, тобто складається ніби з безлічі різних скломас, недостатньо змішаних між собою. Тому її необхідно до вироблення звільнити від газових бульбашок – освітлити (третья стадія), і зробити хімічно однорідної – гомогенізувати (четверта стадія). Нарешті скломасу потрібно остудити (п'ята стадія) до такої в'язкості, при якій з неї можна виробити вироби.

Таким чином, варіння скла ділиться на п'ять основних етапів: *силікатоутворення, склоутворення, освітлення, гомогенізацію і студку*. Цей поділ значною мірою є умовним, так як практично в печах завжди одночасно протікають кілька етапів.

Класифікація основних фізико-хімічних процесів, що відбуваються при нагріванні скляних шихт, наведена в таблиці 3.1, а характеристика основних стадій процесу скловаріння в цілому – в таблиці 3.2.

Всі стадії процесу скловаріння тісно пов'язані між собою, і на практиці деякі з них протікають не в суворій послідовності, а одночасно, наприклад,

процеси силікатутворення і склоутворення або процеси освітлення та гомогенізації.

Таблиця 3.1 – Класифікація фізичних, хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються при нагріванні скляної шихти

Процеси у шихті		
фізичні	хімічні	фізико-хімічні
<ul style="list-style-type: none"> – нагрівання шихти; – видалення гігроскопічної вологи; – плавлення окремих компонентів; – поліморфні перетворення; – випаровування окремих компонентів 	<ul style="list-style-type: none"> – реакції в твердому стані; – дисоціація карбонатів, сульфатів, нітратів та інших солей; – розщеплення гідратів; – видалення хімічно зв'язаної води; – реакції взаємодії і утворення силікатів 	<ul style="list-style-type: none"> – утворення евтектик; – взаємне розчинення і взаємодія компонентів в твердому і рідкому стані; – взаємодія між склом і газами пічної середовища; – взаємодія між склом і включеними в нього газами; – вплив газів середовища печі на газу в склі; – взаємодія скломаси з вогнетривами

Таблиця 3.2 – Загальна характеристика основних стадій процесу скловаріння

Стадії процесу скловаріння	Характеристика та особливості стадій процесу
1	2
Силікатутворення	Окремі складові компоненти шихти зазнають ряд фізичних і хімічних змін. У шихті закінчуються основні реакції в твердому стані, і з неї випаровується більшість газоподібних речовин. Шихта перетворюється в спечену масу, що складається з силікатів і кремнезему. Для звичайних стекол (віконного, тарного та ін.) Силікатутворення завершується при 800–900 °С.
Склоутворення	Спечена маса починає плавитися в першу чергу за рахунок плавлення легкоплавких евтектики. Одночасно з плавленням відбувається взаємне розчинення силікатів і кремнезему. Розплав стає прозорим. У ньому немає частинок шихти, що непрореагували – непровару. Однак скломаса пронизана ще більшою кількістю бульбашок і неоднорідна за хімічним складом і властивостями (багата звили). Для звичайних стекол Склоутворення завершується при 1200 °С.

Продовження табл. 3.2

1	2
Освітлення	В'язкість скломаси знижується, і з неї виділяються газоподібні включення: відбувається звільнення скломаси від видимих бульбашок – освітлення. Для звичайних стекол освітлення закінчується при температурах 1400–1500 °С і в'язкості скломаси – 100 пуаз
Гомогенізація (створення однорідності)	Витримка скломаси при високих температурах вирівнює її хімічний склад. В результаті дифузії скло звільняється від звили і стає однорідним. Показники заломлення скломаси в різних її ділянках стають однаковими. Зазвичай гомогенізація завершується при температурах нижчих, ніж освітлення.
Охолодження (студка)	Температуру скломаси знижують на 200–300 °С, підвищуючи її в'язкість до величини, необхідної для вироблення

3.2 Характеристика процесів скловаріння

Силікатоутворення

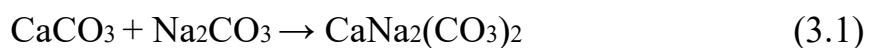
При нагріванні сировинної суміші протікають різні фізико-хімічні процеси, що супроводжують склоутворення. Наведемо їхню послідовність у порядку зростання температур:

1. Твердофазні реакції в області контакту між зернами (утворення подвійних карбонатів і силікатів з виділенням CO₂).

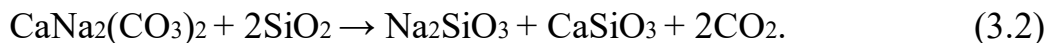
2. Утворення евтектичних і карбонатних розплавів, що покривають кварцові зерна.
Реакції розкладання карбонатів, гідратів з виділенням CO₂, H₂O.

3. Реакції в рідкій фазі карбонатних розплавів із кварцовими зернами (утворення силікатних розплавів).

Перш за все розглянемо процеси силікатоутворення в безсульфатних шихтах, до яких відносяться реакції в содовій шихті (Na₂CO₃ + CaCO₃ + SiO₂). При нагріванні звичайної скляної шихти при температурі 100–120 °С видаляється гігроскопічна вода й, починаючи вже з 500–550 °С, утворюється подвійний натрієво-кальцієвий карбонат CaNa₂(CO₃)₂ із температурою плавлення 813 °С за реакцією:



Виділення CO₂ із шихти починається при температурі ~ 600 °С. При цій же температурі утворюється подвійна сіль CaNa₂(CO₃)₂, яка починає взаємодіяти з SiO₂ з виділенням CO₂. При температурі ~ 720 °С Na₂CO₃ взаємодіє з SiO₂ з виділенням CO₂; при температурі 912 °С CaCO₃ взаємодіє з SiO₂ з виділенням CO₂. Розкладання подвійного карбонату при дії кремнезему супроводжується виділенням CO₂ по реакції:



Ця реакція протікає в температурному інтервалі 600–830 °С. При температурі 780 °С утворюється евтектичний розплав Na₂CO₃–CaNa₂(CO₃)₂, що з підвищенням температури все більш активно взаємодіє з SiO₂. По закінченні взаємодії розплаву з SiO₂ при 890–900 °С починається реакція між CaO, що знову виділяється з CaCO₃, і SiO₂. Процес взаємодії евтектичного розплаву з SiO₂ можна схематично представити в такий спосіб:

– перша фаза:



– друга фаза (евтектичний сплав):



Підсумкова реакція матиме вигляд:



При температурі понад 855 °С плавиться сода, що раніше ще не прореагувала; далі, при 912 °С дисоціює CaCO₃; при 960 °С подвійний карбонат CaNa₂(CO₃)₂, що не встиг прореагувати, дисоціює на CaO, Na₂O і CO₂. Далі при 1010 °С CaO, який раніше не прореагував, утворює з SiO₂ метасилікат кальцію:



До кінця силікатоутворення шихта буде являти собою спечену масу силікатів, пронизану газами, що не встигли виділитися з неї. У шихтах, що містять глиноземисті матеріали, при 600–900 °С утворюються лужні та лужноземельні алюмосилікати. У шихті, що містить SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃ та Na₂CO₃, в інтервалі 350–700 °С утворюється потрійна сполука Na₂O·2MgO·6SiO₂, а при 550–700 °С – також аналогічна сполука

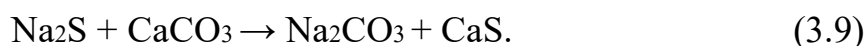
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ (девітрит). Евтектики, утворені цими сполуками та силікатами натрію, плавляться при 710–760 °С. Відповідні температури утворення розплавів наступні: в стеклах системи $\text{PbO}\text{--}\text{SiO}_2$ – близько 800 °С та у стеклах системи $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ – близько 1100 °С. Однак подальше підвищення температури необхідно, щоб у певний час досягти гарної гомогенізації та освітлення скломаси. Для сульфатних шихт характерними є наступні реакції. При наявності в шихті Na_2SO_4 пряма реакція утворення силікату між сульфатом натрію та SiO_2 , що йде за схемою:



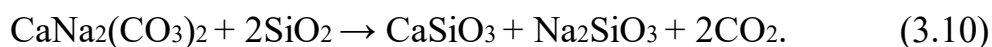
відбувається з помітною швидкістю лише при температурах понад 1200 °С. Для її прискорення до складу шихти вводять відновник (вуглець). В результаті відновлення сульфату утворюються нестійкі проміжні сполуки сірки, у тому числі сульфід натрію:



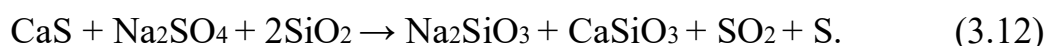
Ця реакція розпочинається при 620 °С. Сульфід натрію, що утворився, взаємодіє з вуглекислим кальцієм, з утворенням вуглекислого натрію і сульфиду кальцію:



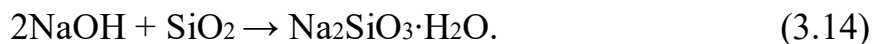
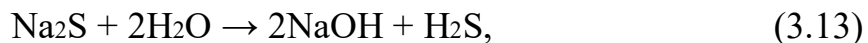
Перебіг цієї реакції відбувається енергійно в діапазоні 740–800 °С. Вуглекислий натрій, що утворився, дає подвійну сіль із вуглекислим кальцієм (як це мало місце в содовій шихті), а потім і відповідні силікати:



При температурі 865 °С сульфат натрію реагує із сульфідами натрію та кальцію та з кремнеземом з утворенням відповідних силікатів, сірчистого газу та елементарної сірки, що вигорає при високій температурі:



Ці реакції починаються при 500 °С; при 740 °С у шихті утворюється та плавиться евтектика Na₂S–Na₂SO₄, а вище 850 °С розплавляються сода та сульфат натрію. Тому, починаючи з 740 °С, реакції йдуть енергійно та закінчуються при 1100 °С. Одночасно частина сульфідів натрію взаємодіє з вологою шихти з утворенням NaOH, що активно реагує з SiO₂ з одержанням гідратованого силікату натрію:



Аналогічні реакції відбуваються у шихті також і з сульфатами кальцію та барію. Виняток становить сульфат магнію, що при нагріванні розкладається на MgO та SO₃ і не вимагає добавки відновника. Для інтенсифікації процесів силікатування застосовують цілий ряд заходів. Швидкість силікатування, як будь-якого хімічного процесу, залежить від природи та хімічної активності компонентів шихти і їхньої реакційної поверхні; найважливіший вплив на неї робить температура нагрівання шихти.

Швидкість утворення силікатів тим більше, чим вище вміст у шихті лужних і лужноземельних компонентів, причому найбільш реакційноздатні їхні гідроксиди: NaOH, KOH, Ca(OH)₂ та ін. Добавка в шихту прискорювачів варіння скла (хлоридів, фторидів, боратів, солей амонію, сульфідів та ін.) дозволяє одержати хімічно активні нестійкі проміжні сполуки та евтектики, що утворюють рідку фазу, при температурі на 80–100 °С нижче, ніж температура плавлення евтектик карбонатів і сульфатів. Силікатування прискорюється також під впливом вологи, особливо гідратної. Гігроскопічна волога сприяє кращому розподілу в шихті лужних катіонів і полегшує їх контакт із зернами піску; гідратна ж волога структурно зв'язана та грає при реакціях у шихті таку ж роль, як і плавні, сприяючи руйнуванню кремнекисневого каркасу. У шихтах зі значним вмістом Na₂SO₄ вода взаємодіє з Na₂S з утворенням NaOH.

Силікатування прискорюється зі збільшенням дисперсності матеріалів шихти, тобто з ростом їхньої реакційної поверхні. Головний засіб прискорення силікатування – інтенсифікація теплопередачі від факелу до шихти та підвищення її температури. Випаровування вологи шихти, поліморфні перетворення, термічне розкладання компонентів, плавлення евтектик і силікатів – все це вимагає витрати теплоти. При утворенні силікатів виділяється деяка кількість теплоти, але в цілому перша стадія процесу варіння –

силікатоутворення – процес ендотермічний. При зростанні температури на $100\div 150$ °C процес силікатоутворення прискорюється приблизно вдвічі.

Склоутворення

Після того як силікатоутворення закінчилося, у первинному силікатному розплаві залишаються зерна піску, який ще не увійшов до складу силікатів, що утворилися. Тому первинний розплав містить, більше лужних, лужноземельних та інших компонентів, ніж готове скло заданого хімічного складу.

Розчинення залишкового піску (склоутворення) протікає повільніше, ніж силікатоутворення, займаючи 60–70 % загального часу варіння промислових стекол.

Цей процес має подвійну природу – хімічну та фізико-хімічну. Залишкові зерна кварцу вступають із навколишнім розплавом у хімічні реакції, утворюючи силікати натрію з поступово зростаючим вмістом SiO_2 . Щоб реакції могли пройти до кінця, необхідно щоб продукти реакцій безупинно відводились від поверхні зерен, а поверхневий шар замінювався свіжим реагентом – розплавом. Однак внаслідок високої в'язкості силікатних розплавів цей обмін відбувається повільно, продукти реакції накопичуються навколо зерен та утворюють плівки, у яких вміст SiO_2 стає настільки високим, що пісок перестає розчинятися.

Головну роль у відводі продуктів реакції грає дифузія, швидкість якої залежить, крім в'язкості дифузійного середовища, від різниці концентрацій речовини, що розчиняється, в об'ємах розплаву, між якими відбувається дифузія. Із зменшенням цієї різниці дифузія, а, отже, і розчинення сповільнюються, що та відбувається при накопиченні в розплаві SiO_2 біля поверхні зерен піску.

Швидкість склоутворення, як хімічного процесу, залежить від тих же факторів, що та швидкість силікатоутворення, а саме: від складу скла та шихти, реакційної поверхні зерен у розплаві та температурних умовах процесу. Разом з тим швидкість склоутворення залежить від фізичних властивостей та особливостей зерен, що розчиняються, від властивостей розчинника – розплаву та від швидкості його обміну на контакт з речовиною, що розчиняється.

Швидкість склоутворення залежить від в'язкості та поверхневого натягу розплаву. Висока в'язкість ускладнює дифузію, а при підвищеному поверхневому натягу розплаву погіршується змочування ним зерен піску, вони флотуються на поверхню розплаву та накопичуються, утворюючи агломерати, які розчиняються дуже повільно.

Введення до складу шихти речовин, що знижують поверхневий натяг, наприклад сульфату натрію або сульфідів лужних і лужноземельних металів, прискорює розчинення кварцових зерен.

Час склоутворення тим менше, чим менше зерна піску. Для монофракційних пісків він обернено пропорційний їхній питомій поверхні. Неоднорідність пісків за зерновим складом, тобто одночасна присутність великих і пилоподібних зерен, збільшує час розчинення піску. Пилоподібні частки розчиняються першими, внаслідок чого в'язкість розплаву швидко зростає та розчинення більших зерен затримується.

На швидкість розчинення впливають також форма та чистота зерен кремнезему, а головне – будова SiO_2 – його кристалічний або аморфний стан. Кутасті зерна зі сторонніми включеннями (оксидами заліза, карбонатами та ін.) розчиняються швидше округлих, чистих зерен. Особливо велика різниця у швидкостях розчинення в кристалічного та аморфного різновидів кремнезему: аморфний SiO_2 , взаємодіючи з розчинами лугів, здатний утворювати лужні силікати вже при 180–200 °С. На швидкість розчинення кварцових зерен сильний вплив має температура розплаву. Склоутворення промислових силікатних стекол прискорюється найбільше в інтервалі температур розплаву 1550–1600 °С. У цьому інтервалі підвищення температури на кожні 10 °С збільшує швидкість розчинення SiO_2 на 10–15 %, а поза межами цього інтервалу (нижче 1550 °С та вище 1600 °С) – на 5–7 %. Внаслідок дифузійного характеру склоутворення його швидкість залежить від інтенсивності масообміну на контакті розплаву із зернами SiO_2 у такому ж ступені, як і від температури. Скломаса, що рухається, видаляє з поверхні кварцових зерен захисну кремнеземисту плівку, що дає імпульс до нової активізації їхнього розчинення. Умови інтенсивного масообміну в скломасі можуть створюватися, наприклад, при інтенсивному перемішуванні її газами або при наданні розплаву обертового руху з великою швидкістю.

Освітлення розплаву

По завершенні склоутворення скломаса перенасичена газами, що знаходяться в розчиненому стані, а також у вигляді бульбашок різних розмірів.

Головне джерело утворення газів – шихта. Шихти промислових силікатних стекол можуть виділяти в середньому до 20 % мас. газів (CO_2 , O_2 , SO_3 , NO_2), а також пари води. Більша частина газів виділяється безпосередньо в пічний простір, однак частина, у вигляді бульбашок різного розміру, залишається в самому розплаві.

Видимі газові бульбашки утворюються в скломасі ще на стадії силікатутворення в процесі реакцій, що протікають на поверхні контакту зерен

піску з первинним розплавом. Бульбашки продовжують утворюватися та на стадії розчинення зерен піску, тому що SiO_2 , який переходить в розплав силікатів, хімічно розкладає залишки солей з виділенням CO_2 і SO_3 . Нарешті, скломаса здатна хімічно зв'язувати гази та пари води з полуменевого простору скловарної печі. У результаті в одному об'ємі промислових стекол виявляється до п'яти об'ємів зв'язаних газів – парів води, вуглекислоти, сірчистого газу, кисню та азоту. Для того, щоб звільнити скломасу від бульбашок, потрібно створити такі умови, при яких вони могли б піднятися до поверхні розплаву та прорвати її. У цьому та полягає власне процес освітлення скломаси. Завданням освітлення є видалення бульбашок, що залишилися, а також зниження концентрації розчинених газів (дегазація) – імовірної причини вторинного спінювання.

Найбільше швидкість освітлення залежить від розміру бульбашок і в'язкості скломаси. В свою чергу розмір бульбашок залежить від тиску газів всередині і від факторів, що протидіють росту бульбашок – поверхневого натягу та в'язкості скломаси. Бульбашки не можуть вийти зі скломаси, коли їхні розміри малі, а в'язкість скломаси висока.

Швидкість росту або розчинення бульбашок залежить від швидкості дифузії газів у скломасі, тобто від природи газів (швидше дифундують гази, молекули яких мають менший розмір), а головне – від в'язкості скломаси. Бульбашки ростуть швидше при малій в'язкості та високій температурі розплаву. Швидкість же розчинення бульбашок зростає зі зниженням температури; однак це відбувається до певної температурної межі, нижче якої починає сильно зменшуватися швидкість дифузії, внаслідок чого швидкість розчинення також знижується.

Температура розплаву на стадіях провару шихти та освітлення повинна бути високою для полегшення виходу бульбашок. Освітлення прискорюється при нагріванні скломаси в тонкому шарі зсередини за допомогою електроенергії, а також зверху полум'ям.

Процес хімічного освітлення можна підсилити фізичними способами:

- а) зниження в'язкості скла;
- б) вплив на потоки скла;
- в) механічне перемішування розплаву бурлінням і вдмухуванням газів;
- г) механічна вібрація розплаву за допомогою звукових або ультразвукових коливань;
- д) видалення бульбашок центрифугуванням;
- е) застосування вакууму або тиску.

Технічно в широкому масштабі застосовують, однак, тільки перші три способи.

Основним технологічним прийомом, що застосовується для освітлення розплавів є використання хімічних домішок-освітлювачів, що розкладаються при високих температурах та утворюють великі бульбашки, у які виділяються розчинені в скломасі газів. Хімічні освітлювачі повинні мати високий тиск розкладання (тиск насиченої пари) тільки при високих температурах, коли виділення газів із шихти, що плавиться, практично закінчено та в'язкість розплаву досить мала. Це і обумовить високу швидкість підйому бульбашок.

Через те, що скломаса перенасичена головним чином вуглекислим газом, освітлювачі повинні виділяти в неї інші газів (наприклад, SO_2 , O_2 , H_2O). Крім того, освітлювачі можуть знижувати поверхневий натяг на границі газ-розплав (Na_2SO_4 , Sb_2O_3 та ін.), або ж знижувати в'язкість скломаси (фториди, сполуки бору). Для прискорення освітлення практикують також барботаж – пропускання через розплав за певним режимом великих бульбашок, що містять пари води, повітря чи кисню. Хімічне освітлення починається тоді, коли парціальний тиск газів освітлювачів в розплаві стає більше їх парціального тиску в бульбашках. У цьому випадку бульбашки починають зростати в результаті дифузії в них газової фази. Парціальні тиски залежать від температури, виду освітлювача, його розчинності, складу скла, а так само від концентрації освітлювача в розплаві.

Найпоширенішими освітлювачами є сульфат натрію (сульфатне освітлення) і полівалентні оксиди, наприклад оксиди арсену, стибію та інші (кисневе освітлення); потім ідуть галогеніди, особливо фториди та хлориди, що мають при високих температурах більший тиск пари.

У виробництві промислового листового, тарного стекла і скловолокна здебільшого використовується освітлення сульфатами або сульфідами. При варінні безбарвного скла освітлення здійснюється сульфатами, а добавки джерел кисню провадяться лише тоді, коли необхідно хімічне знебарвлення. Найважливішою сировиною для введення сульфатів є солі натрію, кальцію і барію, які в окремих випадках можуть замінюються на сульфати калію, магнію і алюмінію.

Для освітлення оптичних стекла, за винятком сульфату, застосовуються ті ж засоби освітлення, що та для інших спеціальних стекла, однак головним є кисневе освітлення з використанням As_2O_3 , Sb_2O_3 , антимонатів, рідше оксидів церію, що застосовуються разом з нітратами – джерелами кисню.

Для поліпшення умов варіння та освітлення використовують також фториди: плавиковий шпат (CaF_2), кремнефтористий натрій (Na_2SiF_6), кріоліт (Na_3AlF_6) і біфторид калію (KHF_2). Завдяки появі додаткової евтектики приблизно при температурі $550\text{'}600\text{ }^\circ\text{C}$, фториди краще обволікають зерна кварцу та прискорюють їхнє розчинення й, як наслідок, знижують температуру

виділення газів із шихти, що плавиться. Крім того, завдяки фторидам знижуються в'язкість і поверхневий натяг розплаву, внаслідок чого прискорюються підйом і виділення бульбашок з поверхні та відповідно освітлення. Хімічний ефект освітлення визначається тиском насичених парів, що утворюються при розкладанні фторидів.

Гомогенізація розплаву

По закінченні провару шихти скломаса складається з мікроділянок (комірок) різнорідних розплавів. Силікатні розплави, що утворюються навколо різних зерен піску в процесах силікато- і склоутворення, різняться за своїм хімічним складом, тому що співвідношення компонентів, що покривають або оточують зерна, не може бути зовсім однаковим у всіх точках шихти або розплаву; до того ж зерна піску мають різні розміри. Комірки відокремлюються одна від іншої поверхнями поділу, що утворилися під дією сил поверхневого натягу.

Якщо шихта погано перемішана та складена з матеріалів неоднорідного зернового складу, області різнорідних розплавів збільшуються в розмірах і різниці в їхніх хімічних складах стають більш суттєвими. При русі в басейнах скловарних печей різнорідні ділянки розтягуються в шари та тонкі нитки, які при певному розходженні в хімічних складах і показниках заломлення можна побачити в готовому склі у формі так званих звилин. Хімічна неоднорідність у вигляді шарів, які навіть не спостерігаються неозброєним оком, а ще більше – у формі звилин, викликає появу в склі механічних напружень, що збільшують його крихкість і нерідко приводять до розтріскування виробів. Тому при підготовці скломаси до вироблення її необхідно зробити хімічно однорідною (гомогенізувати).

Склад скломаси, як і склад будь-якої рідини, вирівнюється шляхом молекулярної дифузії; однак на відміну від малов'язких рідин за допомогою тільки однієї дифузії скломасу гомогенізувати неможливо. Для того щоб гомогенізувати скломасу, їй потрібно надати рух; хоча через високу в'язкість скломасі не можна надати вихровий (турбулентний) рух, при якому перемішування відбувається більш активно та повно. Проте, навіть при властивій скломасі ламінарній течії, прикордонні плівки різнорідних комірок розтягуються в найтонші шари або нитки з розвиненою поверхнею контакту. Поблизу цієї поверхні полегшується взаємна дифузія контактуючих розплавів і зменшуються різниці в їхньому хімічному складі. Таку гомогенізуючу роботу виконують потоки скломаси, які рухаються, а також бульбашки, які піднімаються до поверхні розплаву: вони розтягують прикордонні плівки комірок, не розриваючи їх. Для одержання однорідної скломаси насамперед

необхідна однорідна шихта, ретельно перемішана і зволожена, а по можливості та ущільнена. При завантаженні в піч шихта не повинна розпорошуватися та розшаровуватися; необхідно точно дотримувати її постійне співвідношення по масі зі зворотним боєм скла. Гомогенізацію скломаси полегшують висока температура та мінімальна в'язкість розплаву. При сучасних інтенсивних методах підготовки скломаси широко застосовують штучні засоби гомогенізації – бурління та механічне перемішування розплаву. Сприяє гомогенізації скломаси і її електричний підігрів.

Охолодження розплаву

Останньою стадією підготовки скломаси до вироблення є її охолодження (остудження), яке починають вести наприкінці стадій освітлення та гомогенізації розплаву. Через те, що охолоджена скломаса має занадто велику в'язкість для того, щоб її можна було освітлити або гомогенізувати, то обидві ці стадії повинні завершуватися до початку охолодження. З цією метою охолодження спочатку ведуть повільно до температури скломаси близько 1300 °С, після чого швидкість остудження можна збільшити в будь-яких доступних межах.

На стадії остудження скломаса повинна отримати температурну однорідність у вироблюваному об'ємі. Для цього температуру скломаси знижують безупинно та рівномірно по об'єму без випадкових місцевих перегрівів або переохолодження окремих ділянок розплаву. Механічне перемішування розплаву, що практикується для його хімічної гомогенізації, ефективно сприяє та вирівнюванню температури скломаси.

3.3 Ваді скловаріння

Неякісний процес варіння скла має наслідком появу так званих вад (пороків, браку) скловаріння. Розрізняють три їх різновиди: газові включення (міхури), скловидні (свілі), тверді (камені, кристали).

Міхури

За походженням можна класифікувати міхури наступним чином. Міхури, що утворилися в результаті розкладання компонентів шихти на стадії варіння. Це, так звані, *міхури освітлення*. Вони утворюються з карбонатів, сульфатів, нітратів, гідратів, оксидів елементів змінної валентності у вищому ступені окиснення. Можлива також поява повітряних міхурів, що утворюються через наявність повітря в міжзерновому просторі шихти. Ці міхури представлені переважно наступними газами: CO₂, SO₂, N₂, O₂, H₂O. Утворення і підйом цих міхурів є закономірним і необхідним чинником процесу скловаріння. Ці міхури

повинні повністю самочинно видалитися з розплаву скла до завершення стадії освітлення. Їх наявність у скломасі, що надходить на виробіток, свідчить про незавершеність стадії освітлення. Для їх ліквідації потрібно збільшувати температуру і (або) час варіння. Суттєво сприятимуть процесу освітлення барботаж скломаси, донний електропідігрів.

Повністю освітленою скломаса вважається такою, що позбавлена видимих газових вмикань. Але при цьому в скломасі ще залишається велика кількість розчинених газів. Ці гази можуть знову утворити міхури, якщо зміниться стан рівноваги у випадку подальшого підйому температури і зменшення розчинності газів. Тому таке підвищення температури може стати причиною перенасичення розчиненого газу. Розчинність всіх газів (за винятком парів води) зменшується з підвищенням температури. При цьому йдеться про *вторинні міхури*. Вони, як правило, мають маленькі розміри (до 0,8 мм) та називаються «*мошкою*». Вони представлені у вигляді численних об'ємних скупчень. Це є серйозна вада скловаріння, оскільки від цих міхурів дуже важко позбавитись. Їх підйом дуже уповільнений через занадто маленький розмір. Існує універсальне правило запобігання появи «мошки», – це недопустимість подальшого підйому температури після повного освітлення скломаси.

Можливе утворення міхурів за рахунок хімічної взаємодії відновної зони полум'я, що може містити піролітичний водень, з компонентами скла. Такі міхури містять водяну пару та (або) водень. Розчинність окремих газів залежить також від складу розплаву. Швидка зміна розчинності, що є причиною вторинного утворення міхурів, може відбутися при взаємодії різних за складом розплавів скла. Причиною утворення міхурів внаслідок взаємодії різних розплавів може бути розчинення вогнетривів на границі зі склом. Розчинення таких складових частин вогнетривів, як SiO_2 і Al_2O_3 , може обумовити зниження розчинності SO_3 , CO_2 , H_2O або O_2 , завдяки підвищенню кислотності, і, як наслідок, викликати утворення міхурів.

Особливий вид міхурів, що зустрічаються в склі, може бути викликаний появою напруг розтягання, що з'являються при охолодженні великих мас скла. Так можуть утворюватися так звані «*вакуумні*» міхури.

Міхури можуть виникати від сторонніх забруднень. Забрудненнями, що утворюють міхури у скломасі, можуть бути тверді, рідкі або газоподібні. Вони при взаємодії зі скломасою стають причиною утворення міхурів або самі, або як учасники хімічної реакції, що призводить до виділення газів. Тверді та рідкі забруднення містять речовини, що безпосередньо потрапляють у розплав (пил, конденсат, сажа, нафта).

Свілі

Свілі – це видимі, близькі за складом ділянки скломаси, які в більшому або меншому ступені вкраплені в неї. Вони часто мають нитковидну форму і

майже завжди мають неправильні та розмиті обриси. Свілі виникають внаслідок недосконалості гідродинамічних процесів і неповного фізико-хімічного процесу розчинення. Вважається, що при виникненні свілей відсутні поверхні поділу окремих фаз, а утворюються дифузійні прикордонні шари. Ці склоподібні включення можуть відрізнятися від навколишньої маси не тільки за хімічним складом, але й термічним і (або) структурним станом. Окрім того, свілі мають інший показник заломлення, ніж основне скло. Тому, навіть при відсутності можливого забарвлення, вони помітні візуально, що значно погіршує оптичні характеристики скла. Процес позбавлення від свілей зветься гомогенізацією скломаси. Для кожного типу скла існує чітке уявлення про те, у якому ступені воно повинне бути гомогенне. Оптичне скло повинне бути, наскільки це можливо, більш високої якості. Для інших типів стекол є межа, вище якої не економічно поліпшувати гомогенність, якщо вона достатня для стекол даного призначення. Найчастіше свілі утворюються через неякісне готування шихти. Розрізняють свілі, збагачені та збіднені кремнеземом або глиноземом. Таким чином, запорукою подальшої ефективної гомогенізації скломаси є ретельне готування шихти.

Свілі, можуть виникати при випаровуванні деяких компонентів, наприклад лужних. При цьому поверхневий шар скломаси збагачується кремнеземом і утворює свілі. Під випаровуванням розуміють зникнення компонентів із шихти та розплаву в результаті розкладання (хімічного та термічного) і випару.

Причиною утворення свілей може бути також пічна атмосфера. Вплив пічної атмосфери на розплав скла дуже суттєвий. Це відноситься насамперед до кольорових і сульфатних стекол, які дуже реагують на коливання окислювально-відновного потенціалу факела. Важливо також підтримувати постійні температурні умови, тому що кожному температурному рівню відповідає певний стан рівноваги, який не можна порушувати.

Летючість і пиловинос можуть бути джерелом утворення свілей. Ці явища призводять до зміни складу скла, які хоча й локально обмежені, але при дуже великій поверхні розплаву ведуть до значного свілеутворення.

Свілі можуть бути викликані введенням склобою. Варіння шихти з добавкою склобою протікає, загалом, краще, ніж без нього. Здатність скла швидко насичувати свою поверхню складовими частинами атмосфери, насамперед водою, є причиною того, що кожна поверхня шматка склобою відрізняється за складом від іншої маси й у розплаві залишається у вигляді прикордонної свілі. Якість розплаву явно залежить від різної передісторії завантаженого бою: чи піддавалися колись вільні поверхні тільки атмосферному впливу або вони вимивалися водою. Певне порушення

однорідності скла може виникати від того, що використаний бій і скломаса мали різний склад.

Гомогенізації в першу чергу сприяє одночасний процес освітлення. Міхури сприяють гомогенізації завдяки тому, що піднімаються через розплав до поверхні. При цьому свілі розтягуються (не прориваються). У процесі освітлення неоднорідності (свілі) розтягуються в тонкі плівки, розташовані між численними міхурами. Чим тонше ця плівка та волосок свілі, тим коротше будуть шляхи дифузії й тим швидше протікає гомогенізуючий масообмін між областями різного складу.

Швидке позбавлення від свілей можливе не тільки за рахунок освітлення, але ще й за допомогою механічного перемішування, як це прийнято в оптичному склі.

Кристалічні включення

Всі тверді включення в склі, незалежно від їхнього походження, іноді називаються каменями. До них відносяться: непроварена шихта; важкорозчинні сторонні включення, що випадково потрапили із шихтою в розплав; шматочки вогнетривів кладки печі, що не розплавилися; матеріали, внесені ззовні в розплав; продукти кристалізації розплаву скла.

Камені є грубими пороками. Камені порушують прозорість скла та погіршують зовнішній вигляд виробу. Камені стають концентраторами механічних напружень, що створює підвищену небезпеку розтріскування. Вона тим сильніше, чим більше різниця температурних коефіцієнтів розширення каменю та навколишнього скла. Такі місцеві напруження неможливо усунути навіть ретельним відпалом. Особливо небезпечно, якщо температурне розширення твердого включення більше, ніж ТКЛР скла, внаслідок чого в його прикордонному шарі утворюються напруги розтягання, які більш небезпечні ніж напруги стиску. В каменях або продуктах кристалізації зустрічаються наступні типи кристалів.

Оксид кремнію SiO_2 . Стекла (сировинні матеріали) і вогнетриви, з яких складені ємності для розплаву, містять великі кількості кремнезему у вільній формі або у вигляді сполук (силікатів). Тому більша частина сторонніх включень, називаних каменями, містить кремнезем або повністю складається з нього. Кремнезем зустрічається у вигляді відомих модифікацій: кристобаліту, тридиміту або кварцу.

Оксид алюмінію Al_2O_3 . Наступним найчастішим оксидом, що зустрічається у вигляді пороку скла або в чистому виді, або в сполуках, є глинозем. У каменях корунд зустрічається або у формі оплавлених круглих зерен, які відрізняються від кварцу більш високим показником заломлення, або у вигляді тонких гексагональних табличок (рекристалізація). Первинні круглі

зерна в більшості випадків утворюються з керамічних високоглиноземистих вогнетривких матеріалів.

Оксид цирконію (бадделіт) ZrO_2 і силікат цирконію (циркон) $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Скляна промисловість застосовує в пічному будівництві вогнетривкі матеріали, що містять сполуки цирконію. Однієї із груп вогнетривів є плавленоліти бадделіто-корундові вироби.

Оксиди інших металів. Серед них: оксид хрому, хроміт, оксид заліза та глиноземиста шпінель.

Силікати кальцію і магнію. У потрійній системі $Na_2O-CaO-SiO_2$ область промислових стекел лежить поблизу поля рівноваги кристалів воластоніту та девітриту. У воластоніта $CaO \cdot SiO_2$ відомі дві його модифікації. Девітрит $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ – найбільш типовий продукт кристалізації промислових розплавів скла. Діопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ найчастіше зустрічається у вигляді каменів, що утворюються внаслідок кристалізації але тільки в промислових стеклах, що містять значну кількість MgO . Це можуть бути сфероліти або довгі тонкі призми.

Алюмосилікати. Муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ міститься майже у всіх глиноземвміщуючих вогнетривах. У каменях, що утворилися з таких вогнетривів, муліт часто перекристалізовується у форму довгих тонких голок.

Причиною появи каменів може бути неякісно приготовлена шихта із забруднення бою. Небезпека появи залишків шихти у вигляді каменів тим більше, чим крупніше розмір зерен застосовуваних сировинних матеріалів, чим гірше перемішана шихта, і чим менше тривалість варіння. Щоб уникнути появи шихтних каменів необхідно не тільки ретельно перемішати шихту, але й доставити її до печі без розшарування.

3.4 Загальна характеристика процесів формування скла

Формування скла – це процес перетворення скломаси в скляні вироби різного призначення. При формуванні тісно переплітаються один з одним явища теплопровідності, променистого (а в деяких випадках і конвективного) теплообміну і течії рідини (скломаси), в'язкість якої змінюється в широких межах.

Одною з характерних рис склоутворюючих розплавів є здатність їх до поступового твердіння при переході з рідкого у твердий стан. Основною властивістю, що визначає цей процес, є в'язкість. У виробничих умовах перетворення розплавленої скломаси в готовий виріб, що відбувається в процесі формування, характеризується безперервним наростанням в'язкості.

Загальний хід цього процесу в часі обумовлений двома найбільш характерними і важливими його стадіями: формоутворення і фіксації форми.

На стадії формоутворення пластичній скломасі надають необхідну конфігурацію майбутнього виробу. Поводження скломаси на цій стадії визначається її реологічними і поверхневими властивостями – в'язкістю, поверхневим натягом, і характером температурної зміни цих властивостей.

На стадії фіксації форми в результаті твердіння скломаси закріплюється конфігурація відформованого скловиробу, характер якого обумовлений видом виробу (скла) і застосовуваним способом його охолодження. Важливу роль на цій стадії формування відіграють також особливості зміни реологічних властивостей скломаси при її охолодженні; швидкість охолодження скломаси, що залежить від її теплофізичних властивостей і умов навколишнього середовища, і швидкість твердіння скла, що обумовлена характером його охолодження.

Основними характеристиками процесу формування скла є: *робочий інтервал в'язкості* скломаси і відповідний йому *температурний інтервал формування*, час проходження робочого інтервалу в'язкості (*тривалість формування*).

Робочий інтервал в'язкості встановлює межі зміни в'язкості скломаси при формуванні до моменту, коли зовнішній шар виробів затвердіває настільки, що перешкоджає деформації виробу.

При будь-якому способі формування мають місце два процеси: деформування (формозміна) скломаси і її поступове твердіння внаслідок охолодження. Повний час формування звичайно визначається часом твердіння скломаси, тому що час деформування менше часу твердіння.

При формуванні скловиробів вирішальне значення мають хімічний склад скла, вид формуючих пристроїв і характер їхнього контакту зі скломасою при формуванні, температурний режим виробу і форми, умови охолодження. Кожний з цих факторів впливає на швидкість твердіння скломаси, що в остаточному підсумку визначає якість виробу і продуктивність склоформуючих машин.

Найбільш складним є процес механізованого формування порожніх скловиробів на склоформуючих машинах. На сучасних машинах цей процес, як правило, протікає в кілька стадій – подача скломаси на формування, попереднє і остаточне формування, охолодження. При механізованому формуванні скловиробів до основних технологічних властивостей скла – в'язкості та швидкості твердіння – пред'являються досить складні вимоги. У випадку механізованого формування склотари при утворенні краплі в'язкість не повинна занадто швидко збільшуватися зі спадом температури. При влученні в

чорнову форму і за час перебування там в'язкість скломаси повинна також змінюватися досить повільно для того, щоб відбулося якісне оформлення горла та кульки. У чистовій же формі після остаточного видування і після видачі з машини в'язкість і швидкість твердіння повинні збільшуватися для того, щоб утримати зовнішню форму від деформування під дією сил ваги та поверхневого натягу.

Таким чином, для механізованого формування при виборі складу скла та умов охолодження доводиться враховувати весь комплекс вимог, що визначає, в остаточному підсумку, швидкість твердіння скла, а, отже, продуктивність машин і якість продукції. Основні методи оформлення скловиробів з розплаву є наступними.

Видування – для виготовлення великого асортименту порожнистих виробів із сортового, тарного, електротехнічного, хіміко-лабораторного, медичного і інших видів стекол.

Пресовидування – для виробництва широкогорлих товстостінних порожнистих виробів: харчової, медичної, парфумерної, хімічної і іншої скляної тари.

Пресування – для виготовлення суцільних (масивних) або порожніх виробів, різноманітних за формою, розмірами і призначенню: будівельні блоки, лінзи, призми, плитки, екрани, конуси для електронно-променевих трубок і інші вироби побутового, тарного, світлотехнічного скла та ін.

Відцентрове формування – для виготовлення товстостінних порожнистих виробів зі світлотехнічного, електровакуумного, технічного і художнього скла.

Витягування – для формування плоского або рифленого листового скла, скляних труб, трубок і стрижнів, скляної плівки, скляного волокна.

Прокатка – для формування плоского, візерункового армованого, профільованого і хвилястого скла.

Формування на підложці з розплавленого металу (флоат метод) – для одержання листового скла з полірованою поверхнею. Може також бути застосовано в поєднанні зі способами прокатки і витягування.

Раздув струменя скломаси – для виготовлення штапельного скляного волокна, нетканого полотна зі скловолокна.

Молірування (гнуття) – для виробництва заготовок оптичного скла, скульптурних і декоративних виробів, панорамного скляного та загартованого листового скла для автомобільного та інших видів транспорту, сферичних відбивачів.

Спінювання – для виготовлення піноскла у вигляді блоків, плит, крихти і інших виробів теплоізоляційного, звукоізоляційного та іншого технічного призначення.

Виливка – для виробництва суцільних (масивних) блоків-заготовок або великогабаритних спеціальних виробів.

Орієнтовні параметри найпоширеніших способів формування скловиробів наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – В'язкісні і температурні інтервали для основних способів формування скловиробів

Способи формування	Температура, °С	Робочий інтервал в'язкості, Па·с	Тип виробів
Пресування	650–1050	$10^3-4 \cdot 10^7$	Склоблоки, лінзи, призми, плитки, екрани, ізолятори, посуд
Пресовидування	700–1100	$10^3-4 \cdot 10^7$	Порожністі вироби із широким горлом: консервні банки і інша тара
Видування	750–1100	$5 \cdot 10^2-5 \cdot 10^6$	Вузькогорла склотара: пляшки різних ємностей, вироби сортового посуду та художнього скла
Відцентроване формування	800–1150	10^2-10^6	Порожні скляні вироби, конуса для електронно-променевих трубок
Витягування	700–1050	10^3-10^7	Листове скло, скляні дроти, труби
Прокатка	800–1150	10^2-10^6	Листове скло
Формування на розплаві металу	1000–1200	10^2-10^5	Листове скло

3.5 Відпал скла

В технології скла термін «відпал» характеризує процес видалення або зменшення внутрішніх залишкових напружень в скловиробів.

У процесі формування виробів зі скла і їх охолодження між поверхневими і внутрішніми шарами виникає різниця температур, пов'язана з поганою теплопровідністю скла. В результаті нерівномірного охолодження поверхневих і внутрішніх шарів в склі виникають напруження стиску і розтягування. Швидкість зникнення напружень обернено пропорційне в'язкості середовища.

Коли скло після швидкого охолодження повністю остигає, тобто приймає однакову температуру по всьому об'єму, напруження, що виникли в момент охолодження, або зникають, тоді вони називаються тимчасовими, або

залишаються, тоді вони називаються залишковими. Перший випадок має місце, коли процес швидкого охолодження протікає при температурах при яких в'язкі (непружні) деформації в склі практично не мають місця. Другий випадок виникнення залишкових напруг пов'язане з в'язкими (непружними) змінами форми скла і має вирішальне значення для отримання загартованого або відпаленого скла.

Процес відпалу більшості скловиробів проводять в чотири стадії (рис. 3.1).

1. *Стадія попереднього нагрівання або охолодження* (відрізок 1) – вироби повинні бути доведені до заданої вищої температури відпалу зі швидкістю, що не викликає їх руйнування.

2. *Стадія постійної температури* (відрізок 2) – вироби витримуються при вищій температурі відпалу протягом часу, достатнього для заданого зменшення напружень

3. *Стадія повільного охолодження* (відрізок 3) – вироби охолоджуються з досить малою швидкістю, що не допускає виникнення нових залишкових напруг, що перевищують задані для цієї стадії.

4. *Стадія швидкого охолодження* (відрізок 4) – вироби охолоджуються зі швидкістю, яка забезпечує допустимі тимчасові напруги.

У деяких випадках, коли за умовами формування виріб рівномірно прогріте (наприклад, стрічка листового скла), режим відпалу здійснюється в три стадії: охолодження до температури відпалу, повільне охолодження і прискорене охолодження.

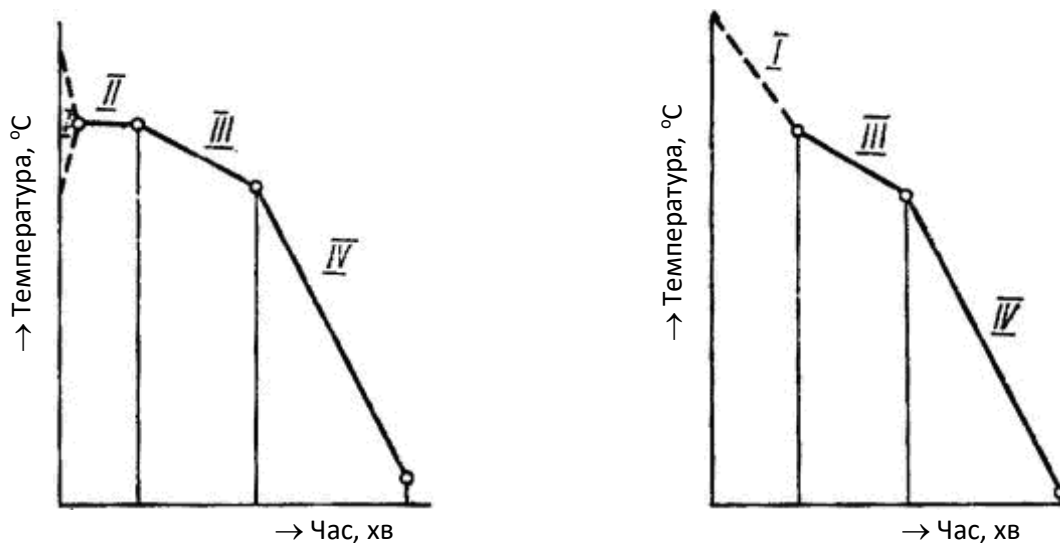


Рисунок 3.1 – Крива відпалу скла: 1 – штучні вироби; 2 – листове скло

Окремі стадії процесу охолодження показані на кривих прямими відрізками, довжина яких залежить від тривалості тієї чи іншої стадії. На практиці подібні криві режиму відпалу будують для кожного виду виробу, і ними користуються при встановленні температурного режиму в печах відпалу.

Температурний інтервал відпалу (*зона відпалу*) обмежений верхньою температурою відпалу T_v і нижньою T_n . *Верхньою температурою відпалу* називається температура, відповідна в'язкості 10^{12} Па·с (для звичайних промислових стекл знаходиться в межах 400–600 °С), при якій протягом 3 хв. знімається 95 % залишкових напружень. *Нижня температура відпалу* – температура, відповідна в'язкості $10^{13,5}$ Па·с, при якій за 3 хв знімається 5 % напружень. T_n на 50–150 °С нижче T_v (в залежності від складу скла).

Режим відпалу скловиробів визначається властивостями скла, формою і розмірами виробів, технологією їх виготовлення, конструктивними особливостями печі відпалу. Параметри окремих етапів відпалу (температури, тривалості, швидкості нагріву) вибирають виходячи з допустимого для кожного конкретного виробу напруги на основі законів виникнення, розподілу і релаксації напружень.

У промисловості для відпалу скляних виробів використовуються в основному такі типи безперервно діючих печей: вагонетки з горизонтальним переміщенням скляних виробів; горизонтальні конвеєрні з безперервним переміщенням скляних виробів на різних конвеєрах (сітчастих, пластинчастих, роликкових тощо); вертикальні конвеєрні з конвеєрами коліскового типу. Зазвичай вибирають таку температуру відпалу скляних виробів, при якій витримка становить від 3 хв до 20 хв.

Контроль якості відпалу

Контроль відпалу скляних виробів заснований на властивості скла втрачати свою оптичну ізоτροпність при наявності в ньому залишкових напружень. Кількісно величину напружень вимірюють комбінованими приладами полярископами-поляриметрами, які мають спеціальне пристосування – компенсатори.

Компенсатори виготовляють з деяких кристалічних речовин з певною величиною подвійного променезаломлення. За куту повороту компенсатора, при якому зрівнюється різниця ходу променів в вимірюваному напруженому скляному виробі, визначають величину цих напруг.

4 ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕПЛОТЕХНІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВАРІННЯ СКЛА

4.1 Класифікація скловарних печей та їх конструкційні особливості

Класифікація скловарних печей

Для вироблення виробів зі скла з різними заданими властивостями використовують скловарні печі різних типів, що відрізняються за конструкцією, продуктивністю і режимом роботи.

Скловарні печі – основний агрегат склоробного виробництва. Вони є, насамперед, технологічними установками, але разом з тим і складними тепловими агрегатами з полуменевим, електричним або комбінованим полуменево-електричним обігрівом. В них протікають процеси теплової обробки сировинних матеріалів з метою одержання скломаси та вироблення з неї виробів. Для варіння скла застосовують скловарні печі періодичної та безперервної дії. *За устроєм робочої камери* скловарні печі поділяються на горшкові та ванні.

Горшкові печі – печі періодичної дії. Їх застосовують, як правило, у малотоннажному виробництві для варіння високоякісних оптичних, світлотехнічних, художніх і спеціальних стекл.

Ванні печі бувають безперервної та періодичної дії. Ванні печі безперервної дії мають ряд переваг перед такими ж печами періодичної дії, і, тим більше, горшковими: вони більш економічні, продуктивні та зручні в обслуговуванні.

За способом обігріву скловарні печі поділяють на *полуменеві, електричні та газоелектричні*. У *полуменевих печах* джерелом теплової енергії служить паливо. Шихта та скломаса в цих печах отримують тепло від спалювання рідкого або газоподібного палива. Коефіцієнт корисної дії полуменевих печей, як правило, не більше 40 %, тому що енергія в них витрачається головним чином на компенсацію втрат тепла через огороження печі в навколишнє середовище та з димовими газами. Димові гази, що відходять із робочої камери, мають температуру 1350–1450 °С. Їх теплота використовується для підігріву повітря, що надходить на горіння, і таким чином, частково повертається в піч. Ефективність роботи скловарних печей оцінюють *коефіцієнтом корисної дії* (ККД) – відношенням кількості теплоти, витраченої на варіння скла, до загальної витрати теплоти, яка надійшла в піч. У *полуменевих печах* теплота палива витрачається на компенсацію втрат в навколишнє середовище через огороження печі. Суттєві втрати тепла припадають на димові гази.

По способу використання тепла димових газів, що відходять, скловарні печі підрозділяють на *регенеративні* та *рекуперативні*. Регенеративні печі отримали більше розповсюдження через їх відносно простий устрій і зручність в експлуатації, на відміну від рекуперативних. Робота скловарних печей окрім ККД оцінюється продуктивністю, витратою теплоти на варіння скла. Продуктивність печі характеризують двома показниками: загальною (добовою) і питомою продуктивністю. Загальна продуктивність дорівнює кількості тонн скломаси, що знімається з печі за добу. Питома продуктивність вимірюється відношенням добової продуктивності до площі басейну печі.

Горшкові печі

В малотоннажному серійному виробництві скляних виробів і, особливо, при промисловій апробації інноваційних технологій виготовлення новітніх за хімічним складом стекел, використання ванних печей є абсолютно недоречним. Тому горшкові печі і дотепер зберігають свою актуальність при виробництві оптичних, світлотехнічних та інших спеціальних стекел.

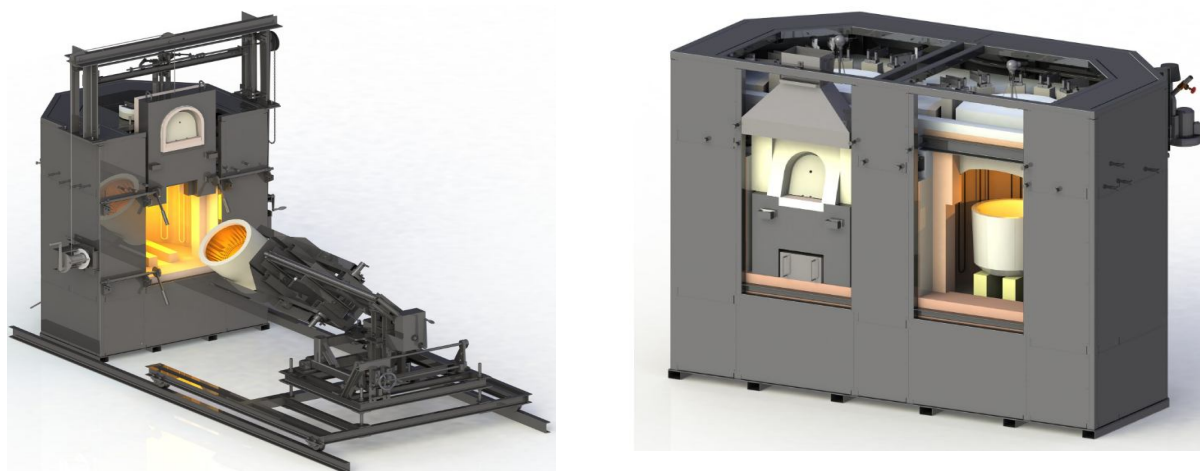
У горшкових печах усі стадії варіння відбуваються в об'ємі горшка. Період варіння складає 16–24 год. Після розігріву печі починається процес завантаження шихти. Завантаження роблять малими порціями. Шихта поступово оплавляється, створюючи розплав скломаси. Перемішування скломаси відбувається в результаті виникаючих конвекційних потоків (нерівномірний нагрів горшка по висоті). Для одержання однорідної скломаси звичайно (до кінця періоду провару) використовують механічне перемішування мішалками. Після одержання однорідної скломаси відбувається процес студки скла до температури виробки.

У період варіння й освітлення скломаси паливо спалюють із мінімальним коефіцієнтом надлишку повітря ($\alpha=1,05-1,2$) а при виробці, у зв'язку зі зменшенням витрати газу, коефіцієнт надлишку повітря складає $\alpha=1,6-1,8$. При цьому температура підтримується постійна.

Основним елементом горшкових печей є робоча камера, що за своєю конфігурацією може бути прямокутної, овальної або круглої форми.

Застосування тієї або іншої форми робочої камери визначається продуктивністю, засобом виробки й опалення печі. При великих розмірах печі, коли необхідно розмістити багато горшків (12–16), частіше усього використовують прямокутну або овальну форму робочої камери. У промисловості в основному застосовують печі з нижнім полум'ям і відведенням газів. Для варіння оптичних і технічних стекел використовують одно- і двогоршкові печі, для варіння кольорових стекел, кришталю – багатогоршкові

електричні та полуменеві печі. На рис. 4.1 наведено сучасні одно- та двогоршкові електричні печі.



а б
Рисунок 4.1 – Електричні горшкові скловарні печі:
а – одnogоршкова; б – двогоршкова

За засобом використання теплоти димових газів застосовують в основному регенеративні печі, іноді рекуперативні одnogоршкові. У одnogоршкових печах застосовують круглу форму робочої камери, що забезпечує одержання рівномірної температури в таких печах. Робоча камера горшкових печей обмежена подом, склепінням і, так званими, «причілками», у яких розміщують вікна для вставки горшків, завантаження шихти і ручної виробки скла. Для підігріву повітря, що йде на горіння палива, використовують регенератори або рекуператори.

У горшкових печах із нижнім полум'ям пальникові отвори розташовують у поду печі. У поду також розташовані «гарячі колодязі» на випадок витікання скломаси з горшка.

У горшкових печах із верхнім полум'ям застосовують шахтні пальники, по горизонтальних каналах яких подають гаряче повітря з регенератора або рекуператора. У горизонтальному каналі відбувається часткове попереднє спалювання газу.

Як паливо можуть бути використані висококалорійний газ і рідке паливо: висококалорійний газ підводять у робочу камеру поблизу місця виходу підігрітого повітря, рідке паливо подають за допомогою трубки крапельника.

Завантаження горшків шихтою здійснюють спеціальними пристроями або вручну.

Для кладки поду горшкових печей використовують шамотні або бакорові плити, для кладки склепіння і стін – динасові бруси. Виробку виробів із горшка роблять вручну або методом лиття.

Ванні печі безперервної дії

У склоробній промисловості широке розповсюдження набули безперервно діючі ванні печі. Їх застосовують для варіння та вироблення листового, тарного, сортового та інших масових промислових стекл. Ці печі більш економічні, продуктивні та легко піддаються механізації та автоматизації.

У ванних печах газу можуть рухатися в поперечному, поздовжньому, підковоподібному та комбінованому напрямках відносно напрямку руху скломаси.

Під поперечним напрямком руху газів розуміють перпендикулярний потоку скломаси, під поздовжнім – паралельний або такий, що співпадає з ним. У регенеративних печах застосовують поперечний та підковоподібний напрямки газів, у рекуперативних, крім того, поздовжній та комбінований.

У середніх і великих ванних печах звичайно застосовують поперечний напрямки газів, і пальники розташовують на поздовжніх сторонах печі. Таке розташування пальників дозволяє регулювати розподіл температур, тисків і складу газового середовища по довжині печі.

Зони варіння, освітлення, остидження та виробки розташовуються одна за іншою на різних ділянках по довжині басейну печі. Через те, що звичайно зони варіння, освітлення і гомогенізації конструктивно не розділяються, то та частина печі, де протікають ці процеси, називається варильним басейном. Це опалювальна частина печі. Зона остидження або не опалюється, або має самостійну систему опалення. Зона виробки відокремлюється від іншої частини басейну глухою стіною із протокою або підвісним мостом, заглибленим у скломасу.

Суміш шихти та бою, що безперервно завантажується в одному кінці печі, поступово проходить до іншого кінця печі через зони басейну з різними температурними умовами та перетворюється в однорідну скломасу. У кожній зоні підтримують певний температурний режим. Підтримці температурного режиму по довжині басейну сприяють встановлювані в скломасі розділювальні пристосування – загороджувальні мости, пороги, протоки. Вони дозволяють змінити характер руху потоків скломаси та відбирати для вироблення більш охолоджену та проварену скломасу. Відбір скломаси з варильної частини печі через протоку забезпечує надходження на вироблення якісної скломаси. Залежно від розмірів ванни печі бувають малі, середні та великі.

Малі ванні печі. Малі ванні печі використовують при виробництві штучного скла – тарного, сортового, парфумерного та аптекарського посуду – механізованим або ручним способом. У цих печах застосовують переважно підковоподібний напрямки газів. Ширина басейну печі з підковоподібним

напрямок полум'я $3\div 4$ м, довжина до 15 м. Площа варильної частини малих печей коливається в межах $10\div 50$ м². Добова продуктивність таких печей не перевищує 20 т/добу. При опаленні таких печей висококалорійним паливом повітря підігрівають у рекуператорах. У малих регенеративних або рекуперативних ванних печах пальники найчастіше розташовують з торця, а газу рухаються підковоподібно. У печах з підковоподібним полум'ям довжина факела приблизно дорівнює подвоєній довжині печі, рахуючи до огорожі. Форма та довжина факела полум'я залежать від швидкості газів у впускнику пальника. Нормальна швидкість газів у впускнику пальника повинна бути 10...14 м/с.

Середні ванні печі. Середні ванні печі застосовують для механізованого виробництва скляної тари. У цих печах використовують полуменевий, електричний і газоелектричний обігрів. Найчастіше – це регенеративні проточні печі з поперечним або підковоподібним напрямком полум'я. Добова продуктивність таких печей складає $20\div 100$ т/добу.

Басейн печі розділений на варильну та виробну частини. Протоки звичайно розташовують на рівні дна варильної частини басейну. Глибина варильної частини басейну для безбарвного скла 1,2...1,5 м. Зі зниженням прозорості та збільшенням в'язкості скломаси глибину басейну зменшують до 0,5...0,6 м. Глибина виробної частини басейну на 300 мм менше, ніж варильної. Для одержання термічно однорідної скломаси в печах для варіння тарного скла підтримують постійний температурний режим в обох частинах басейну. Поперечний напрямок полум'я дозволяє витримувати заданий температурний режим уздовж печі. Температура по довжині печі поступово зростає від завантажувальної кишені до зони освітлення, а потім знижується до виробної частини печі.

Великі ванні печі. Великі ванні печі застосовують при варінні та механізованій виробці листового та тарного скла. Продуктивність великих ванних печей, призначених для виробки сортового посуду та склотари 100–350 т/доба; печей для виробництва листового скла 300–900 т/доба і вище (флоат-скло). Для всіх способів вироблення використовують ванні печі великих розмірів із загальним басейном або з розділовими пристроями у вигляді перешкод з електроплавненого вогнетриву, що встановлюють у шарі скломаси. У великих ванних печах без загороджувальних пристроїв по скломасі площа варильної частини басейну складає 120–300 м².

Конструкція ванних скловарних печей

Ванна скловарна піч (рис. 4.2) – складний теплотехнічний агрегат. У кожній печі є верхня та нижня будова. Верхня будова складається з робочої

камери і пальників. До нижньої будови відносяться тепловикористовуючі пристрої (регенератори), система перевідних пристроїв і каналів, що зв'язують піч з атмосферним повітрям, а також із пристроями для відводу димових газів.

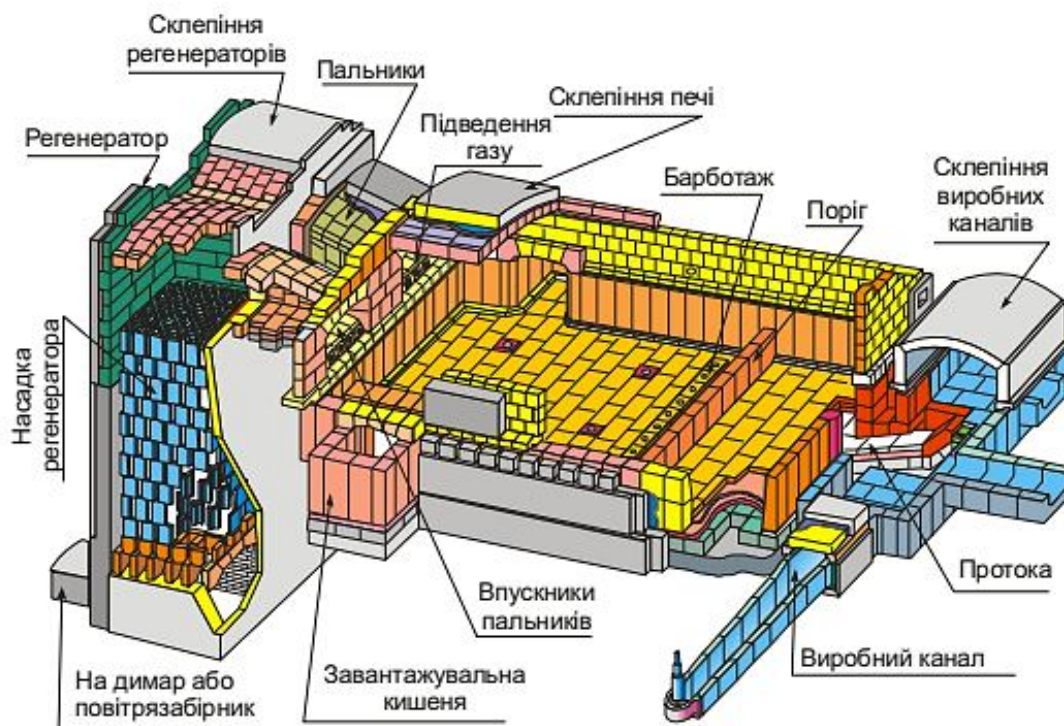


Рисунок 4.2 – Ванна піч з підковоподібним розвитком руху полум'я

Робоча камера. Робоча камера ванної печі складається з басейну, полуменевого простору та склепіння. Басейн ванної печі являє собою ванну, що складається зі стін і дна, наповнену розплавленою скломасою.

Шихта надходить у піч через завантажувальну кишеню, що знаходиться на початку ванни. Вона розташована або на торцевій стінці (печі з поперечним напрямком руху полум'я), або на одній або обох поздовжніх стінках у безпосередній близькості від торця (печі з підковоподібним напрямком полум'я).

Протока і подальший виробний канал знаходяться з боку протилежної торцевої стінки.

У басейні ванної печі безперервної дії розрізняють технологічні зони *варіння, освітлення, остидження та виробки*, які розташовуються одна за одною на різних ділянках по довжині печі. Виділяють печі із спільним басейном, у якому зони, що відповідають окремим стадіям варіння, не відокремлені одна від одної, і печі з розділеними зонами. Частина басейну, у якій розташовані зони варіння та освітлення, називають *варильною* або

опалювальною, а частина, де знаходяться зони остудження та виробки, – виробною або виробковою.

Басейн, конструктивно не розділений на зони, має прямокутну форму. При переході від варильної частини печі до виробної басейн може поступово звужуватися. Площа басейну визначає продуктивність печі. Басейн печі розташовується на самостійному фундаменті. Дно басейну печі у варильній і у виробній частинах викладають із багатошамотних брусів. Довга сторона брусів повинна бути паралельна поздовжній осі басейну. Товщина дна – не менше 300 мм. Для продовження терміну служби дно басейну покривають плитками з литого вогнетривкого матеріалу – бакору. При кладці плиток передбачають температурні шви. Стіни басейну викладають із вогнетривких брусів, наприклад шамотних, високоглиноземистих, каолінових, електроплавлених.

Верхні ряди стін варильного басейну в зоні максимальних температур, а іноді та всю стіну викладають із особливо вогнетривких високоякісних матеріалів – електроплавлених вогнетривів (бакору). При кладці стін басейну в остуджувальній та виробній частинах також широко застосовують електроплавлені вогнетриви. Електроплавлені вогнетриви все частіше використовують для кладки та інших елементів ванної печі, таких, як вльоти пальників, стіни полуменевого простору та ін.

Щоб зменшити роз'їдання вогнетриву скломасою у швах, стінові бруси укладають перев'язом та штучно охолоджують із зовнішньої сторони. Для кладки стін і дна басейну в місцях зміни їх конфігурації застосовують фасонні бруси.

Полуменевий простір печі, розташований над басейном, обмежується підвісними стінами та склепінням. Стіни та склепіння полуменевого простору мають самостійні металеві опори (рис. 12). Підвісна конструкція склепіння та стін полуменевого простору печі дозволяє ремонтувати їх незалежно одне від одного та у різний час. Між підвісними стінами та басейном іноді залишають щілину шириною 80–120 мм для спостереження за піччю і для її обслуговування. Під час експлуатації печі для зменшення тепловтрат цю щілину закладають високоглиноземистою або динасовою цеглою, покладеною на ребро або плиском (заклинок).

У підвісних стінах полуменевого простору передбачають отвори для подачі палива та повітря та відводу газів (вльоти пальників), вікна для установки приладів контролю. У виробній частині печі стіни газового простору не підвішують, тому що матеріал стін роз'їдається незначно. Підвісні стіни варильної зони викладаються звичайно із прямокутних динасових блоків. Товщина стін від 500 мм до 600 мм. Загальне механічне навантаження, створюване силою ваги стін, має тільки вертикальну складову. Вона

передається на вертикальні колони обв'язки печі через чавунні плити-лафети, закріплені на цих колонах. Для запобігання безпосередній дії полум'я на лафети нижній ряд стінових блоків виконаний з фасонного бруса зі спеціальним виступом – зубом.

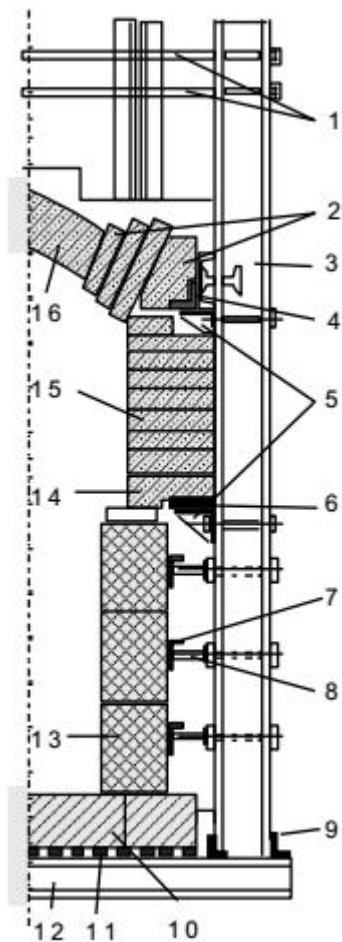


Рисунок 4.3 – Вузол підвіски склепіння і стін полуменевого простору:
 1 – обв'язка, 2 – п'ята склепіння та захист п'ят, 3 – колона (двотаврові балки), 4 – опора під п'яту, 5 – кронштейни, 6 – опорна плита (лафет), 7 – кутки, 8 – болти, 9 – жорстке кріплення стояків, 10 – донні бруси, 11 – смуги під дном басейну, 12 – піддонні балки, 13 – стінові бруси, 14 – зуб, 15 – стіна полуменевого простору, 16 – склепіння печі.

Склепіння печі – аркове. Центральний кут дуги такого склепіння звичайно приймається приблизно рівним 60° . Радіус цього склепіння дорівнює ширині прольоту. Стріла підйому склепіння в цьому випадку дорівнює $1/7,5$ довжини прольоту (ширини печі). Стійкість склепіння залежить від величини його стріли підйому.

Зусилля, створюване склепінням, передається на спеціальний фасонний виріб з динасу, який називають *п'ятою склепіння*. Для розосередження зусилля, що передається на п'яту та тепловий захист металевих конструкцій, що знаходяться за п'ятою, між склепінням і п'ятою можуть встановлюватися прямокутні динасові плити із площею, що прогресивно збільшується. П'ята склепіння лежить на всю довжину на кутку та швелері, які у свою чергу мають місцеві опори на кронштейнах опор.

Сила ваги басейну ванної печі (вогнетривих стін і дна, а також скломаси) сприймається двома рядами донних балок – сталевих двотаврів. Між нижньою поверхнею дна ванни та верхнім рядом двотаврів розташоване з певним кроком штабове залізо. Поздовжні балки укладають на цегельні колони.

Вертикальні складові зусиль, які створюються підвісними стінами та склепінням полуменевого простору, а також горизонтальні складові розпірних зусиль, які створюються склепінням, сприймаються вертикальними колонами обв'язки печі. Ці колони виконані з попарно з'єднаних один з одним швелерів. Вони жорстко з'єднані з певним зазором між ними за допомогою приварених планок. Ці колони, як правило, жорстко закріплені знизу шляхом приварювання до донних балок. Зверху для компенсації згинального моменту, що створюється розпірними зусиллями, вони попарно (для протилежних колон) стягуються зв'язками круглого перетину.

Довжина зв'язків регульована. Це необхідно для усунення напружень, що виникають при тепловому розширенні вогнетривкої кладки при виведенні печі на робочий режим. Вертикальні колони обв'язки печі слугують також для фіксації вогнетривких блоків басейну печі. За рахунок гідростатичного тиску скломаси вони могли б зсуватися назовні. Для кожного ярусу блоків цьому перешкоджає кутове залізо, що підпирається регульовальними болтами, пропущеними через зазори швелерів вертикальних колон. Головне склепіння ванної печі викладають із рівної та клинової динасової цегли. На великих ванних печах склепіння викладають секціями по 3–6 м, відділеними одна від одної температурними швами шириною 50–70 мм, які з'єднуються при нагріванні динасу внаслідок його розширення. Товщина частини склепіння печі, що обігривається, при довжині прольоту до 6 м становить 300 мм, та 360÷460 мм при ширині басейну від 6 до 10 м. Склепіння остигнучої та виробної частини печі виконують товщиною 300 мм.

Обладнання для бурління скломаси. При варінні скла для штучних виробів у ванних печах успішно використовують штучне бурління (барботажа). Бурління скломаси газами у ванних печах тарного скла сприяє прогріванню глибинних шарів скломаси та поліпшує теплообмін. Крім того, бурління скломаси інтенсифікує процес освітлення, підвищує хімічну та термічну однорідність скломаси, а також якість виробів, які виробляються.

Для бурління скломаси застосовують стиснене повітря, очищене від масел та пилу. Повітря в скломасу подають через сопла, розміщені вертикально у два або три ряди поперек дна басейну печі в шаховому порядку. Для бурління скломаси застосовують корундові сопла в чохлах з жаротривкої склостійкої сталі, що проходять через кладку дна печі та виступають у скломасу на відстань 50÷80 мм. Найбільш сприятливим є вдування газів між зонами варіння та

освітлення, що сприяє утворенню бар'єра між зоною шихти та зоною кондиційної скломаси. Відстань між соплами знаходиться в межах 600÷1000 мм, а відстань від крайніх сопел до стін становить 400 мм. Дно печі в місці установки сопел захищають скло тривкими вогнетривами, тому що вертикальні потоки, які створюються бурлінням, підсилюють його руйнування.

Обладнання для додаткового електропідігріву. Для інтенсифікації процесу скловаріння широке застосування одержало електропідігрівання в поєднанні з полуменевим обігрівом. У газоелектричних печах тепло для скловаріння утворюється як за рахунок енергії спалювання газоподібного палива, так і за рахунок електричної енергії. Додаткове електрообігрівання печі підвищує швидкість провару шихти, прискорює освітлення скломаси, зменшує зношування вогнетривів. Додаткове електропідігрівання дозволяє збільшити продуктивність печей на 10–60 %, а також підвищити якість скломаси без зміни схеми процесів скловаріння полуменевої печі. Особливо доцільне електропідігрівання при виробництві тарного скла.

При додатковому електропідігріванні скломаси важливе значення має вибір розташування електродів. Найчастіше розміщують вертикальні електроди в зоні теплового бар'єра, щоб забезпечити максимальний ефект додаткового електропідігрівання. При підведенні електроенергії через вертикальні електроди утворюється замкнений цикл потоку скломаси. Вона спочатку піднімається нагору вздовж електродів, потім прямує у горизонтальному напрямку, потім опускається до дна та далі по дну знову надходить до електродів. У результаті між електродами утворюється вертикальний тепловий бар'єр, що підсилює існуючий тепловий бар'єр у полуменевій печі, утворений за рахунок створення максимуму температури скломаси. Тепловий бар'єр забезпечує стійкий варильний цикл потоку скломаси та перешкоджає проникненню розплаву скла, що не проварилося, уздовж поверхні скломаси в бік виробки при підвищенні продукти.

Найбільш часто застосовують полуменево-електричні печі з донними молібденовими електродами. У полуменево-електричних печах залежно від їхньої конструкції та продуктивності електроди можна встановлювати та через бічні стіни басейну на глибині 200–400 мм від рівня скломаси. При комбінованому полуменево-електричному обігріві ванної печі продуктивність печі в середньому підвищується на 30 %.

Підвищення швидкості потоків скломаси при додатковому електропідігріванні має та негативні наслідки – знижується довговічність вогнетривів, і, отже, тривалість терміну служби печі. Тому при установці додаткового електропідігрівання необхідно вирішувати питання оптимального розташування електродів.

Розділові пристрої печі по скломасі та полуменовому простору. Для виділення у ванних печах зон із заданими технологічними режимами використовують загороджувальні човни, пороги, протоки, екрани. Листове скло варять у печах, як з вузькими перешийками, так і з загороджувальними пристроями по скломасі. На безперервно діючих печах встановлюють склостійкі перешкоди з електроплавленого вогнетриву. За умовами експлуатації перешкоди розділяються на неохолоджувані та охолоджувані. Охолоджуються перешкоди примусовою подачею повітря в порожнину перешкоди або за допомогою трубчастих водяних холодильників.

Загороджувальні екрани послабляють вплив короточасних коливань температурного режиму у варильній частині печі на температурний режим у зоні остудження. У деяких випадках по полуменовому простору варильна частина відділяється від виробкової екраном, виконаним у вигляді зниженої арки або зниженого склепіння. Екран розташовують на висоті 30...80 мм над поверхнею скломаси. Такий поділ полуменового простору забезпечує створення різних режимів температури та тиску газового середовища в кожній зоні ванної печі.

Пальники. Пальники скловарних печей є пристроями для прийняття та змішування палива та повітря та подачі суміші в полуменовий простір, а також для організації факела та відводу димових газів (рис. 13). Для забезпечення максимальної передачі тепла дзеркалу скломаси та створення необхідного складу газового середовища факел повинен мати певну довжину, світність, настільність і жорсткість.

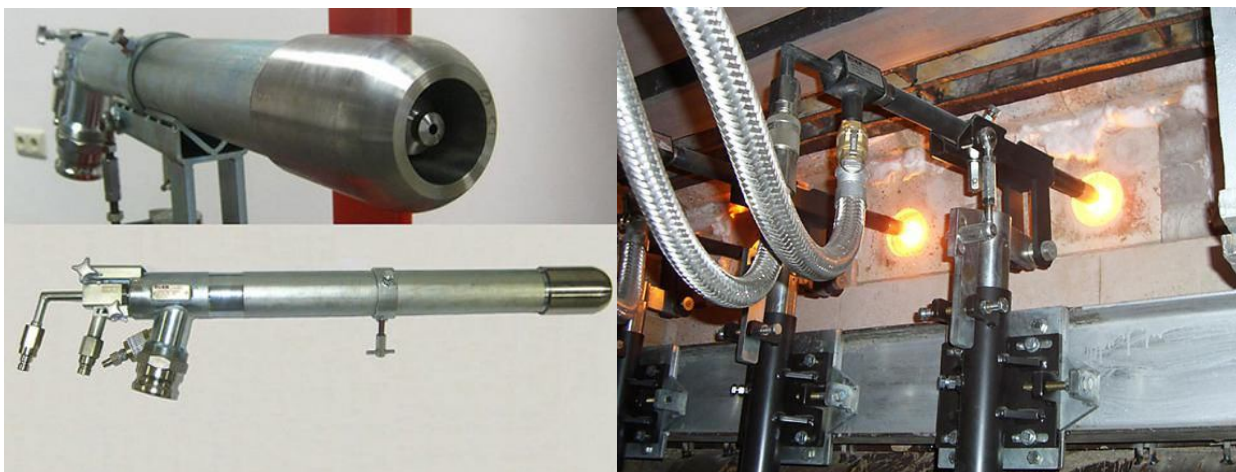


Рисунок 4.4 – Зовнішній вигляд та розташування пальників

Від конструкції пальника та виду палива яке використовується залежать ступінь згоряння палива та температура в робочій камері печі. У ванних скловарних печах для спалювання палива переважно використовують шахтні

факельні пальники. Ці пальники являють собою комбінацію двох каналів (порожнин) – вертикального та горизонтального. Вертикальний канал плавно (що краще, але конструктивно складніше) або під прямим кутом переходить у горизонтальний канал. Цей останній сполучається з полум'яним простором печі – так званім *впускником пальника*. Перетин горизонтальної ділянки в міру наближення до полум'яного простору прогресивно звужується. Склепіння пальника виконується похилим, щоб направити факел на поверхню дзеркала скломаси під кутом 20–30 ° для поліпшення теплообміну.

Підігрите у регенераторах повітря перед впускником пальника в заключній частині горизонтального каналу, у так званій камері змішування, змішується з природним газом або розпиленім рідким паливом. Паливо підводиться у камеру змішування металевими трубками або форсунками, які розташовують поблизу вихідного отвору (впускнику) пальника. Швидкість повітря у вертикальних каналах у ванних печах з поперечним напрямком полум'я 2,5–3,5 м/с і 5–7 м/с у печах з підковоподібним напрямком полум'я.

Довжина факела полум'я повинна бути такою, щоб горіння повністю закінчувалося біля протилежної стінки полум'яного простору. При малій довжині факела буде недовикористане потенційне тепло палива. При надлишковій довжині факела буде відбуватися підвищене зношування огорожі полум'яного простору.

За практичними даними у ванних печах з поперечним напрямком руху полум'я сумарна площа перетину впускників пальників становить 3,5–5 %, а у ванних печах з підковоподібним полум'ям – 1,5–2,5 % від площі дзеркала варильної частини басейну, відповідно. Сумарну ширину впускників пальників приймають за 50–80 % від довжини стінки, уздовж якої вони розташовані.

При розташуванні пальників по довжині басейну (печі з поперечним розвитком руху полум'я) площі перетинів впускників не однакові, тому що через пальники, розташовані над шихтою (зона варіння), подається значно більше палива та повітря, ніж через пальники, розташовані в зоні освітлення скломаси, незважаючи на те, що температура в зоні освітлення вища.

При поперечному напрямку полум'я перші впускники пальників розташовують на достатній відстані від торцевої стіни, щоб уникнути її прогорання.

У малих ванних печах ширина впускників 0,7–0,9 м, а в середніх і великих сягає 2 м. У малих печах висота впускників пальників становить 0,4 м та зі збільшенням розмірів печей досягає 0,7–0,9 м. Факельні пальники мають ряд переваг: можливість створення факелів з необхідними розмірами та

властивостями, надійність роботи, широкі межі регулювання. Горіння відбувається з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 1,05-1,3$.

Умови факельного спалювання природного газу досить складні, тому що малий об'єм холодного природного газу необхідно змішати з більшим об'ємом повітря, нагрітого до 1000–1250 °С. При поганому змішуванні спостерігаються багатшаровість факела та наявність у димових газах, що відходять, незгорілих складників навіть при значному коефіцієнті надлишку повітря.

Форма факела залежить від конструкції пальника. Можливі три основних напрямки факела стосовно поверхні скломаси печі: різкий нахил до дзеркала під кутом 30...45 °, горизонтально, слабкий нахил під кутом 10–20 °. При різкому нахилі факела значна частина поверхні скломаси залишається не покритою полум'ям, тобто обігрівується нерівномірно. У зв'язку із цим різко нахиляти факел не рекомендується. При розташуванні факела паралельно дзеркалу печі полум'я не стикається зі скломасою. Воно рухається по всій ширині печі спокійно, без істотних температурних перепадів. Однак при горизонтальному напрямку факела не досягається повного використання випромінювання полум'я. Найбільш доцільно вводити факел з нахилом 10...20° до дзеркала скломаси печі. Факел повинен забезпечувати необхідну теплопередачу та мати певну довжину та настільність. Короткий і гострий факел розвиває високу температуру, але його теплопередача обмежена невеликою ділянкою. Довгий і м'який факел покриває більшу поверхню печі. У широких ванних печах варто домагатися більш м'якого настільного факела. Необхідні настільність і довжина факела забезпечуються при малому надлишку повітря.

Для кладки каналів, склепінь і вльотів шахтних пальників використовують високовогнетривкі електроплавлені матеріали (бакор та корунд). Кладку пальників покривають двошаровою тепловою ізоляцією.

4.2 Пристрої для утилізації теплоти димових газів

У ванних та горшкових печах процес скловаріння відбувається при високих температурах у межах 1450–1650 °С. Для досягнення необхідної температури в робочій камері, підвищення теплового ККД печі та температури горіння повітря підігривають до певної температури. Підігрів повітря, що надходять у піч, здійснюється за рахунок тепла газів, що виходять із робочої камери печі. Для підігріву повітря застосовують два види теплообмінних пристроїв: рекуператори та регенератори.

У рекуператорах і регенераторах, що є утилізаторами теплоти димових газів, використовується до 45–60 % їх теплоти. Ця теплота може бути також використана для одержання пару, підігріву води та сушіння матеріалів. При досить високій температурі димових газів (вище 400 °С), перед димарем встановлюють казани-утилізатори або водопідігрівачі.

Рекуператори

Рекуператори являють собою теплообмінні пристрої, у яких передача тепла від гарячих газів, що відходять, до повітря, що нагрівається, здійснюється безупинно через розділювальну стінку прямою, протитоку або перехресним током (рис. 4.5). При підігріві повітря в рекуператорах напрямок полум'я в печі залишається постійним. Режим теплопередачі в цих пристроях стаціонарний. Рекуператори бувають керамічні та металеві. У керамічних рекуператорах через їхню недостатню густину можна підігрівати тільки повітря до температури 800–1000 °С. У металевих рекуператорах допускається підігрів повітря до 500–600 °С.

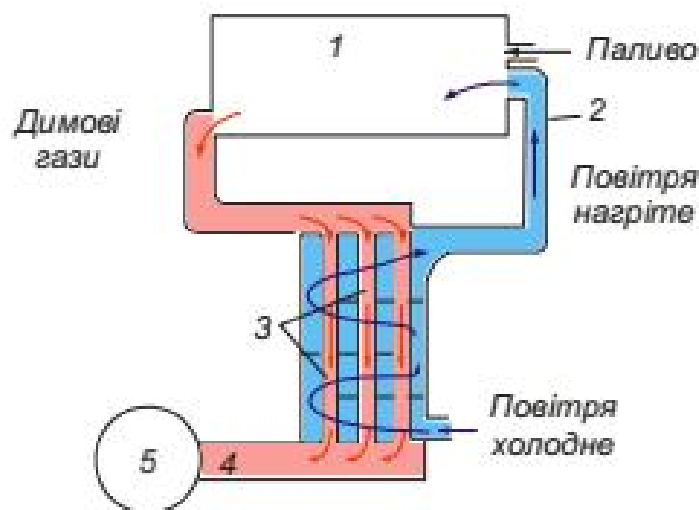


Рисунок 4.5 – Принцип дії рекуператора:

1 – полум'яний простір; 2 – повітряний канал; 3 – теплообмінні канали рекуператора; 4 – димовий канал; 5 – димотяг

Регенератори

Регенератори являють собою камери, заповнені ґратчастою насадкою з вогнетривкої цегли, що виконує роль акумулятора тепла. Робота регенераторів заснована на періодичній акумуляції тепла газів, що відходять, з наступною віддачею повітря, що нагрівається. У кожний окремий період через насадки проходить тільки одне середовище – або те, що нагріває, або те, що гріється. На рис. 4.6 наведена схема дії регенератора.

Атмосферне повітря при відкритому повітряному клапані 10 (лівому) засмоктується через забірник повітря 12 у горизонтальний канал і далі, повернувши нагору, надходить у регенератор 7 (лівий). Проходячи через розігріту насадку 8, підігрівається та надходить у пальник 5. На виході із впускника воно надходить у полуменевий простір 1, змішуючись при цьому з газоподібним або рідким паливом 4. Факел, що утворюється, обігріває скломасу 3. Димові гази, що утворюються, надходять у протилежний пальник 6. Далі вони опускаються в регенераторі 7 (правому), віддаючи своє тепло насадці 9. Далі, пройшовши через горизонтальний канал, при відкритому шибері 11 (правому) вони надходять у димовий канал 13 і далі в димар.

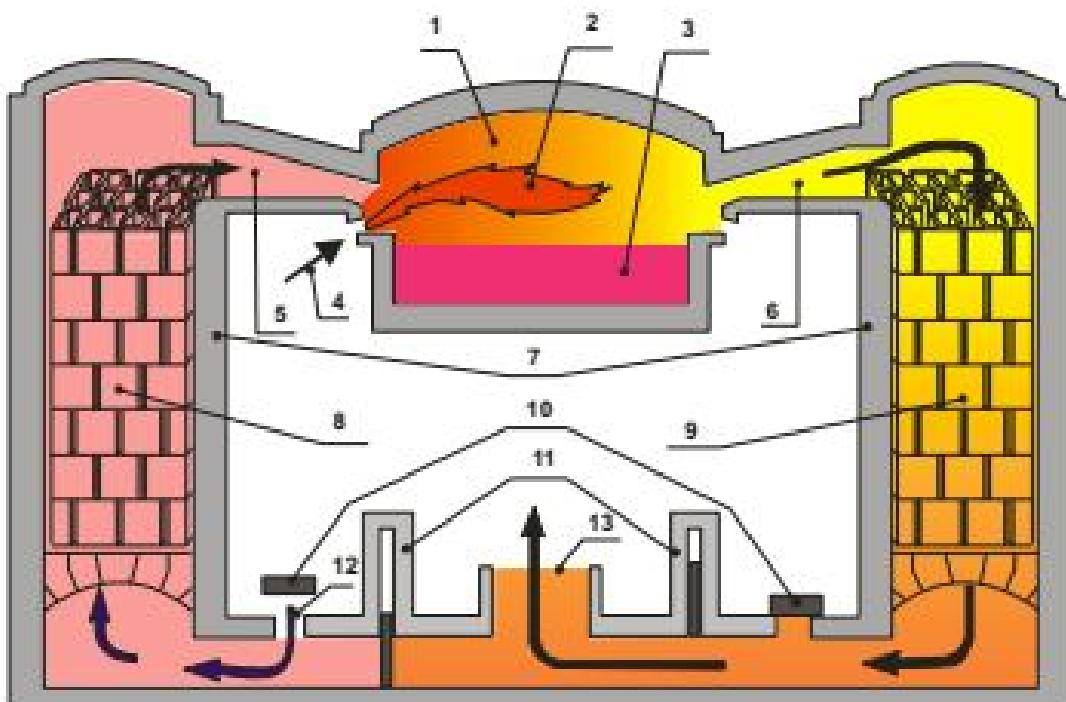


Рисунок 4.6 – Схема роботи регенераторів:

- 1 – полуменевий простір; 2 – факел; 3 – скломаса; 4 – подача палива;
- 5,6 – пальники (працюючий та непрацюючий); 7 – регенератори;
- 8,9 – насадки регенераторів (яка охолоджується та та, що нагрівається);
- 10 – повітряні клапани (відкритий та закритий); 11 – шибери (закритий і відкритий); 12 – відкритий повітрязабірник; 13 – канал який відводить димові гази на димар

Через певний час напрямок руху повітря та димових газів змінюється на протилежний. Здійснюється так званий перекид полум'я. Він виконується в наступній послідовності.

- 2) Припиняється подача палива з лівої сторони 4.

3) Лівий повітряний клапан 10 закривається, правий – відкривається. Лівий шибер 11 відкривається, правий – закривається. Перемикання клапанів і шиберів відбувається одночасно.

1) Вмикається подача палива з правої сторони. регенераторах повітря підігрівають до 900–1000 °С. При використанні висококалорійного палива повітря може бути підігріте до 1100–1250 °С.

Для нормальної роботи скловарних печей необхідно, щоб у робочу камеру постійно надходило підігріте повітря. З цією метою на печі встановлюють регенератори попарно. Насадка їх по черзі то нагрівається газами, що відходять, то передає акумульоване тепло повітря.

Існує кілька типів кладки такої насадки регенераторів – рис. 4.7. Насадку регенераторів можна викладати так, що цеглини утворять суцільні вертикальні канали.

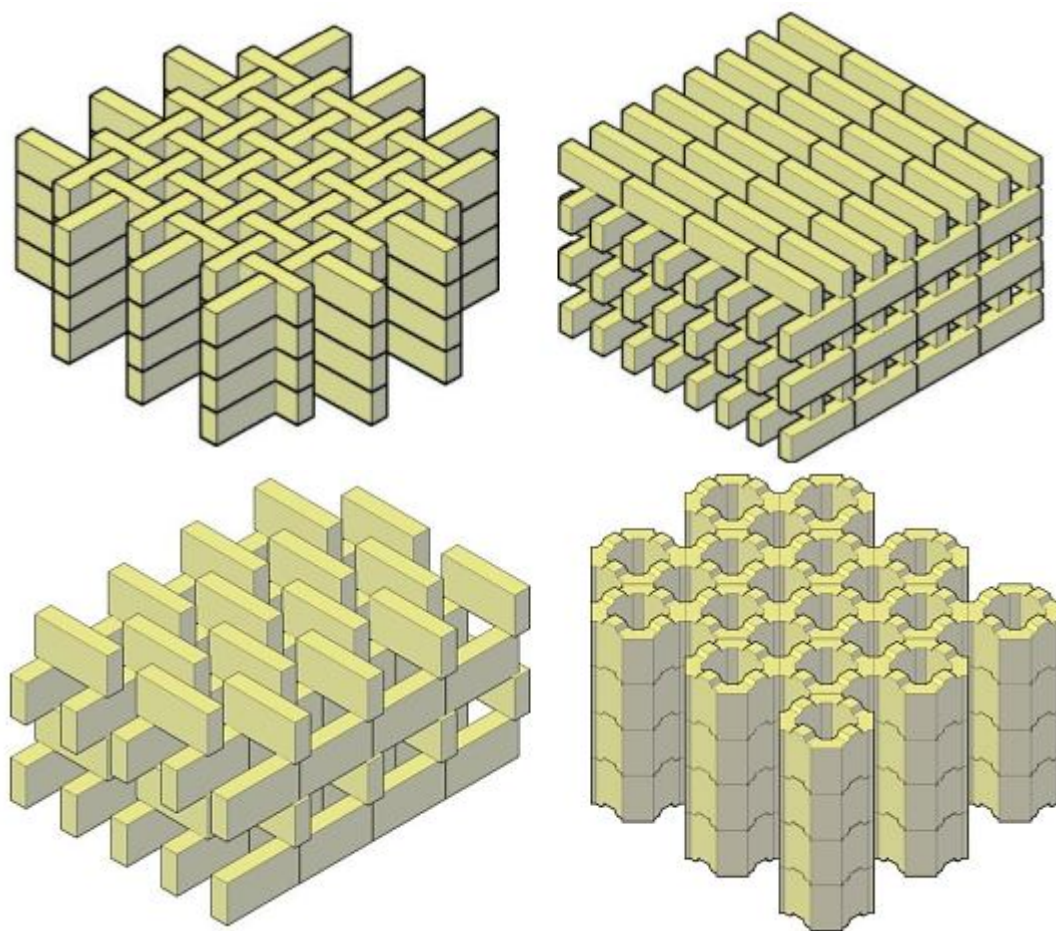


Рисунок 4.7– Типи елементів насадок регенераторів

Тривалість подачі повітря або горючого газу (або період відводу димових газів) становить для ванних і горшкових печей 30 хв. Протягом 30 хв. Через насадки регенераторів проходять димові гази, віддаючи кладці своє тепло.

Через 30 хвилин у ці нагріті насадки замість газів, що відходять, надходить холодне повітря. Акумуляоване насадковими ґратами тепло передається повітрю і воно нагрівається до необхідної температури. Поступово, у міру віддачі тепла, насадкові ґрати остигають, температура повітря знижується, і по досягненні певної межі (через 30 хв.) процес повторюється, тобто через регенератори знову пропускаються димові гази, насадкові ґрати акумулюють тепло, потім передають його повітрю і т. ін.

Гази, що гріють, надходять у регенератори з температурою 1350–1550 °С і залишають їх з температурою 300–500 °С.

Розташування регенераторів залежить від типу скловарної печі. У ванних печах з поперечним напрямком полум'я регенератори розташовують уздовж поздовжніх сторін під пальниками, а у ванних печах з підковоподібним полум'ям – з торця печі.

4.3 Тепловий та аеродинамічний режими роботи печі

Склад газового середовища

Успішне протікання процесу варіння скла значною мірою залежить від характеру газового середовища та режиму тисків, що підтримуються у робочій камері ванної печі. Склад газового середовища та режим тисків визначаються технологічними та теплотехнічними вимогами.

Відновне газове середовище створюється спалюванням палива при мінімальному коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1,0-1,05$.

Окисне газове середовище створюється спалюванням палива при підвищеному коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1,2-1,3$.

Характер полум'я повинен враховуватися при варінні стекел, у яких є компоненти, що легко змінюють ступінь окиснення. Так при варінні плюмбумвмісних стекел (оптичні, кришталі) завжди потрібне окисне газове середовище для запобігання можливого відновлення оксиду плюмбуму до елементарного свинцю. При варінні безбарвних стекел, щоб уникнути можливого їхнього забарвлення завжди присутніми в піску оксидами феруму, завжди бажане окисне середовище для переведення феруму, що інтенсивно забарвлює, в менш окисну форму.

Особливо чутливі до складу газового середовища кольорові стекла. Забарвлення скла в синій колір окисом міді повинне здійснюватися тільки в окисному середовищі. Забарвлення скла сполуками нікелю, хрому та кобальту не залежить від газового режиму. При варінні стекел, забарвлених

молекулярними барвниками на основі сульфідів і селенідів феруму, кадмію, – повинне підтримуватися відновне середовище.

Характер газового середовища (відновного, нейтрального або окисного) регулюється зміною тяги та витратою повітря.

Режим тисків

Ванна піч не є герметично ізольованим тепловим агрегатом. При надлишковому тиску газів вони вибиваються з печі назовні, при зниженому – відбувається підсмоктування зовнішнього повітря. Негативним проявом першого випадку будуть зайва загазованість машинно-ванного цеху та втрати тепла в навколишнє середовище, що потребує додаткової витрати палива. Позитивним фактором буде можливість точного дотримання окисно-відновного режиму газового простору.

У другому випадку підсмоктування холодного повітря також потребує зайвої витрати палива. Підсмоктування зовнішнього повітря може створити зони з непрогнозованою окисною атмосферою. Тому другий варіант завжди буде неприйнятним при необхідності підтримки відновних умов варіння.

Для створення відновного середовища підвищують тиск газів до певної межі – не вище $10 \div 30$ Па. Окисне середовище в печі створюється при тиску, що на $10 \div 50$ Па нижче атмосферного. У більшості випадків у варильній зоні ванних печей підтримується слабо позитивний тиск газів, а в остуджувальній і виробній зонах – нейтральний або слабо позитивний. Для регулювання та підтримки необхідного складу газового середовища та режиму тисків ванні печі повинні бути оснащені автоматичними регуляторами тиску газів і автоматичними газоаналізаторами димових газів.

Температурний режим

У ваннах печах безперервної дії окремі стадії процесу скловаріння відбуваються у певній послідовності по довжині печі та вимагають створення необхідного температурного режиму газового середовища, яке повинне бути строго незмінним у часі. Розподіл температур по довжині та ширині ванних печей залежить від властивостей скла та умов варіння.

При варінні звичайних стекол лужно-вапняного складу температура на початку зони варіння (у завантажувальній кишені) повинна бути не нижче $1400\text{--}1450$ °С, тому що в цій частині басейну печі відбуваються нагрівання, розплавлення та провар шихти, тобто завершення стадій силікатоутворення, склоутворення та часткове освітлення та гомогенізація скломаси.

Температура скломаси в зоні завантажувальній кишені звичайно становить не менш $1200\text{--}1250$ °С.

У зоні освітлення температура газового середовища повинна підтримуватися максимальною в інтервалі 1500–1600 °С, що залежить від складу скла. При таких температурах в'язкість скломаси знижується, відбувається інтенсивне освітлення та завершується гомогенізація.

У зоні остудження температура газового середовища плавно знижується до 1180–1280 °С, що приводить до збільшення в'язкості скломаси.

У зоні виробки температурний режим встановлюється залежно від умов, необхідних для нормальної виробки скломаси та формування з неї скловиробів.

Газовий режим

У працюючих ванних печах відбувається безперервний рух повітря, газоподібного палива та продуктів згоряння. Рух повітря у напрямку до полуменевого простору робочої камери печі викликається геометричним напором, що створюється регенераторами, а іноді та вентиляторами, які нагнітають повітря. З печі продукти згоряння (димові гази) відводять за допомогою димаря та димотягів.

Розподіл тисків і температур у скловарній пічній установці показаний на рис. 4.8.

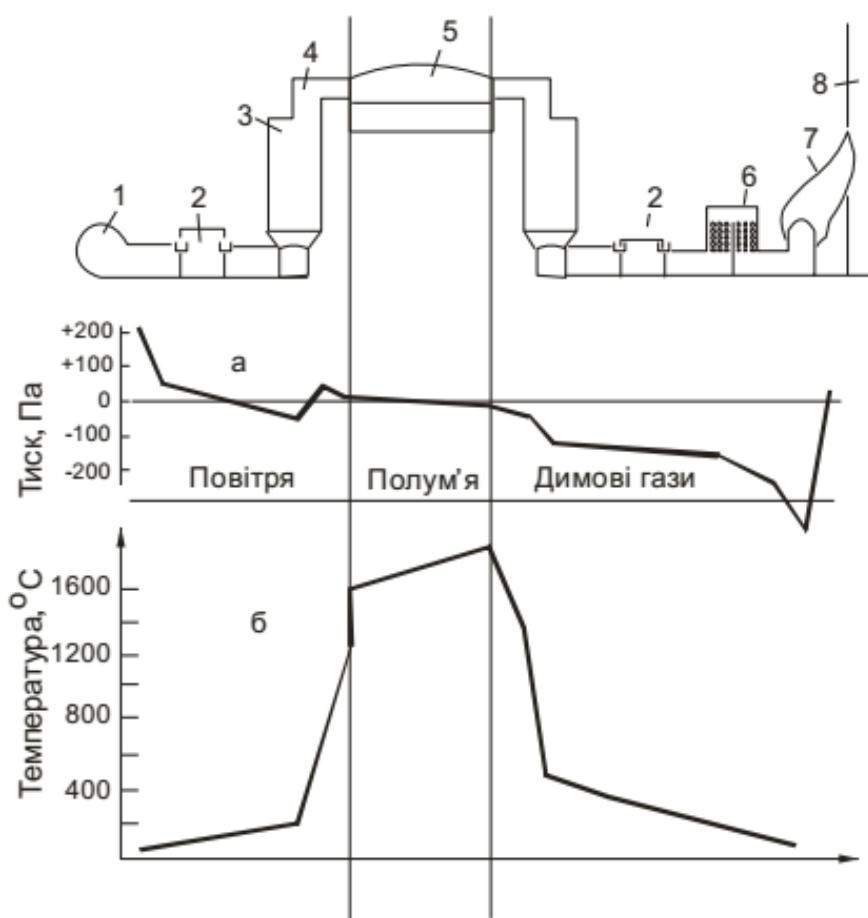


Рисунок 4.8– Розподіл тисків (а) і температур (б) у скловарній пічній

установці

Повітря, необхідне для горіння, надходить у полуменевий простір 5 ванної скловарної печі під дією геометричного напору, який створюється в регенераторах 3 (або рекуператорах) і пальниках 4. У сучасних великих ванних печах до цього напору додається напір, що створюється вентиляторами 1, які нагнітають повітря в переводний клапан 2. Природний газ або рідке паливо надходить у пальник або камеру попереднього часткового згорання, а іноді безпосередньо в робочий простір. Гази, що відходять, викидаються в атмосферу через димар 8. Опір на шляху димових газів більший, ніж на шляху повітря, тому що димові гази переборюють негативний геометричний напір у регенераторах (або рекуператорах) і пальниках. Робота скловарних печей інтенсифікується, а використання тепла поліпшується у випадку установки казанів-утилізаторів або водопідігрівачів 6, що пов'язане зі збільшенням аеродинамічних опорів на шляху димових газів. Для їхнього подолання в димаря додатково встановлюють димотяг 7.

Тиск газів у робочому просторі печі біля дзеркала скломаси звичайно підтримують близьким до нуля, щоб запобігти підсмоктуванню холодного повітря або вибиванню назовні гарячих газів. Біля основи регенераторів (або рекуператорів) тиск негативний.

4.4 Електрична варка скла

Електричні печі поділяють на дугової, високочастотні та печі опору.

У *дугових печах* нагрівання відбувається від дугового розряду між скломасою і електродом (прямої дії) або між електродами (непрямої дії). Дугові печі мають обмежене застосування через те, що при використанні графітових або вугільних електродів відбувається забруднення та фарбування скломаси продуктами їхнього розкладання. *Високочастотні печі* — печі односторонньої періодичної дії. Розрізняють:

а) печі прямого нагрівання – нагрівання шихти та скла відбувається за рахунок діелектричних втрат;

б) печі непрямого нагрівання – нагрівання шихти та скла відбувається вихровими струмами, що виникають поза скломасою.

Високочастотні печі застосовують для виробництва оптичних, тугоплавких і технічних стекол. Потужність високочастотних установок становить 100–200 кВт.

Печі опору підрозділяються на печі прямої дії та печі непрямої дії. Печі непрямої дії застосовують при виробленні скляного волокна, кварцового скла,

склоцементу. Для нагрівачів використовують платинові сплави, вольфрам і графіт.

У печах прямої дії теплота виділяється безпосередньо в скломасі. Електричні скловарні печі промислового призначення є, саме, печами прямої дії. Коли йдеться про електричне варіння скла, мається на увазі саме цей випадок.

Електричне варіння – перспективний спосіб варіння різних видів скла. В цьому випадку теплота, необхідна для протікання фізико-хімічних процесів, виділяється в самій скломасі, тобто силікатний розплав відіграє роль активного опору. Відомо, що при високих температурах у силікатних розплавах з'являється іонна провідність (провідність другого роду). Живлення електропечей здійснюється змінним струмом промислової частоти (при постійному струмі буде відбуватися електроліз розплаву). Іноді використовують і струми підвищеної частоти. Перспективність електричних скловарних печей у порівнянні з полумєневими полягає в більш високій їхній економічності та ефективності:

- ККД електричних печей досягає 60% і більше. Це обумовлюється тим, що відсутні втрати теплоти з продуктами горіння, значно скорочуються втрати теплоти через кладку в навколишній простір, тому що тепло виділяється усередині самої скломаси.

- Внутрішнє об'ємне виділення теплоти в скломасі призводить до того, що вогнетривка кладка працює в менш напружених умовах. Це дозволяє значно підвищувати температуру варіння (не підвищуючи температуру огорожень) і тим самим одержувати скло більш високої якості. В електричних печах вище питоме знімання скломаси.

- Істотно легше здійснюється автоматизація.

- Зменшуються капіталовкладення на будівництво, тому що їхня конструкція простіше.

- Значно поліпшуються екологічні аспекти скловаріння. Не існує виносу шихти полумєневими газами. Випаровування деяких компонентів, у тому числі токсичних, можна звести до мінімуму. Наприклад, перехід на електроварку свинцевого оптичного скла знижує втрати свинцевого сурику до 0,5–1,0 %.

У печах з електричним обігрівом всі стадії варіння скла здійснюють за рахунок теплоти, що виділяється в скломасі при проходженні в ній електричного струму.

Теплообмін у ванних печах із чисто електричним обігрівом значно відрізняється від теплообміну в полумєневих печах, тому що в них відсутні високотемпературне газове середовище та кладка, а джерело теплоти перебуває

усередині самої скломаси. Технологічними особливостями варіння скла в електричних печах є виділення теплоти в скломасі, що обумовлює необхідний розподіл температури по глибині печі, при цьому максимальна температура перебуває на рівні електродів. Наявність потужних вертикальних конвекційних потоків обумовлює питоме знімання скломаси майже вдвічі більше, ніж у полуменевих печах.

В основі класифікації електричних скловарних печей лежить напрямок виробничого потоку скломаси. Відповідно до цього печі можуть бути горизонтальними (вироблюваний потік і процес варіння спрямовані горизонтально) і вертикальними (вироблюваний потік і процес варіння спрямовані вертикально).

Конструкційні особливості електричних скловарних печей

Конструкція ванн електропечей з горизонтальним потоком не відрізняється принципово від відомих печей з полуменевим обігрівом. Печі з горизонтальним способом варіння по довжині, як правило, розділені на дві-три зони (варіння, освітлення та студки), що сполучаються за допомогою протоки. Єдина відмінність – істотно занижене склепіння (може бути плоским), тому що не існує «полуменевого простору». При цьому варильна частина (або її початкова ділянка) може взагалі не мати склепіння. Тоді шихта повністю покриває рівень скломаси, забезпечуючи тим самим гарну термічну ізоляцію.

В електропечах з холодною верхньою частиною плавлення шару шихти відбувається тільки знизу, тому що над шихтою підтримується низька температура (не вище 300 °С). Це дозволяє варити стекла із шихт, що містять легкі компоненти (B_2O_3 , PbO , та ін.). У процесі варіння зазначені компоненти конденсуються в шарі відносно холодної шихти та майже повністю затримуються в ній.

Конструкція електричної печі та електричне поле, що створюється в скломасі, залежать від виду електричного струму, способу установки електродів і хімічного складу скла. При варінні лужних складів стекол у різних конструкціях таких печей напруга електроживлення коливається в межах від 60 до 130 В. При варінні малолужних, безлужних і алюмоборосилікатних стекол електрична напруга залежить від габаритних розмірів печей і перебуває в межах від 200 до 400 В.

Струмове навантаження залежить від електричної потужності, що вводиться в піч, опору скломаси та лежить у межах 1000–6000 А.

Витрата електроенергії на 1 кг звареної скломаси коливається в межах 0,8–2,7 кВт·год, а ККД – 50–80%.

У наш час актуальні електричні скловарні печі з вертикальним відробковим потоком скломаси і з холодною верхньою частиною варильного басейну.

Такі печі конструюють у вигляді блоків з діоксиду олова та використовують для варіння технічних стекел. Як приклад (рис. 17) показана піч з однорядним розташуванням електродів.

Електричні печі більшої продуктивності відрізняються збільшеними розмірами басейну та більшим числом електродів. На рис. 18 наведена схема печі з донними молібденовими електродами.

Електроди скловарних печей

Основне призначення електродів – підвести до скломаси змінний електричний струм. Контакткування електродів з високотемпературним ($1200\div 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) і хімічно активним розплавом скла обумовлює підвищені вимоги до них.

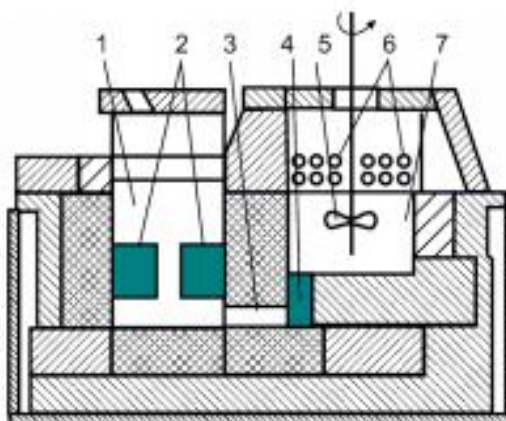


Рисунок 4.9 – Схема електричної ванної печі для варіння технічного скла:
1 – варильний басейн; 2 – електроди варильного басейну; 3 – протока; 4 – електроди вертикального каналу; 5 – мішалка; 6 – силітові нагрівачі; 7 – виробків басейн

Матеріал електродів повинен бути жаростійким, корозійностійким і мати достатню механічну міцність при високих температурах. Продукти взаємодії між електродом і скломасою не повинні забарвлювати скломасу. Матеріал електрода повинен мати невеликий питомий електричний опір і гарно змочуватися скломасою. При гарному змочуванні забезпечується мінімальний перехідний опір між електродом і скломасою, що дозволяє підвищити припустиму щільність струму. Як матеріали електродів застосовують метали, графіт і оксиди металів.

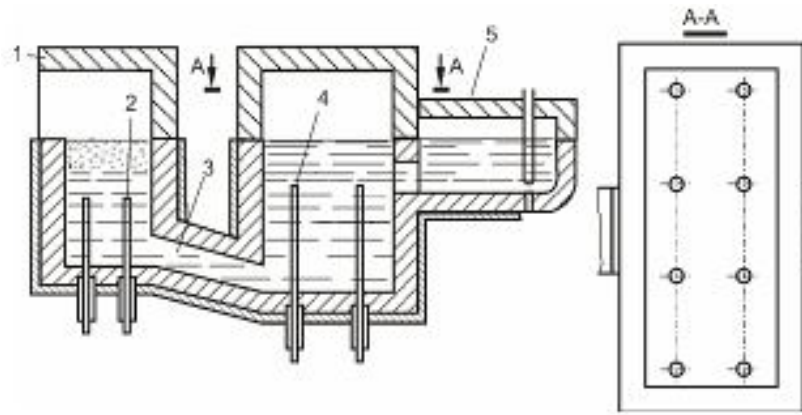


Рисунок 4.10 – Схема електричної скловарної печі технічного скла з донними електродами: 1 – варильний басейн; 2,4 – молибденові електроди; 3 – протока; 5 – виробковий басейн

Металеві електроди звичайно виготовляють із чистого заліза, хромонікелевих сплавів, молибдену, платини. Електроди із заліза та хромонікелевих сплавів мають низьку жаростійкість і корозійну стійкість, тому вони не знайшли великого поширення. Внаслідок високої вартості мають обмежене застосування також електроди із платини. З усіх металів молибден найбільшою мірою відповідає вимогам, що висуваються до матеріалів електродів. Цей метал має високу електричну провідність і малий перехідний електричний опір на границі зі скломасою, що забезпечує порівняно високу припустиму щільність струму на поверхні електрода (3 А/см^2). Низька теплоємність, висока теплопровідність і низький коефіцієнт лінійного розширення молибдену дозволяють йому витримувати значні теплові удари. Важливою перевагою молибдену перед іншими недорогими для електродів є його сумісність із багатьма стеклами. Не рекомендується використовувати його лише при варінні стекол, що містять свинець, сурму, мідь, залізо, марганець, хром. Ці компоненти, взаємодіючи з молибденом, викликають його інтенсивну корозію або відновлюються до чистих металів.

Графітові електроди дешевше металевих, менше кородують під дією скломаси, мають достатню механічну міцність при високій температурі, мають меншу густину, ніж у скломасі, внаслідок чого при поломці не занурюються на дно, а спливають на її поверхню.

Однак графітові електроди мають ряд істотних недоліків, що обумовило переважне поширення молибденових електродів. Це, по-перше, високий перехідний електричний опір між електродами та скломасою, в результаті чого припустима щільність струму становить усього $0,1 \div 0,3 \text{ А/см}^2$, тобто на порядок менше, ніж у молибденових електродів; по-друге, при використанні графітових електродів відбувається відновлення деяких оксидів у склі. Тому графітові електроди не можна застосовувати для варіння боросилікатних, свинцевих і

деяких кольорових стеклах. На повітрі ці електроди, як і молібденові, окисляються при температурі вище 500–600 °С.

Оксидно-металеві електроди виготовляють із оксидів олова, хрому, рідкоземельних елементів. Найбільше широко застосовуються в скляній промисловості електроди з діоксиду олова SnO_2 , або, як їх ще називають, оксидно-олов'яні електроди.

Діоксид олова являє собою кераміку, що поєднує властивості електричної провідності при високій температурі з тугоплавкістю.

Електроди з діоксиду олова мають високу корозійну стійкість до впливу скломаси та не викликають її фарбування. Максимальною робочою температурою для електродів з діоксиду олова вважають 1500 °С, хоча можлива експлуатація при більш високій температурі, але за умов зниженої щільності струму, зі зменшенням якої термін служби електродів збільшується. При експлуатації зазначених електродів у варильних частинах скловарних печей рекомендується щільність струму 0,4–0,5 А/см².

5 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЛИСТОВОГО СКЛА

Листове скло – важливий вид продукції, що застосовується в цивільному і промисловому будівництві, на різних видах транспорту, в побуті та меблях.

Листовим склом називають вироби зі скла, що виробляються у вигляді плоских листів, товщина яких стосовно довжини і ширини порівняно невелика і складає орієнтовно 0,15–1,5%. На долю листового скла у світі припадає не менше 50 % його випуску за масою в порівнянні з іншими видами скляної продукції. Листове скло належить до тих будівельних матеріалів, котрі найбільшим чином повипивали і впливають на розвиток будівельної індустрії та архітектури. В поняття “листове скло” входять віконне і вітринне, отримане вертикальним витягуванням, та поліроване отримане за флоат-способом. Останнє застосовується для склопакетів, в автомобіле- та авіабудуванні, на залізничному і водному транспорті. Листове скло охоплює широкий асортимент різних кольорів для виготовлення світильників, вітражів, сонцезахисне та фотохромне, візерункове та армоване для житлового і Промислового будівництва; дзеркальне, гартоване, багатопарове тощо.

Широкому застосуванню листового скла сприяють такі властивості як прозорість, хімічна стійкість, гігієнічність, низька провідність. Все це, враховуючи просту технологію виробництва та доступність сировинної бази, забезпечує подальше розширення асортименту виробів з листового скла. Листове скло виготовляється згідно ДСТУ БВ. 2.7-122-2003.

5.1 Класифікація та вимоги до листового скла

Листове скло – безбарвне, прозоре, натрій-кальцій-силікатне. Воно може бути твердих (ТР) і вільних (СВР) розмірів. Перше постачається за специфікацією споживача, друге виготовляється і постачається в заводському асортименті розмірів.

Скло відповідно до його оптичних викривлень і допустимих вад класифікується на марки: М0; М1; М2; М3; М4; М5; М6 і М7, за товщиною: від 1 до 25 мм та за кількістю допустимих вад, табл.10.

Умовне позначення листового скла повинно складатися з марки, категорії розмірів (ТР, СВР), довжина, ширина, товщина (розміри в міліметрах) та позначення стандарту, наприклад: скло листове М1-ТР-1800x1200x4 ДСТУ Б.В. 2.7-122-2003. Величини коефіцієнта пропускання світла, в залежності від товщини скла, наведені в табл. 5.1, а оптичні спотворення скла повинні відповідати вимогам, наведеним в табл.5.2 та 5.3.

Таблиця 5.1 – Вимоги до листового скла за кількістю та розмірами вад

№ з/п	Марка скла	Загальна кількість допустимих вад розміром більше 0,5 мм на один лист скла площею, м ²					Розміри вад, мм не більше	
		до 1	від 1 до 5	від 5 до 10	від 10 до 15	від 15	локальні	лінійні
1	M0	0	0	1	2	3	2	5
2	M1	1	2	3	4	5	2	10
3	M2	1	3	4	6	7	3	20
4	M3	1	4	5	8	12	3	зо
5	M4	1	5	6	10	15	3	зо
6	M5	2	7	10	15	20	3	50
7	M6	2	10	15	20	30	3	100
8	M7	не нормується					не нормується	

Таблиця 5.2 – Допустимі оптичні спотворення до листового скла

Назва показника	Норма для скла марок							
	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Оптичні викривлення, видимі у прохідному світлі для скла товщиною:	не допускається, викривлення смуг екрана							
	«зєбра»				«цегляна стіна»			
	під кутом, град							
- до 2,5 мм	45	40	35	30	45	60	90	
- від 2,5 мм	50	45	40	35	45	45	90	

Таблиця 5.3 – Коефіцієнт спрямованого пропускання світла листового

скла

Товщина скла, мм	1,0	2,0	3,5	6,0	7,0	8,0	10,0	12,0	15,0	19,0	25,10
	1,5	2,5	4,0								
		3,0	5,0								
Коефіцієнти спрямованого пропускання світла, не менше	0,90	0,89	0,88	0,87	0,85	0,83	0,81	0,79	0,76	0,72	0,67

Величина залишкових внутрішніх напружень скла не повинна бути більше 70 нм/см. Водостійкість скла не повинна бути нижчою IV класу за ГОСТ 10134.1.

Листове скло поділяється на: вертикального витягування (безколірне і кольорове), прокочуване (безколірне і кольорове), флоат-скло (безколірне, кольорове та з плівковим покриттям).

Листове скло за областями застосування класифікується на: віконне, вітринне і технічне. Віконне скло застосовується для заповнення світлових прорізів в будинках та спорудах промислового, громадського, житлового призначення тощо. Воно може бути блідо-зеленого або блідо-голубого

відтінків. Розміри: шириною від 500...925 мм та довжиною 950...1575 мм.

Вітринне скло застосовують для засклення вітрин і великих світлових прорізів в торгових і громадських будівлях. Розміри, мм: 2350x1950 до 2950x2950 мм. До технічних видів листового скла відносяться: поліроване, меблеве як правило з фацетом, дзеркальне, фото-скло (для фотопластинок).

Листове безколірне, технічне, накладне кольорове скло має світло-технічне та архітектурно-декоративне призначення, скло з плівковим покриттям застосовується в різних видах транспорту, як радіозахисне в приміщеннях і зонах з підвищеною радіацією, і тепло- сонцезахисні в районах з підвищеною сонячною радіацією. Декоративне і візерункове скло застосовується для створення рівномірного м'якого освітлення та у випадку необхідності захисту приміщення від дії прямих сонячних променів. До цієї широкої групи входять скла, армовані металевою сіткою, яка запобігає розсипанню при ударах і за дії високих температур (при пожежах), а також безпечне — гартоване тришарове (триплекс) та багатошарове для транспортних засобів, куленепробивне для захисту персоналу і цінностей, марбіліт для внутрішнього личкування, стемаліт - для зовнішнього личкування будівель.

5.2. Склади та властивості листового скла

Склади листового скла повинні характеризуватися:

- достатньою швидкістю тверднення, щоб забезпечити високу продуктивність машин вертикального витягування скла (ВВС);
- низькою температурою кристалізації, щоб уникнути можливості утворення і росту кристалів в процесі формування стрічки;
- високою швидкістю варіння;
- можливістю застосовувати недефіцитні, дешеві, доступні сировинні матеріали.

У склад листового скла входять оксиди SiO_2 – 71,5–73,0; Al_2O_3 – 1,0–2,0; Fe_2O_3 – 0,08–1,0; CaO – 6,6–9,0; MgO – 3,5–4,4; Na_2O – 13,2–15,0; K_2O – 0,1–1,0; SO_3 – 0,3–0,5. Такий вміст оксидів обґрунтований частковою заміною CaO на MgO та SiO_2 на Al_2O_3 , що знижує кристалізаційну здатність скла. Такі склади забезпечують підвищені швидкості формування стрічки скла та покращення його хімічної стійкості. Вміст небажаних шкідливих оксидів заліза у складі скла пов'язаний з їх вмістом у сировинних матеріалах. Застосування деяких алюмовмісних сировинних матеріалів для складання шихти забезпечує входження у склад скла K_2O , який позитивно впливає на його в'язкість, виробні властивості та кристалізаційну здатність. З табл. 5.4 видно, що склади листового скла, окрім марбіліту, містять відносно невисокий вміст лужних

оксидів, що викликає деяке підвищення його кристалізаційної здатності, але цей недолік компенсується введенням в його склад оптимальної кількості Al_2O_3 і MgO . Відомо, що істотний вплив на абсолютне значення в'язкості і на швидкість її зміни з температурою виявляє склад скла. Оксиди, які входять до складу скла, за їх впливом на в'язкість розташовують у такий ряд: $Al_2O_3 > SiO_2 > MgO > CaO > K_2O > Na_2O$.

Таблиця 5.4 – Склади листового скла

Скло	Спосіб виробництва	Заводи країн	Вміст оксидів, мас.%								
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_2	інші оксиди
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
віконне вітринне неполіроване технічне неполіроване фотоскло поглинаюче контрастне	безчовникове вертикального витагування	Україна- Росія	72,00- 72,80	1,50- 1,70	0,10	8,00- 8,10	3,50- 3,80	13,20- 13,50	0,50	0,50	CoO – 0,003; NiO – 0,0216
		Бельгія	71,55	1,3	0,09	8,56	3,86	14,13	0,28	0,30	
		Польща	72,83	1,53	0,08	8,86	2,72	13,08	-	0,30	
		США Україна	72,90 72,50	1,30 1,50- 1,90	0,10 0,70- 1,0	8,60 7,65	3,50 3,27	13,20 13,90	0,20 -	0,20 0,80	
		Україна	71,20	1,30	0,10	7,75	3,30	16,40	-	0,50	
візерункове армоване	неперервне прокочуване	Росія	72,50	0,90- 1,00	0,08- 0,13	8,50- 8,90	3,40- 3,55	13,20- 13,80	0- 0,54	0,40- 0,50	
		Франція	71,0	0,70	0,08	11,10	3,00	13,50	-	0,60	
		Англія	79,15	0,86	0,13	8,98	3,28	13,24	-	0,31	
флоат-скло	флоат-скло	Англія	72,39	1,39	0,12	9,17	3,13	13,29	-	0,34	
		Україна- Росія	72,9	1,00	0,10	8,9	3,40	13,50	-	0,30	
кольорове накладне	човникове вертикального витагування	Україна- Росія	73,00	1,00	0,10	8,60- 9,00	3,20- 3,60	13,40- 13,50	-	0,30	
оранжеве жовте зелене синє фіолетове	періодичне прокочування	Україна- Росія	67,00	-	0,10	-	-	12,00	4	-	V ₂ O ₅ – 4,00; ZnO – 13,00; вугілля 0,10; вугілля – 0,5-0,7; CuO – 2,4; Cr ₂ O ₃ – 0,6; As ₂ O ₃ – 0,3; CoO – 1-2 Mn ₂ O ₃ – 8
71,20			1,80	0,10	7,50	3,50	16,00	-	-		
71,20			1,80	0,10	7,50	3,50	15,00	1,00	-		
72,50 68,70			1,00 1,00	0,10 0,10	6,50 4,00	3,50 2,50	15,50 14,80	1,00 1,00	-		
глушене марблінг білий чорний жовтий салатовий голубий фіолетовий			65,10	9,00	0,10	2,00		15,90	1,00		As ₂ O ₃ – 0,7; F – 7
			64,93	3,97	-	7,10	-	16,45	-	-	P – 7,55
			68,82	2,88	-	6,90	-	19,40	-	-	MnO ₂ – 1,8; F – 7
			64,93	3,97	-	7,10	-	19,45	-	-	CdS – 1,2; Se – 0,2; F – 7,55
64,93	3,97	-	7,10	-	16,45	-	-	-	CuO – 0,4; Cr ₂ O ₃ – 0,1; F – 7,55		
64,93	3,97	-	7,10	-	16,45	-	-	-	CuO – 1,0; F – 7,55		
64,93	3,97	-	7,10	-	16,45	-	-	-	Mn ₂ O ₃ – 2,0; F – 7,55		

Щодо фізико-хімічних властивостей листового скла та деяких їх особливостей, то його густина 2500 кг/м³, міцність на стиск 900–1050 МПа, а

міцність на згин 50–100 МПа, яка зменшується зі збільшенням товщини.

Модуль пружності (Юнга) 68000–69000 МПа, коефіцієнт Пуассона 0,22, модуль зсуву 22000–28000 МПа, мікротвердість 5400–5700 МПа, теплоємність 0,838–0,860 кДж/(кг·°С).

Чим більший вміст у склі SiO_2 тим більша його теплопровідність. Теплопровідність листового скла в температурному інтервалі 0–100 °С знаходяться в межах 0,87–0,93 Вт/(м·°С).

Важливе значення при використанні скла в умовах раптової зміни температур має його термостійкість, яка впливає на кількість технологічних відпадків в процесі відпалу та охолодження стрічки скла. На термостійкість листового скла істотно впливає товщина та умови його охолодження. Так, із збільшенням товщини скла від 3,2 до 11 мм термостійкість зменшується на 21% при охолодженні у воді.

Стосовно оптичних властивостей, то поглинання світла залежить від виду та концентрацій барвників, котрі містяться у склі та товщини листа. Зменшення світлопропускання скла пов'язане в основному через присутність в ньому оксидів заліза та інтенсивності поглинання променів світла, яка залежить від співвідношення в ньому Fe_2O_3 і FeO . Зокрема FeO приблизно в 10 разів більше поглинає світло ніж Fe_2O_3 .

Важливим чинником, що впливає на хімічну стійкість скла є умови його зберігання. При тривалому зберіганні або зберіганні скла в умовах підвищеної вологості між окремими листами, що знаходяться в безпосередньому контакті між собою, утворюються лужні розчини, котрі, взаємодіючи зі склом, викликають появу на поверхні райдужних і білих плям. Тому рекомендується зберігати листове скло в сухих вентильованих приміщеннях, а інколи для пакування застосовувати папір.

5.3 Особливості сировинних матеріалів і шихти

Основними сировинними матеріалами для виробництва листового скла є: кварцовий пісок, доломіт, вапняк, пегматит або польвошпатовий концентрат, алюмінію гідроксид, каолін, кальцинована сода, натрію сульфат. Основними вимогами, що висуваються до сировинних матеріалів, є такі: хімічна однорідність, сталість хімічного складу, мінімальний вміст важкотопких і забарвлюючих домішок, сталість гранулометричного складу. Вміст Fe_2O_3 у піску для листового скла повинен бути не більше 0,1%, хоча в інших країнах, зокрема в Англії, цей вміст не більше 0,03%, а в Німеччині не більше 0,035%. При варінні листового скла вигар шихти складає 17–18%, а в розрахунках шихти приймають втрати на звітрювання: Na_2O – 3% для соди і 5% для натрію

сульфату. Співвідношення у шихті соди та сульфату складає 95 і 5% відповідно. Кількість введених скляних зламків визначається виключно кількістю утворених відпадків і практично складає менше 40 % (як правило 25...30%) від звареної скляної маси. Розмір частинок скляних зламків після подрібнення 15...30 мм. Точна відповідність шихти заданому складу скла визначається сталістю складу сировинних матеріалів та точністю дозування. Для зважування сировинних матеріалів застосовуються дозувальні комплекси, які дають можливість зважувати максимальні наважки від 2 до 600 кг та дози (КДМК) 0,05...1,0 кг. Похибка при зважуванні сировинних матеріалів не повинна перевищувати $\pm 0,1\%$.

Для змішування компонентів шихти доцільно застосовувати змішувачі зі складним рухом в них частинок сировинних матеріалів. Для отримання шихти високої однорідності найбільш доцільним є таке змішування сировинних матеріалів: спочатку сухе (перша половина часу змішування), а потім мокре з додаванням води у змішувач через зрошуючий пристрій. Час сухого змішування становить 2 хв., а мокрого – 3,5 хв. Вологість сипкої шихти 4–6%, з подаванням у змішувач теплої води $50\div 70$ °С. Ефективним засобом інтенсифікації процесу варіння скла є використання каустифікованої, брикетованої або гранульованої шихти.

5.4 Особливості варіння листового скла

Вирішальний чинник, що визначає швидкість процесів силікато- і склоутворення, освітлення та ступінь хімічної однорідності скляної маси у виробництві листового скла – це рівень максимальних температур варіння (квельпукту). Можливість підвищення температури варіння скла залежить від якості вогнетривів. Зокрема, прагнення до інтенсифікації процесу варіння через підвищення температури стало стимулом до створення матеріалів з підвищеною вогнетривкістю та стійкістю до корозії розтопленою скляною масою. Важливим чинником, що забезпечує високу хімічну однорідність скла, є якість сировинних матеріалів та шихти. Мова йде про доцільність застосування кондиційованих, збагачених матеріалів та високої однорідності шихти.

Вирішальною умовою отримання скляної маси з високим ступенем термічної однорідності вважається підтримання постійних оптимальних технологічних і теплотехнічних параметрів роботи скловарильної печі. Отже, хімічна однорідність скляної маси забезпечується як ступенем однорідності і якості сировинних матеріалів та шихти, так і умовами варіння, рівнем температур, тощо. Хімічна однорідність скляної маси може бути порушена і у виробній частині печі внаслідок захоплення у виробний потік скляної маси

іншого складу через порушення сталості конвекційних або виробних потоків.

Оцінюючи значення конвекційних потоків в процесі варіння і забезпечення термічної однорідності скляної маси, необхідно відзначити корисну роль потоків пересипного циклу, котрі переносять тепло від зони максимальних температур до шихти і варильної піни знизу і сповільнює швидкість руху потоку в напрямі вироблення. Діючі конвекційні потоки вимагають збільшення об'ємів остиджувально-виробних частин скловарильних печей для виробництва листового скла. Усякі зміни руху, швидкості, потужності і температури конвекційних потоків створюють умови для залучення у виробний потік окремих шарів скляної маси зі зворотних потоків, що тим самим порушує її термічну однорідність.

Отже, обґрунтованою є тенденція до зменшення глибини остиджувально-виробної частини басейну печі. Натомість конвекційні потоки у варильній частині скловарильної печі виявляють позитивний вплив на процес гомогенізації скляної маси та її організацію. Тому необхідно вважати справедливим і доцільним збільшення глибини басейну в цій частині печі. Для забезпечення термічної однорідності скляної маси необхідно звертати увагу на усунення застійних (мертвих) зон у виробній частині басейну скловарильної печі. В таких мертвих зонах скляна маса застоюється та не поновлюється, що сприяє її кристалізації, а у випадку можливого потрапляння у виробний потік порушує її термічну і хімічну однорідність. У виробництві листового скла використовуються ванні скловарильні печі з розвиненою остиджувальною частиною. Співвідношення між площами опалювальної і остиджувально-виробної частин басейну печі залежно від її конструкції і способу виробництва складає від 0,7 до 1,0 і більше. Такі печі – регенеративні, з поперечним напрямом руху факела полум'я. Для досягнення температури нагрівання повітря, що йде для спалювання палива, більше 1200 °С, тіла наповнення камер регенераторів повинні характеризуватися коефіцієнтом тепловіддачі 4 Вт/(м·К) і вище за температури 1000 °С з площею поверхні виробів на 1 м³ камери 14–16 м² (до 21 м²/м³). Для досягнення питомого знімання скляної маси з площі опалювальної частини 1500–2500 кг/(м²·добу) всі вузли конструкції печі повинні бути ізольованими відповідними матеріалами, щоб забезпечити ККД 45–50%, а експлуатаційні властивості вогнетривів повинні забезпечити кампанію печі 7-8 років і більше. Для забезпечення належних високих значень питомого знімання такі великі печі повинні працювати з ДЕП (додатковим електричним підігріванням), тобто з комплексним використанням газо-електричних теплоносіїв.

Важливим є встановлення температурного режиму вздовж скловарильної

печі при заданій її продуктивності. Для цього користуються такими параметрами: прийнятою максимальною температурою варіння, місцем розташування температурного максимуму (квельпункта) та температурою скляної маси у виробній частині, тобто мова йде про встановлення оптимального теплового навантаження пальників вздовж печі.

В печах листового скла площа дзеркала скляної маси, покрита шихтою і варильною піною, складає 40–50 % від площі опалювальної частини. В печах листового скла опалювальна частина печі відокремлена від остуджувальної так званим пережимом (звуженням по ширині печі). Довжина цього пережиму 1,5...2,5 м. Над цим пережимом може бути встановлений трубчастий водяний холодильник. Для активізації конвекційних потоків у варильному циклі та послаблення перетоку верхніх, збагачених кремнеземом шарів скляної маси, в зоні квельпункта в напрямі виробного потоку необхідно суворо витримувати температурний максимум на невеликій ділянці по довжині печі. Для цього відповідні пари пальників повинні мати достатньо велике теплове навантаження (для печей з 6-8 парами пальників це третя і четверта пари).

5.5. Формування листового полірованого флоат-скла

Принципи формування стрічки флоат-скла

Патент на флоат -спосіб формування стрічки скла належить американцям Холу і Хічкоку (1902 р.), хоча практичне втілення він отримав в 1959 р. англійською фірмою «Пілкінгтон». Формування листового скла відбувається на поверхні розтопленого металу в результаті обмеженого розтікання скляної маси за дії сили ваги та за організованого обмеження просування її в потрібному напрямі, охолодження і спрямовування в піч відпалу. Отже, нижня поверхня стрічки стає рівною і гладкою за рахунок контакту з ідеально рівною поверхнею розтопленого металу, а верхня – за рахунок сил поверхневого натягу самої скляної маси (вогневе полірування).

Варіювання густини скляної маси незначно (4 %) впливає на зменшення товщини стрічки, але вплив коефіцієнта розтікання, тобто поверхневих сил, більш вагомий.

Технологічний процес формування листового флоат-скла полягає в тому, що скляна маса з виробної частини ванної печі по вузькому неглибокому каналу, що закінчується похилим зливним лотком, поступає у ванну з розтопленим оловом (флоат-ванна), де і відбувається формування і охолодження стрічки до температури, з якою вона залишає ванну і потрапляє в піч відпалу, рис. 5.1. Зливний канал обладнаний заслінками для регулювання

кількості скляної маси, що подається у ванну або взагалі з метою припинення живлення. Разом з цим регулююча заслінка забезпечує герметичне розділення газового середовища флоат-ванни і ванної скловарильної печі.

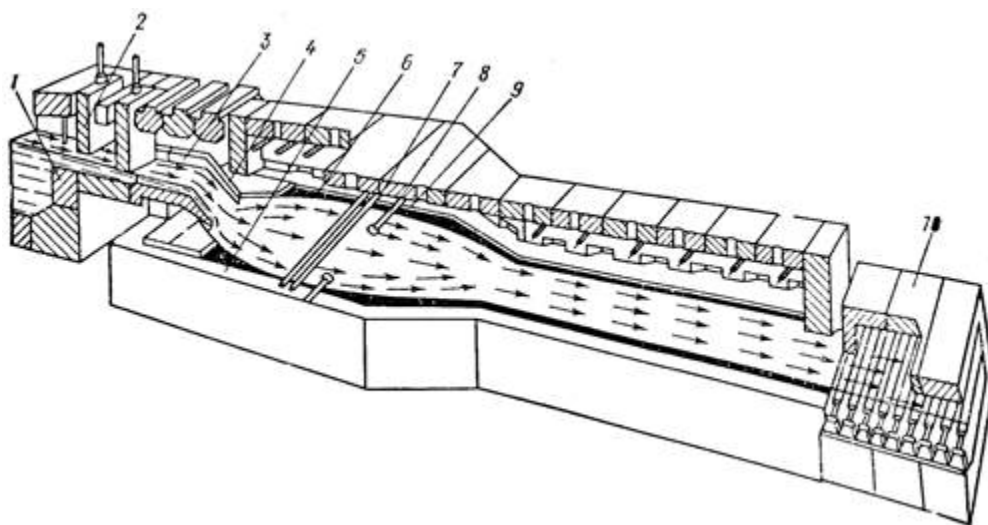


Рисунок 5.1 – Схема отримання полірованого скла за флоат-способом:

- 1 – канал вироблення; 2 – відвічна засува; 3 – скляна маса; 4 – зливний лотік;
 5 – басейн ванни з розтопленою масою; 6 – олово; 7 – холодильник;
 8 – бортоутримуючі ролики; 9 – графітові обмежувачі; 10 – піч відпалу

Упорядження флоат-ванни і технологічні режими формування флоат-скла

Флоат-ванна має довжину 45...55 м і ширину для формування стрічки 3...3,5 мм в передній частині 6...7 м, а далі вона зменшується до 4...4,5 м. Ванна складається з секцій кожуха, зварених зі спеціальної м'якої листової сталі товщиною 10 мм, рис. 21. Флоат-ванна (рис. 5.2) складається з басейна 15 з оловом 17 і огорожена стінами 4 і 13 і склепінням 6. Захисна атмосфера подається системою трубопроводів 10. По довжині ванна розділена на три відділення перегородками 7 і 9, з відстанню між ними у 12 м для підтримування в кожному з них заданих температур.

Кожух ванни встановлюється на котках, що забезпечує вільне позовжне розширення. Для викладання дна, бокових стінок використовується алюмоцирконові вогнетриви, що викладаються насухо. Хоча в літературі є посилення і на можливості застосування шамоту. Флоат-ванна футерована вогнетривким матеріалом, стійким до дії розтопленого олова, і знаходиться в металевому корпусі. Глибина шару олова у ванні 40–100 мм, кількість олова, що міститься у ванні, близько 120 т. Склепіння ванни рівно викладені зі спеціальних вогнетривів. Під склепінням ванни на всій її довжині встановлені

електричні нагрівані для підтримування необхідної температури як по ширині так і по довжині ванни. Дно ванни охолоджується повітрям. По боках ванни передбачені оглядові вікна для виконання операцій, пов'язаних з просуванням стрічки під час пуску установки.

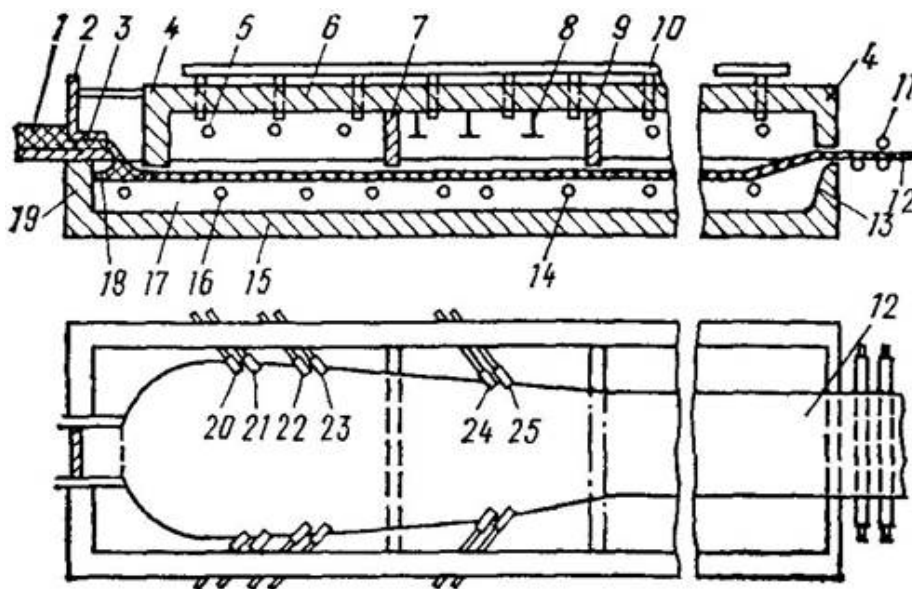


Рисунок 5.2 – Схема флоат-ванни:

1 – скляна маса; 2 – засуви; 3 –зливний лоток; 4, 13 – стіна; 5, 16 – регулятори температури; 6 – склепіння; 7,9 – перегорода; 8,14 – нагрівані; 10 – трубопроводи для подавання захисної атмосфери; 11 – тяговий пристрій; 12 – стрічка скла; 15 – басейн ванни; 17 – розтоплене олово; 18 – частина скляної маси; 19 – торчачова стіна басейну; 20, 21, 22, 23 – розтягуючі ролики; 24, 25 – верхніролики, що працюють разом з тяговим пристроєм подавання стрічки скла у піч відпалу

Для захисту олова від окиснення і попередження утворення окисної плівки на нижній поверхні стрічки скла у ванну безперервно подається інертний газ – суміш азоту (96%) з воднем (4%), котрий створює в ній невеликий надлишковий тиск і виходить через нещільності у мурі та кінцеву частину ванни, де стрічка переходить у піч відпалу. Витрати азоту 1100–2000, а водню 150–200 м³/год за тиску цих газів 21–25 Па. Точка роси захисної атмосфери не більше ніж 20 °С Кількість кисню в інертному газі не повинна перевищувати 0,0001 %. Для одержання необхідної суміші газів захисної атмосфери на підприємстві споруджуються спеціальні установки.

Коли ці кисневі і сірковмісні сполуки олова потрапляють в захисну атмосферу флоат-ванни, то за дії відновних умов газового середовища олово відновлюються до металевого стану і у вигляді крапель розміром до 0,12 мм може осідати на поверхні стрічки скла. Присутність кисню в захисній

атмосфері викликає також часткову дифузію двовалентного олова у скло, що приводить до появи на його поверхні плям у вигляді голубого налету і, відповідно, знижується якість стрічки скла.

Деяка кількість SnO_2 , який має температуру плавлення $2100\text{ }^\circ\text{C}$ і нерозчинний у склі, може утворюватися безпосередньо на границі між поверхнею олова і скла і може викликати механічне пошкодження стрічки скла. Для запобігання виникнення, цих явищ і передбачене підтримування надлишкового тиску захисної атмосфери шляхом безперервного подавання у флоат-ванну суміші газів.

Температурні режими формування і відпалу стрічки флоат-скла

Температура і відповідно в'язкість скляної маси, що потрапляє у ванну з розтопленим металом, змінюється плавно. Спочатку температура знижується з $1050\text{ }^\circ\text{C}$ до $700\text{ }^\circ\text{C}$, а в'язкість зростає з $1\text{ кПа}\cdot\text{с}$ до $10\text{ МПа}\cdot\text{с}$. Далі, в середині ванни, температура зростає до $850\text{ }^\circ\text{C}$, а в'язкість відповідно зменшується до $0,1\text{ МПа}\cdot\text{с}$. Рухаючись вздовж флоат-ванни до торчакової її частини, скляна маса стає більш в'язкою і у піч відпалу потрапляє з температурою $600\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 5.3.

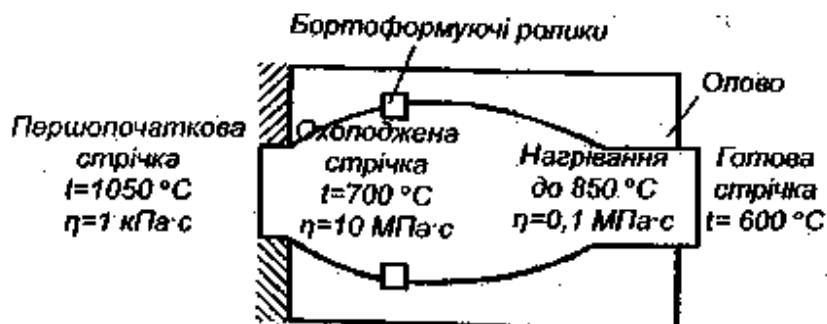


Рисунок 5.3 – Температурні режими у флоат-ванні

Для керування температурними режимами в олові і газовому просторі в першому відділенні ванни розташовані регулятори температури 5 і 16, а в другому нагрівані 8 і 14. Згідно рис. 7.24, скляна маса 1 зі зливного лотка 3 у вигляді струменя поступає на дзеркальну поверхню олова. Кількість скляної маси регулюється заслінкою 2. Частина скла 18 розтікається під лоток і доходить до торчакової стінки. Розтікаючись по ідеально гладкій поверхні олова і рухаючись по ній, скляна маса отримує вигляд плоско паралельної стрічки з полірованою нижньою і верхньою поверхнями.

Витягування стрічки скла здійснюється за допомогою пристрою 11 з верхніми роликами 24 і 25, який подає стрічку скла 12 в піч відпалу. Для запобігання звуження стрічки (у випадку витягування стрічки малих товщин) з

її бортів встановлені розтягуючі ролики 20 і 21 на відстані 9 м від торчакової стіни басейну 19. На відстані 4,5 м від роликів 21 встановлені ролики 22 і 23, які виконують аналогічні функції, як і ролики 20 і 21.

Останнє відділення ванни (ділянка між перегородкою 9 і стінкою 4) виконує роль зони охолодження стрічки скла до температури 650 °С. Далі, пройшовши через витягуючий пристрій, стрічка відривається від розтопу олова за допомогою пристрою 12, охолоджується до 600 °С і поступає в піч відпалу.

Враховуючи, що розтікання скляної маси здійснюється за дії сил ваги самої скляної маси, і цьому протидіють сили внутрішнього тертя (в'язкість) і сили поверхневого натягу, тому швидкість процесу в зоні розтікання буде збільшуватися з підвищенням температури і раптово скорочуватись зі зменшенням товщини стрічки. Практикою встановлена рівноважна товщина стрічки біля 6 мм, нижче якої швидкість розтікання раптово зменшується. Для отримання стрічки товщиною 3 мм і менше необхідно прикласти зовнішні зусилля для примусового розтікання стрічки. На початку ванни товщина шару скла 20-25 мм, а рівноважна товщина досягається в міру розтікання скляної маси, де ванна переходить з широкої у вузьку частину, а температура скляної маси 920-950 °С. Стрічка скла, що формується, не торкається стінок ванни у зв'язку з встановленими графітовими обмежувачами, після проходження яких вже кінцево формується ширина і товщина стрічки.

Стрічка скла відпалюється в горизонтальній печі відпалу. Температура скла на вході в піч 610 ± 10 °С, піднесення від поверхні даних брисів флоат-ванни до верхньої точки печі відпалу – 145 мм. Перепад від рівня скляної маси у скловарильній печі до верхньої точки валів печі відпалу – 553 мм. Матеріал металевих валів містить 25 % хрому і 20 % нікелю.

Флоат-ванна розділена по довжині на п'ять температурних зон за допомогою тригранних графітових перегородок, занурених в олово, та перегородок по газовому середовищі. В зоні I, в якій температура $1000 \div 1030$ °С, утворюється шар скла рівноважної товщини (6,7 мм). Між склом і металом ванни підтримується деякий електричний потенціал для запобігання дифузії металу у скло. Ширина скляної маси, що формується, визначається розташуванням обмежуючих деталей. В зоні II стрічка охолоджується холодильниками орієнтовно до 700 °С, в кінці зони встановлені бортоформувальні ролики з примусовим обертанням, а в зоні III стрічку знову нагрівають до 850 °С і витягують до заданої товщини. Величини в'язкості скла відповідають певним температурам по довжині флоат-ванни.

Враховуючи, що витягування листового скла тонких номіналів пов'язане з прагненням стрічки до звужування. В зоні III теж встановлені бортоформувальні ролики під деяким кутом до вісі руху стрічки. Зокрема,

залежно від товщини скла кут встановлення роликів до вісі стрічки складає 0-7 град для скла товщиною 5 мм, 0-12 град для 3 мм, 0-12 град для 2 мм. Відповідно швидкість обертання роликів 200-440, 90-580 м/год для товщини скла від 5 мм до 2 мм.

Всього діє чотири пари бортоформувальних роликів, дві з яких в IV зоні де стрічка скла охолоджується до 650 °С. В зоні V стрічка скла піднімається над олов'яною ванною за допомогою валиків і скеровується в піч відпалу. Так відбувається формування стрічки тонких номіналів. Труднощі, які виникають при цьому, пов'язані зі згасанням швидкості розтікання скляної маси по поверхні олова, знову ж при витягуванні стрічки товщиною більшою ніж рівноважна треба вживати заходів, що обмежують швидкість розтікання скляної маси.

Для формування листового скла товщиною більше 6,7 мм на деякій відстані від стін ванни на поверхні олова встановлюють прямі клиноподібні графітові обмежувачі, що утримуються водяними холодильниками, рис. 7.26. Скляна маса витікає зі зливного лотка на поверхню олова, проходить порівняно невелику ділянку, скеровується в простір між обмежувачами і, заповнюючи його на задану товщину, просувається вздовж цих обмежувачів до кінця ванни. Над склом перед початком графітових обмежувачів встановлені водяні холодильники. Пройшовши флоат-ванну стрічка скла підіймається над оловом і за допомогою валиків потрапляє у піч відпалу.

Основні дефекти при виробництві термічно-полірованого скла, їх причини та методи усунення наведені в табл.5.5.

Таблиця 5.5 – Дефекти флоат-скла

Найменування дефекту	Причина виникнення	Спосіб усунення
1	2	3
Матовість на нижній поверхні стрічки (скупчення мікроміхурів)	Виділення з розплавленого олова розчиненого в ньому водню або водяної пари, що утворюються при взаємодії кисню і водню	Зменшення вмісту кисню у флоат-камері.
Відкриті порожнини на нижній поверхні стрічки	Насичення олова воднем, утворення пухирів Н ₂ , підйом їх до кордону контакту «олово-скло», проникнення в нижню поверхню стрічки	Попередження утворення міхурів, частковий обмін олова в ванні

Продовження табл. 5.5

1	2	3
Тверді частинки на нижній поверхні стрічки («дросса»)	Утворення твердих оксидів олова, прилипання їх до нижньої поверхні скла	1. Зменшене вміст кисню у флоат-камері. 2. Видалення «дросса» за допомогою спеціального пристрою в кінці флоат-ванни.
Подряпини і потертості на нижній поверхні стрічки	Скупчення твердих частинок оксидів олова («дросса») на валах печі відпалу	1. Зменшення вмісту кисню у флоат-камері. 2. Періодична полірування валів, розташованих на початку печі відпалу.
Блакитний наліт на поверхні стрічки, що виявляється при термообробці скла («блюм»)	Окислення Sn^{2+} до Sn^{4+} при термообробці, розширення ділянок поверхні скла, освіту мікроскладок.	Зменшення вмісту кисню у флоат-камері
Оптичні викривлення (хвилястість)	1. Термічна і хімічна неоднорідність скла. 2. Порушення режиму формування стрічки.	Поліпшення якості сировини і шихти. Оптимізація процесу формування.
Плями на верхній поверхні стрічки	Конденсація олова і його сполук на зводі флоат-камери, освіту крапель.	Зменшення вмісту кисню у флоат-камері, зниження вмісту сірки і її сполук в склі.

5.6 Виробництво прокатного скла

Спосіб прокочування дозволяє виробляти широкий асортимент безколірних і забарвлених виробів з потовщеного скла з нерівною поверхнею. Цим способом прокочування виробляють листове скло армоване металеву сіткою, а також візерункове листове з рельєфним рисунком на поверхні.

Існує дві різновидності способу прокочування: періодичний на столі підтиском котного металевого вала і неперервний між металевими валками, що обертаються назустріч один одному.

Формування стрічки візерункового скла

Стрічка скла формується шляхом прокочування в'язкої скляної маси між двома валками зі спеціальної легованої сталі прокочувальної машини, що

охолоджується водою, з подальшим потраплянням її за допомогою рольгангу в піч відпалу. Внаслідок дотику поверхні стрічки, що формується, з холодними валками, вона залишається злегка кованою і не забезпечує доброї видимості предметів, тому використовується для візерункового і армованого листового скла. Робота прокочувальної машини полягає в тому, що скляна маса з виробної частини печі до прокочувальних валів поступає через зливний брус, робоча поверхня якого знаходиться на 75–80 мм нижче рівня скляної маси, а далі через зливний канал, що розташований між зливним брусом і нижнім прокочувальним валком, до прокочувальної машини, рис. 5.4. Ширина зливного каналу на 100–150 мм перевищує ширину прокочуваної стрічки.

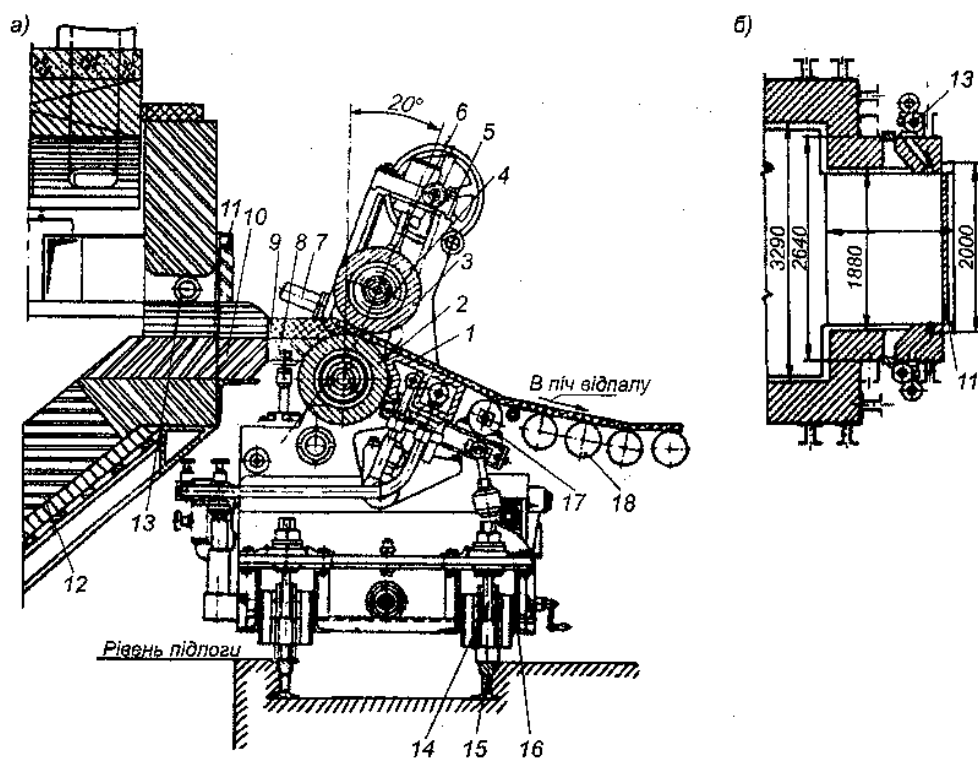


Рисунок 5.4 – Схема пристрою для формування стрічки скла способом неперервного прокочування:

а – вузол формування і прокочувальна машина; б – виробна частина печі; 1 – приймальна чавунна плита; 2, 3 – прокочувальні вали; 4 – станина; 5 – стояк; 6 – регулювальний гвинт; 7 – регулююче пристрій; 8 – приймальний лоток; 9 – скляна маса; 10 – зливний брус; 11 - піднімальний шибер; 12 – похила торчакова стіна басейну; 13 – пальники; 14 – гвинти; 15 – рейки; 16 – візок; 17 – азбестовий валик; 18 – приймальні валики

Для регулювання висоти шару скляної маси, що поступає до машини, використовується шибер, котрий знаходиться над зливним брусом. Вісь прокочувальних валків розташована під кутом приблизно 20° до вертикалі.

Проміжок між ними, який визначає товщину прокочуваної стрічки, регулюється за допомогою гвинтів, з'єднаних з підшипниками верхнього валка. Стрічка скла, що виходить з прокочувальних валків, потрапляє спочатку на приймальну чавунну коробчасту плиту, далі - на приймальний похилий рольганг та у піч відпалу. За необхідності ремонту машину можна відкотити в бік по рейках, на яких вона встановлена. Для виробництва візерункового скла один з валків, як правило, верхній, має поверхню з вигравіруваним на ній візерунком, який залишає відбиток на стрічці. При нанесенні візерунку враховується різниця у швидкості руху бортів і середини стрічки. Враховуючи, що борти більш холодні, а, відповідно, більш натягнуті і рухаються з більшою швидкістю, ніж нагріта середина, ця різниця збільшується із збільшенням швидкості прокочування стрічки. Деяке необхідне для нормального формування натягнення стрічки при її прокочуванні створюється за рахунок перевищення на 5–10 % обвідної швидкості обертання валків лера в порівнянні із швидкістю прокочування.

Температурні режими формування та відпалу прокочуваної стрічки скла

Для отримання скла високої якості і правильної планіметрії по ширині стрічки необхідно максимально стабілізувати температурний режим. Температуру у виробній частині печі підтримують з врахуванням температури скляної маси над зливним порогом, приблизно 1150 °С. Температура цибулини на виході з прокатних валків 900–950 °С. Підвищення температури скляної маси і температури поверхні прокочувальних валків сприяє отриманню більш гладкої стрічки, однак рівень цих температур обмежується прилипанням стрічки до валків. Швидкості формування візерункового 3 і 5-міліметрового скла 150 та 250 м/год, відповідно.

Відпал стрічки, здійснюється в печах відпалу з газовим або електричним енергоносієм і валковими транспортувальними пристроями, за температурною кривою, рис. 5.5.

Спосіб горизонтального прокочування дає можливість виробляти кольорове світлорозсіювальне скло шляхом нанесення на нього кольорових оксидно-металевих плівок або легкоотпечних керамічних фарб. Плівки наносять відразу по виході стрічки з прокочувальних валків за температури 700–800 °С та за вказаних нижче технологічних параметрів:

- Відстань від форсунки до скла, мм: 100–500;
- Тиск повітря для розпилення, МПа: 0,3–0,4;
- Витрати на форсунку, см³/с: 10–100;
- Швидкість переміщення форсунки, м/хв: 60–100;
- Витрати розчину на 1 м² скла, см³: 50–150.

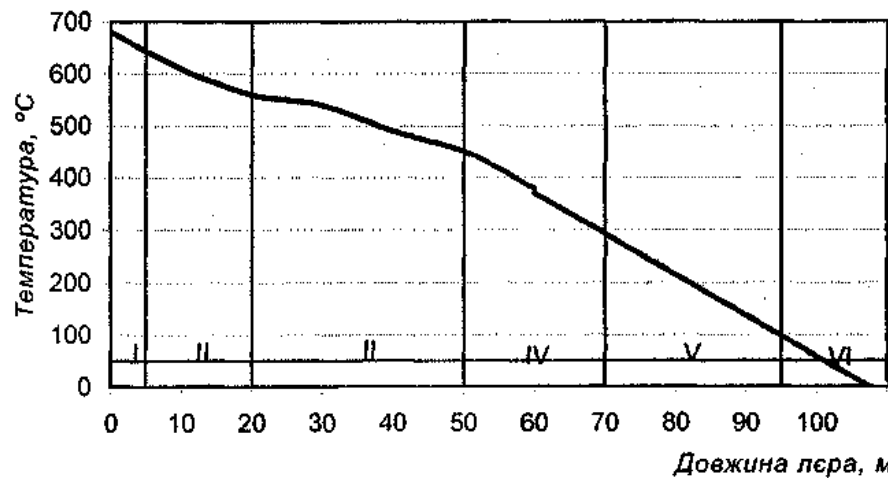


Рисунок 5.5 – Температурний режим по довжині лера

6 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПОРОЖНИСТОГО СКЛА

Скляна тара призначена для скасування, зберігання і транспортування харчових продуктів, хімічних реактивів, медичних препаратів, парфумерії та ін. Основні переваги скляної тари (порівняно з пластиковою і металевою) — це прозорість, гігієнічність, хімічна інертність, можливість повторного використання і вторинного перероблення. Скляна тара не виділяє шкідливих речовин, забезпечує тривале зберігання продуктів, добре миється і дезінфікується, легко утилізується. Скляна тара - це пляшки для різних видів напоїв, консервна харчова тара (банки), медична тара (флакони і аптекарський посуд), парфумерні флакони, бутлі для хімічних реактивів. Основним недоліком скляної тари є її висока маса на одиницю затареної продукції та низька механічна міцність.

6.1 Класифікація скляної тари

Скляна тара класифікується за розміром горла, забарвленням скла, типом вінчика і за призначенням.

За розміром горла (шийки) скляна тара поділяється на вузькогорлову (з діаметром горла до 30 мм) і широкогорлову (з діаметром горла понад 30 мм), що визначається способом її формування. Вузькогорлова тара (пляшки) використовується для розливання і зберігання алкогольних і безалкогольних напоїв і виробляється місткістю 50–1000 мл. Широкогорлова тара (консервні банки і бутлі) призначена для герметичного пакування і зберігання харчових продуктів, має місткість 10–10000 мл.

За забарвленням скла скляна тара поділяється на:

- Безколірну (знебарвлену) з вмістом $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1$ мас % (пляшки для горілки і інших безбарвних напоїв, парфумерна тара);
- Напівбілу (з блідо-голубим або блідо-зеленим відтінком) з вмістом $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5$ мас % (консервні банки, тара для хімреактивів);
- Забарвлену в масі з вмістом $\text{Fe}_2\text{O}_3 0,5-2$ мас % (темнозелена – пляшки для пива і вина, коричнева – пляшки для пива, медична тара, кольорова парфумерна тара).

За типом вінчика скляна тара виробляється з гвинтовим вінчиком або без нього. В останні роки переважає виробництво тари з гвинтовим вінчиком, широкогорлової і вузькогорлової консервної під кришку «твіст-оф».

За призначенням

1) Пляшки (згідно ДСТУ ГОСТ 10117.1-2003. Пляшки скляні для харчових рідин):

- для шампанських та ігристих вин;
 - для газованих шипучих вин;
 - для безалкогольних сильно газованих напоїв;
 - для пива;
 - для безалкогольних середньо і слабо газованих напоїв.
- 2) Банки скляні для консерв (ГОСТ 5717-91)

6.2 Вимоги до скляної тари

Вимоги до скляної тари залежать від її призначення і складу скла.

Вимоги до зовнішнього вигляду є спільними для різних видів тари:

- щодо якості скла (скляна маса повинна бути добре проварена і освітлена, не допускаються відкриті і закриті бульбашки, чужорідні вкраплення, шліри і звилини);
- щодо якості поверхні (добре відформована гладка поверхня, без гострих та високих швів, сколів, посічень, особливо на вінчику);
- щодо відповідності розмірів (габаритні розміри, маса, діаметр горла і параметри вінчика, паралельність площин горла і дна і різнотовщинність стінок і дна, повна місткість).

Вимоги до властивостей регламентуються згідно призначення тари за хімічною стійкістю, механічною міцністю, термостійкістю, якістю відпалу.

Водостійкість скляної тари (ГОСТ 13905-78) визначається об'ємом 0,01 н розчину HCl (мл), витраченого на титрування дистильованої води після 1 год кипіння у скляній тарі. Водостійкість визначається складом скла і становить для знебарвленої і напівбілої тари не більше 0,35, а для зеленої і оранжевої не більше 0,25 мл 0,01 н HCl.

Водостійкість пляшок (ДСТУ ГОСТ 10117.1:2003) залежить від їх місткості і визначається об'ємом 0,01 н HCl на 50 см³ водної витяжки:

- для пляшок місткістю до 200 см³ – не більше 0,45 см³;
- для пляшок місткістю від 200 – 1000 см³ – не більше 0,35 см³;
- для пляшок місткістю більше 1000 см³ – не більше 0,30 см³;

Кислотостійкість регламентується для скляних банок (ГОСТ 5717-91): після витримки 24 год в 10 % розчині оцтової кислоти при 40 °С поверхня не повинна мати ознак руйнування.

Механічна міцність визначається внутрішнім гідростатичним тиском, який витримує скляна тара без руйнування протягом 5 с (банки) або 60 с (пляшки). Так найбільшу міцність повинні мати пляшки для шампанських вин (1,7 МПа), пляшки для сильногазованих напоїв (1,6 МПа), для пива (1 МПа), банки залежно від місткості - 0,3÷0,4 МПа.

Термічна стійкість визначається перепадом температур, який повинна

витримувати наповнена водою тара без руйнування: банки - не менше 40 °С, пляшки залежно від призначення - не менше 35÷40 °С.

Якість відпалу тари оцінюється різницею ходу променів полярископа-поляриметра: допускається не більше 115 нм/см.

Допускається на зовнішній поверхні скляної тари наявність оксидно-металевих захисних покриттів.

Склади традиційно містять SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O . Вибір складу скла визначається способом формування скляної тари: скло для машин з вакуумним; живленням містить більше лужноземельних і менше лужних оксидів.

Таблиця 6.1 – Типові склади тарного скла

Назва скла	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	Cr_2O_3	SO_2
Темно-зелене (пляшка)	69,40	4,30	0,75	7,02	3,45	0,16	14,48	0,20	0,22
Зелене (пляшка)	72,04	1,85	0,15	9,50	1,38	BaO 0,18	14,41	0,10	0,17
Зелене (пляшка), США	71,20	1,50	0,12	9,50	1,50	BaO 0,20	$+\text{K}_2\text{O}$ 14,60	0,20	0,18
Зелене (пляшка), Чехія	61,90	11,60	1,50	7,10	4,10	0,80	10,40	K_2O 2,30	0,26
Напівбіле (пляшка)	73,38	1,77	0,16	5,73	4,10	-	14,50	-	0,44
Янтарне (пляшка)	71,85	2,04	-	9,80	1,13	BaO 0,14	14,05	-	S 0,04
Оранжеве (пляшка)	71,46	2,47	0,40	6,74	3,43	-	14,45	K_2O 0,85	0,20
Оранжеве (пляшка), Англія	73,30	1,30	0,25	9,38	0,79	-	15,07	-	-
Знебарвлене (парфумерна тара)	72,50	1,00	-	5,50	3,50	-	$+\text{K}_2\text{O}$ 16,00	-	-
Напівбіле (банка)	73,00	2,30	0,50	6,60	3,40	-	14,40	-	0,20
Напівбіле (банка)	72,65	3,00	0,30	9,85		-	14,5	-	0,20
Знебарвлене (банка)	72,39	1,7	0,055	9,57	1,72	BaO 0,17	13,78	K_2O 0,55	0,18
Знебарвлене пляшка	72,2	1,8	-	10,8	1,8	-	13,2	-	0,2

Вміст лужних оксидів збільшують при виробництві дрібної вузькогорлової тари, а також скляної тари з гвинтовим горлом.

При варінні знебарвленої тари доцільно частину Na_2O (до 3 мас %) замінити на K_2O (ефект двох лугів).

На технологічні і експлуатаційні властивості скла позитивно впливає присутність 1 % V_2O_5 при великому вмісті лужних оксидів.

При формуванні тари на високопродуктивних склоформувальних машинах використовуються швидкотверднучі скла із зниженим вмістом лужних і підвищеним вмістом лужноземельних оксидів. Вміст Al_2O_3 в тарному склі складає 3–5 %.

При виробітку скляної тари вміст основних оксидів залежить від способу живлення склоформувальних машин (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Вміст основних оксидів в тарному склі

Тип скляної тари, спосіб формування	Вміст оксидів, мас %		
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	RO	R_2O
вузькогорлова, крапельне живлення	73–76	8–11	14–16
вузькогорлова, вакуумне живлення	75–76	11–13	8–10
широкогорлова, пресовидування	74–75	12–13	14–16

6.3 Варіння тарного скла

Сировинні матеріали для тарного скла

Для варіння тарного скла використовують традиційні сировинні матеріали. При виробництві напівбілої та зеленої тари застосовують незбагачені піски місцевих родовищ без нормування вмісту Fe_2O_3 . Для введення оксиду алюмінію часто використовують дешеві природні матеріали як комплексну сировину (крім Al_2O_3 , містить SiO_2 , K_2O), що знижує температуру варіння скла. Найбільш доцільно вводити Al_2O_3 концентратами польвошпатних і нефелінових гірських порід. Природні матеріали містять 0,3–4 % Fe_2O_3 , що допустимо для темнозеленої і коричневої тари.

Барвники для зеленої (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) та коричневої (FeS) тари можуть вводитись, крім хімічних сполук, відпадками металургійного виробництва. Це доменні, феростопні (ферохромові, фероманганові) шлаки, що є тонкодисперсними продуктами і не вимагають подрібнення і розмелення. Для

отримання коричневого скла заліза оксид, що міститься в сировинних матеріалах, відновлюють в скляній масі при надлишку відновника – вугілля (сульфатний аніон, що міститься в натрію сульфаті відновлюється з утворенням заліза сульфід).

Для безколірної тари зелений і голубий відтінок не допускаються, тому в шихту вводять знебарвлювані - селітру, арсену (III) і стибію (III) оксиди, церію (IV) оксид.

Для полегшення процесу варіння в шихту вводять 20÷40 % скляних зламків скла того самого складу (для темнозеленого скла застосовують привізні зламки скла інших заводів, що можуть відрізняються за складом). Існує можливість варити напівбілу тару повністю зі зламків.

Особливості варіння тарного скла

Скляну масу для тари переважно варять у ванних регенеративних печах з поперечним напрямком полум'я, що дозволяє краще регулювати температурний режим за довжиною печі. Останнім часом все частіше використовують регенеративні печі з підковоподібним напрямком полум'я, які забезпечують краще настилення факела по дзеркалу скляної маси, і є ефективнішими. Застосовують і малопродуктивні печі прямого нагрівання, що є компактними і дешевшими внаслідок відсутності регенераторів, але мають значні витрати тепла і обмежені розміри басейну. Для регенерації тепла продуктів спалювання застосовують рекуператори.

Конструкція печі визначається способом нагрівання і передбачає розмежування між варильною і остуджувальною частинами як по скляній масі, так і по газовому простору. Для інтенсифікації остудження і покращення гомогенізації скляної маси в конструкції басейну служить протік, що охолоджується повітрям. Разом з суцільними або перфорованими перегородженнями газового простору (екранами) протоки є ефективним термічним бар'єром між варильною і остуджувальною частинами печі.

Стабілізація квельпункту в зоні варіння печі досягається з допомогою додаткового електричного нагрівання або нуртування стисненим повітрям спеціальними пристроями, встановленими в дні басейну.

Глибина варильного басейну печі залежить від світлопрозорості скляної маси: для безколірного і напівбілого скла вона складає 900–1200 мм, для забарвленого 600–900 мм. Басейн виробітку, як правило, є менший на 300 мм.

Максимальна температура варіння тарного скла 1480–1500 °С дає змогу знімати за добу 1500–2200 кг з 1 м² опалювальної частини печі. При її підвищенні до 1550–1600 °С питоме знімання збільшується до 3–4 тон за добу при інтенсивному скловарінні (кисневе дуття, додаткове електронагрівання,

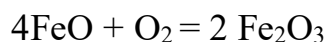
нуртування, теплоізоляція). У високопродуктивних склотарних печах, як правило, заглиблений, інтенсивно охолоджуваний протік і мінімізована виробна частина (система виробних каналів), що забезпечує живлення високопродуктивних склоформувань машин.

Останнім часом для варіння тарного скла все частіше використовують електричні печі, що характеризуються високим К.К.Д. (вище 60%), мінімальними втратами тепла з димовими газами, точним регулюванням температурного режиму варіння і виробітку скляної маси.

В процесі варіння забарвленого тарного скла відбувається перебіг окисно-відновних реакцій оксидів-барвників, зміна їх ступеня окиснення, що пов'язане з необхідністю підтримувати в скляній масі певні окисно-відновні умови варіння.

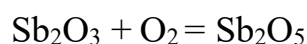
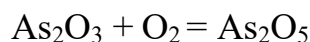
Хімічні реакції при варінні тарного скла

Знебарвлена і напівбіла тара. Для усунення зеленого відтінку в склі необхідно FeO (інтенсивне синьозелене забарвлення) переводити в Fe₂O₃ (слабке зелено-жовте забарвлення):



Для забезпечення окисних умов варіння в шихту необхідно вводити окисники (напівбіла тара) та знебарвлювані (безколірна тара).

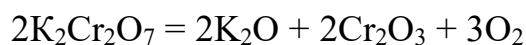
Основними окисниками і хімічними знебарвлюваними скляної маси є As₂O₃ і Sb₂O₃. При 800–900 °С оксиди арсену (III) та стибію (III) окиснюються до оксидів арсену (V) та стибію (V) киснем, що утворився при розкладі компонентів шихти:



А при температурі, вищій за 1000 °С (в розтопі), пентаоксиди виділяють кисень для завершення процесу освітлення скляної маси. Тому ці окисники є одночасно і освітлювачами скляної маси.

Заліза оксиди недоцільно використовувати для отримання зеленого забарвлення скла.

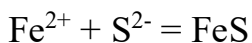
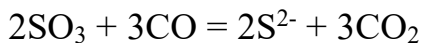
Зелена тара. Забарвлення досягається введенням до складу скла сполук хрому, які в скляній масі розкладаються до Cr₂O₃ (інтенсивне зелене забарвлення). Це калію і натрію біхромати і хромати: K₂Cr₂O₇ (калійовий хромпик), K₂CrO₄ і Na₂CrO₄



Для підсилення кольору додають міді оксид при окисних умовах варіння.

Вміст Cr₂O₃ при цьому складає 0,1–0,3 мас % в складі скла. Оскільки хромати і біхромати дорогі, часто застосовують ферохромові шлаки.

Коричнева тара. Коричневе забарвлення різних відтінків скла надають сполуки сірки - сульфідів, а інтенсивним барвником є заліза сульфід FeS. Заліза сульфід утворюється за рахунок взаємодії заліза оксидів, що містяться в сировинних матеріалах і відновленого натрію сульфату за рахунок відновних умов варіння:



Відновлення натрію сульфату досягається введенням надлишку відновника, наприклад, вугілля.

6.4 Формування скляної тари

Способи формування

Основними способами формування скляної тари при масовому виробітку на високопродуктивних машинах є видування і пресовидування.

Видуванням формується тара з вузькою шийкою (пляшки) двома способами:

- при нерухомому положенні виробу і форми (пляшки зі швом);
- при обертанні виробу в формі або при обертанні форми (безшовні вироби з тонкою стінкою).

Видування здійснюється з допомогою вакууму або стисненого повітря.

Подвійне видування використовується для тари з вузькою шийкою полягає у попередньому видуванні заготовки (пульки) в чорнових формах остаточному видуванні виробу в чистових формах.

Пресовидування застосовується для отримання виробів з широкою шийкою (консервна тара, медичні і парфумерні флакони) і полягає у пресуванні заготовки виробу в чорнових формах і видуванні виробу в чистовій формі. Сьогодні методом пресовидування може формуватися вузькогорла тара.

Склоформувальні машини

До машин для формування тари висуваються вимоги: висока продуктивність, економічність, строге дотримання форми виробів. За напрямком технологічного процесу машини для виробітку тари з вузькою шийкою поділяються на карусельні, секційні і конвеєрні.

Карусельні машини мають 1 або 2 поворотних столи, на яких змонтований фермовий інструмент з привідними пристроями. Столи циклічно (в машинах періодичної дії) або неперервно (в роторних машинах) обертаються навколо центральної колони. На машинах з одним столом здійснюються всі технологічні операції, з двома столами - на першому (чорновому) в чорнових

формах формується пулька, на другому (чистовому) в чистових формах остаточно формується виріб. Особливість карусельних машин - подання краплі в форму безпосередньо під вічком крапельного живильника.

Карусельні машини періодичної дії (2 ЛАМ, АБ-6, Лінч-10) працюють при одно- і двокрапельному живленні з 6 або 12 формами. Характеризуються низькою продуктивністю—технологічні операції здійснюються під час зупинки машини, що зумовлене часом прийняття краплі. Тепер не експлуатуються.

Карусельні (роторні) машини неперервної дії з крапельним живленням прийшли на заміну машинам циклічної дії. Роторні машини R-7 (Руаран), ВВ-7 (7 комплектів форм) використовують для формування пляшок місткістю 0,5 л і більше. Особливість – відсутність двох столів (чорнового і чистового) за рахунок двоповерхового розміщення форм на столі (чорнові зверху шийкою вниз, чистові внизу шийкою вверх). Стіл безперервно обертається. Технологічні операції формування виробів у роторній машині з крапельним живленням (рис. 6.1):

- 1) перед поданням краплі чорнова форма (дном вверх) змашується двома форсунками високого тиску;
- 2) крапля через лійку подається в чорнову форму;
- 3) в горловій частині вмикається вакуум, формується шийка (горло) пляшки, лійка відводиться вбік, на її місце стає дно форми;
- 4) видування пульки знизу стисненим повітрям;
- 5) відкриття чорнової форми, поворот пульки з горловими кільцями на 180° (дном вниз);
- 6) подання пульки в чистову форму;
- 7) розкриття горлових кілець, вакуумне видування пляшки;
- 8) розкриття чистової форми, перенесення виробу на охолоджувальний столик (столик має знизу обдувальну решітку і безперервно обертається).

В роторних машинах видування здійснюється стисненим повітрям і вакуумом. Ці машини компактні, бо не мають дуттєвих голівок, але продуктивність їх невисока: для тари масою 150-1000 г 30–60 шт/хв; 50 шт/хв., для тари 0,5 л при однокрапельному живленні або 80 шт/хв при двокрапельному живленні. Більш досконалі машини 8–10 і ВВ-12 (10 і 12 комплектів форм).

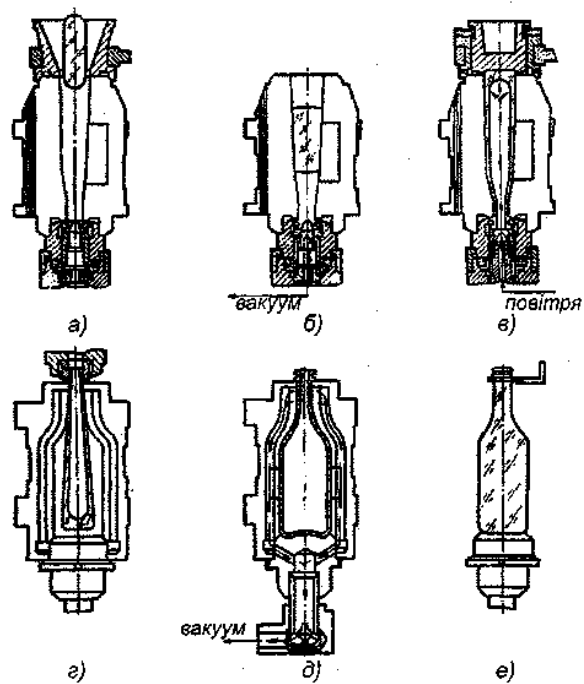


Рисунок 6.1 – Формування пляшки в роторній машині з крапельним живленням:
 а – подання краплі в чорнову форму; б – вакуумне формування шийки (горла);
 в – закривання дна, видування пультки стисненим повітрям; г – подання пультки
 в чистову форму; д – розкриття горлових кілець, вакуумне видування пляшки;
 е – розкриття чистової форми, перенесення виробу на охолоджувальний стіл

Роторні машини неперервної дії з вакуумним живленням для середньої і дрібної тари (10–100 мл) формують тару виключно стисненим повітрям (рис. 6.2).

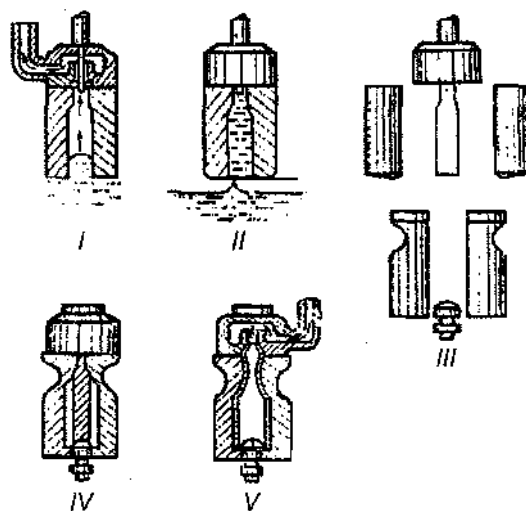


Рисунок 6.2 – Формування пляшки в роторній машині з вакуумним живленням:
 I – занурення чорнової форми в скляну масу і засмоктування краплі вакуумом;
 II – формування горла, відрізання “хвоста” скляної маси;
 III – видування пультки, розкриття чорнової форми;
 IV – закриття чистової форми;
 V – остаточне видування виробу стисненим повітрям

Технологічні операції формування тари в чорнових формах:

- занурення чорнової форми в скляну масу, засмоктування краплі вакуумом;
- формування горла, відрізання “хвоста” скляної маси ножем;
- розкриття чорнової форми, утримування пульки горловим кільцем.

Технологічні операції формування тари в чистових формах:

- закриття пульки чистою формою;
- остаточне видування пляшки стисненим повітрям, розкриття чистої форми; охолодження виробу.

Секційні машини складаються з окремих секцій (іспітсіаі зесііоп - ІЗ), що працюють незалежно одна від одної, кожна секція - окремий автомат. Це машини «Hartford», «Linch-IS» (США), AL-106 (Чехія), АВ-6 (Росія), «Мол Броз» (Бельгія). На секційних машинах вперше вдалося виробляти тару не тільки методом подвійного видування (пляшки), але й пресовидуванням (консервні банки, склянки). Зараз це найбільш поширені і продуктивні машини. Так, 10-ти секційна машина з двокрапельним живленням виробляє до 300 шт/хв при масі виробу 150 г, 200 шт/хв при масі 300 г.

Сучасні машини мають від 8–10 до 20 секцій, їх продуктивність до 4–5 млн шт/добу.

Переваги секційних машин:

- універсальність (виробіток широкого асортименту виробів пресовидуванням і подвійним видуванням);
- можливість виробітку в кожній секції різних виробів однакової маси з однаковою тривалістю формування;
- високий коефіцієнт використання машини в часі (кожна секція працює або не працює незалежно від роботи інших);
- відсутність обертових столів, тобто великих зусиль на обертання, гальмування машини (економічність);
- можливість одночасного встановлення 2-х машин під одним живильником - легкість обслуговування.

Недоліком секційних машин є їх велика висота - 4 м до фідера, тому при реконструкції цехів їх не завжди вдається встановити.

Технологічні операції (рис. 27) *подвійного видування в секційних машинах* тари з вузькою шийкою стисненим повітрям (живлення - крапельне пересувним лотком).

- подання краплі в чорнову форму горлом вниз;
- запресування краплі зверху стисненим повітрям і формування горла;
- видування пульки знизу стисненим повітрям;
- розкриття чорнової форми і поворот пульки з горловим кільцем на

180° горлом вверх в чистову форму;

- закриття чистової форми і підведення дуттевої голівки;
- остаточне видування виробу;
- розкриття чистової форми і охолодження виробу.

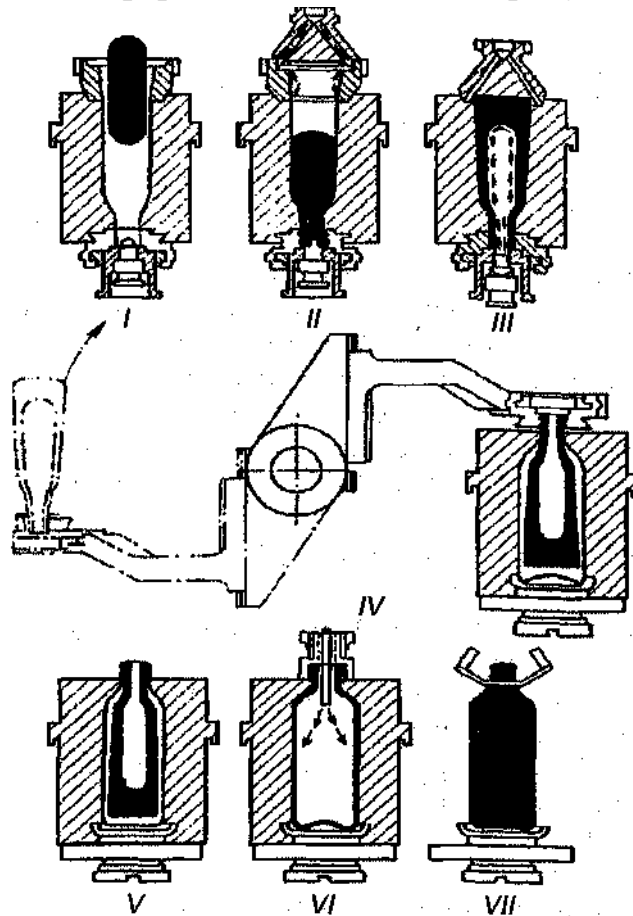


Рисунок 6.3 – Подвійне видування пляшки в секційних машинах:

I – подання краплі в чорнову форму горлом вниз; II – запресування краплі; стисненим повітрям і формування пульки; III – видування пульки стисненим повітрям; IV – розкриття чорнової форми і поворот пульки на 180° горлом вверх; V – закриття чистової форми і підведення дуттевої голівки;

VI – остаточне видування виробу;

VII – розкриття чистової форми і охолодження виробу

Пресовидування в секційних машинах використовується для тари з широкою шийкою та невеликих пресовидувних виробів (зокрема, парфумерної тари).

Пресовидування тари з широкою шийкою здійснюється на пресовидувних автоматах типу ПВМ або на сучасних 18 та КІЗ машинах.

Принцип формування (рис. 6.3):

- подання краплі в нерознімну чорнову форму і пресування пульки пуансоном;

- перенесення пульки з горловим кільцем в складану чистову форму;
- роздування пульки стисненим повітрям через видувну голівку;
- розкривання чистової форми і перенесення виробу на дні на конвеєр.

Цим способом виробляють консервні банки, хімічну, медичну і парфумерну тару. Фірма «Хейє» розробила пресовидувну машину Н-1-2 для формування пляшок полегшеної маси продуктивністю 80–100 шт/хв (0,33 л). Саме для тонкостінних пляшок з точною товщиною стінки найефективнішим є пресовидування (порівняно з подвійним видуванням), бо пресування пульки в чорновій формі дає можливість краще вирівняти її температуру, а, отже, і товщину. В машині Н-1-2 пульки від однієї чорнової форми подаються в 2 чистові форми.

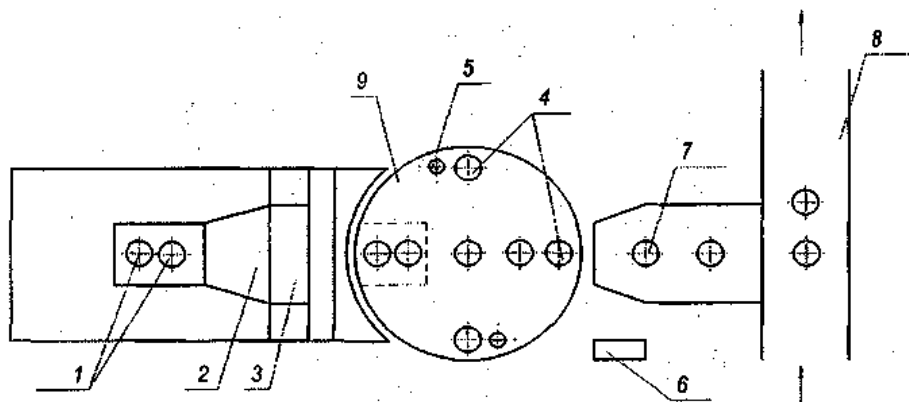


Рисунок 6.3 – Формування скляної тари в індивідуальній обертальній секції RIS-машини:

- 1 – чорнові форми; 2 – поворотний механізм; 3 – перекидний механізм;
 4 — чистові форми; 5 – дуттєва голівка; 6 – переставиш виробів;
 7 – виріб; 8 — стрічковий конвеєр; 9 – поворотний стіл

Конвеєрні машини дають можливість високопродуктивного виробітку звичайної і полегшеної скляної тари за рахунок конвеєрного принципу організації технологічного процесу. їх переваги:

- подання краплі безпосередньо в чорнову форму без додаткового устаткування (лотків, лійок);
- пресовидувний принцип формування тари з вузькою шийкою;
- можливість повторного прогрівання чорнового виробу на конвеєрі;
- нова конструкція чорнових форм з суцільною донною і рознімною верхньою частиною.

Конвеєрні машини є найбільш продуктивними для виробітку скляної тари, їх продуктивність 250–350 шт/хв., а при двокрапельному живленні - до 800 шт/хв. Це машини Лінч, Оуенс-Іллінойс (США), Хейє (Німеччина) з двома столами і багато- крапельним живленням. Зокрема, машина Хейє-Глас Н-6-12

має 6 чорнових і 12 чистових форм і працює в трьох режимах: нормальному, прискореному і заповільненому. Відповідно до режиму роботи змінюється віддаль між столами за рахунок видовження конвеєрного ланцюга горлових кілець.

Технологічні операції формування тари в конвеєрних машинах (рис. 6.4):

- подання краплі в нерознімну чорнову форму і пресування пульки довгим плунжером;
- перенесення пульки з горловим кільцем до чистового столу (вторинне підігрівання пульки); можливість зміни шляху залежно від маси виробу;
- остаточне видування виробу в чистовій формі;

Найбільша ефективність автомату досягається при виробництві тари полегшеної і надлегкої маси. Такі машини досить громіздкі, не завжди стабільні в роботі, але перспективні.

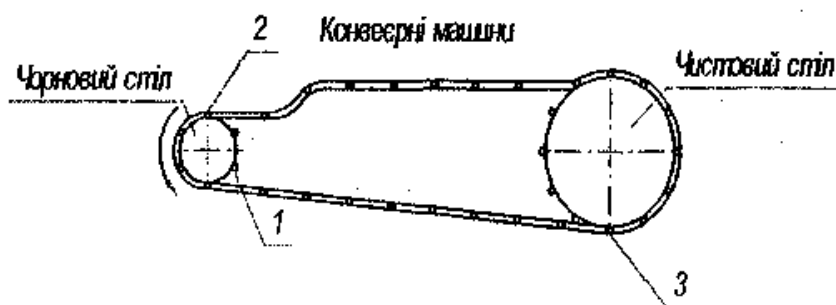


Рисунок 6.4 – Пресовидування скляної тари на конвеєрній машині:

- 1 – подання краплі; 2 – пресування довгим плунжером;
- 3 – остаточне видування

Формування тари полегшеної маси

Продуктивність склоформувальних машин безпосередньо залежить від параметрів виробів (маси, товщини стінки, площі поверхні). Швидкість процесу механізованого формування виробу визначається його температурними умовами (температура і тепловіддача фермового комплексу, режим обдування форми і виробу).

Зменшення маси скляної тари передбачає зменшення товщини стінки виробу, а це змінює умови розподілення скла і тепла в стінках. Для збереження міцності і термічної стійкості виробів необхідно забезпечити високу хімічну і термічну однорідність скляної маси. При виробітку полегшеної тари основну роль відіграють теплообмінні процеси між краплею скляної маси і формокомплект, тому важливо вибрати оптимальний геометричний профіль виробу і форми.

Перед піччю відпалу часто встановлюють пристрій для нанесення на поверхню тари зміцнювального розчину.

6.5 Відпал і вади скляної тари

Для коленого виду тари розробляють індивідуальний режим відпалу залежно від призначення, форми, розмірів виробів, складу скла, умов формування, допустимих залишкових напружень, термостійкості скла, подальшого виду оброблення.

Відпал тари відбувається в газових або електричних тунельних конвеєрних печах з металевою сіткою: вироби групуються по всій ширині сітки для щільного заповнення і відпалюються за індивідуальним режимом. Більш ефективні електричні циркуляційні печі відпалу з конвективним теплообміном по висоті тунелю, коли вентилятор нагнітає гаряче повітря, омиваючи вироби - при цьому вирівнюється температура по довжині та ширині секцій печі відпалу.

Показники якості скляної тари визначають ефективність її використання на автоматичних лініях розливу і затарювання харчових та інших продуктів. Вади тари можуть спричинити втрати не тільки самої тари, але і її вмісту. Окремі вади формування (гострі шви, виступи) можуть бути небезпечними для споживача.

Якість скляної тари формується на всіх етапах її виробітку, а її вади умовно можна поділити на групи - вади скляної маси, формування, відпалу, пакування, транспортування, зберігання. Вади скляної маси (чужорідні вкраплення, непро- варена шихта, продукти кристалізації, кристалічні вкраплення від руйнування вогнетриву, газові бульбашки) є спільними для різних видів скла. При механізованому виробітку властивості тари в значній мірі залежать від вад, утворених від роботи формувального обладнання. їх можна класифікувати на такі:

Вади, пов'язані з роботою живильника:

– термічні вади краплі (залиття дна, продування - тонка стінка);

– механічні вади краплі (різна маса і форма краплі);

Вади, пов'язані з роботою склоформувальних машин:

– термічні: тріщини (“посічки” - дрібні тріщини), поверхневі, глибинні, наскрізні виникають через контакт нагрітого скла з холодними або вологими (вода, мастило) металевими поверхнями; різнотовщинність стінки виробу; кованість поверхні;

– механічні вади виникають через неправильний монтаж, регулювання, експлуатацію автоматів і формокомплектів.

Вади, пов'язані з формокомплектом:

– підпресування (надлишок скла в шві форми);

– деформація виробу (висока температура форми);

- кованість поверхні (низька температура форми);
- складка (завелике пресувальне зусилля);
- недопресування шийки (недостатній тиск стисненого повітря).

Стандартні випробування скляної тари

- повна місткість (мірним циліндром або ваговим методом);
- контроль геометричних розмірів (шаблонами, калібрами, особливо - внутрішній діаметр шийки);
- водостійкість;
- термостійкість;
- внутрішній гідравлічний тиск на корпус.

6.6 Технологія скляного побутового посуду

В побуті зустрічаються з найбільшим різновидом виробів із скла. Це предмети першої необхідності – скляний столовий посуд, склянки, графини, дзбанки, вироби декоративно - прикладного призначення: вази декоративні, вази для квітів, письмові та туалетні прилади, попільнички, підсвічники, вироби на ніжці: чарки, келихи, фужери, бокали. В перелік виробів побутового призначення входять і скляні колби для термосів.

Виробництво скляного посуду відрізняється складністю і багатогранністю технологічних операцій, що пов'язане з широким асортиментом виробів та їх призначенням. Для виготовлення виробів застосовується безколірне скло та забарвлене в широку гаму кольорів, а також розсіювальне (глушене), кришталь тощо. Виробляються вироби ручним та механізованим способами (пресовані, видувні тощо).

Класифікація та вимоги до скляного побутового посуду

Залежно від розмірів, місткості скляний посуд поділяється на чотири групи (табл. 6.3). Вироби виготовляються згідно ГОСТ 30407-96 (Посуд і декоративні вироби зі скла). Цей стандарт розповсюджується на посуд і декоративні вироби з кристалю і натрій-кальцій-силікатного скла (ГОСТ 24315). В стандарті вказані допустимі відхилення від заданої маси, місткості, вмісту сторонніх вкраплень, відкритих і закритих бульбашок, звинин, подряпин, слідів від форми, допустима різнотовщиність, якість відпалу тощо.

Вироби повинні бути відпаленими, а гранична величина різниці ходу променів не повинна перевищувати 100 нм/см. Контроль відпалу якісним способом передбачає, що колір інтерференційної картини в полі зору полярископа повинен відповідати кольорам. Допустима якість відпалу

кольорових виробів визначається порівнянням зі зразком такого виробу з безколірного скла, що пройшов відпал разом з забарвленим виробом.

Таблиця 6.3 – Основні параметри і розміри виробів

Група виробів	Висота, мм	Діаметр або довжина, мм	Повна місткість, см ³
дрібні	до 100 включно	до 100 включно	до 100 включно
середні	більше 100 до 200 включно	більше 100 до 150 включно	більше 100 до 500 включно
великі	більше 200 до 300 включно	більше 150 до 250 включно	більше 500 до 1000 включно
особливо великі	більше 300	більше 250	більше 1000

Стосовно термостійкості склянок і тарілок для гарячих страв, то вони повинні: бути термічно стійкими. Видувні вироби не повинні руйнуватися при температурі 95–70–20 °С, а пресовані при температурі 95–60–20 °С.

Водостійкість повинна бути не нижче IV гідролітичного класу. Загальна кількість допустимих дефектів за показниками зовнішнього виду в одному виробі повинна бути не більше 2 – на дрібному, 3 – на середньому і 4 – на великому, але для виробів покращеної якості ці вимоги більш жорсткі (табл. 9.3). Скло повинно бути високої прозорості, а забарвлене повинно мати колір чистого відтінку. Скляні вироби повинні мати блискучу поліровану поверхню.

Посуд за складом скла можна поділити на вироби з безколірного натрій-кальцій-силікатного скла, забарвленого, глушеного (непрозорого розсіювального) і з кристалю.

Пресовані вироби

Температурні режими формування скляних виробів на механізованих лініях залежать від самого способу формування, типу машин та складу скла. Так для безколірного скла температура вироблення з допомогою пресів складає 1175±5 °С.

На механізованій технологічній лінії з виробництва пресованих виробів живильник подає краплю скляної маси на прес, де формується готовий виріб. Далі виріб потрапляє на машину для термічного полірування, де відбувається обтоплення краю і ошляхетнення (полірування) поверхні. Для цього використовують машину МОП–30, в якій виріб обертається.

Пневматичні преси, що формують вироби з безколірного і кольорового скла та з кристалю (скляні вази, тарілки тощо) бувають різних конструкцій. Зокрема в машинах типу РУ Оііуойо пресуючий вузол може бути гідравлічний до 200000 Н, електричний 60000 Н, пневматичний 48000 Н при 300 кПа. Відставних відпресованих виробів з машини електричний з захоплювачами,

наприклад з вакуумною голівкою. Машина обладнана системою охолодження форм і скла та системою змащування з крапельним живленням скляною масою.

Розповсюджений прес-автомат АПП-12 з крапельним живленням приводиться в дію стисненим повітрям, обладнаний циліндром – відставником виробів.

Після обтоплення краю та полірування поверхні виріб конвеєром транспортується до печі відпалу, в яку завантажуються груповим завантажувачем.

Суть процесу полірування полягає у вирівнюванні нерівностей поверхні через присутність на ній дефектів (невеликих складок, зморшок, кованості, тощо). При термічному поліруванні попередньо нагрітий виріб підлягає дії теплового потоку. При цьому тонкий поверхневий шар скла розтоплюється і вирівнює поверхню за рахунок дій сил поверхневого натягу. Полірування полягає в досягненні високої температури на поверхні скла шляхом конвективного теплообміну за мінімального використання променевого тепла. Нагрівання поверхні до температури, що перевищує температуру пом'якшення скла, досягається за допомогою теплового удару від безполумєневих пальників або інших джерел тепла, розташованих в безпосередній близькості від полірованої поверхні.

Для формування посуду способом видування використовуються машини, які працюють за різними принципами з вакуумним, крапельним живленням або за допомогою робота.

При видуванні звичайно вироби отримують з ковпачком, який необхідно відокремити. Відокремлення ковпачка може здійснюватись як в гарячому, так і в холодному стані.

Технологія вогневого відокремлення ковпачка полягає в тому, що розташовані кільцем факели пальників прогрівають стінку виробу у вузькій зоні до появи пом'якшення скла і ковпачок відокремлюється під дією власної ваги (рис. 6.5).

Щоб відрізаний край вийшов рівним і гладким, виріб або полум'я повинні рухатись по колу. Можливо, щоб виріб обертася відносно нерухомого кільцевого пальника, або пальник довкола нерухомого виробу.

Процес відокремлення ковпачка в холодному стані полягає в тому, що при нагріванні вузької смужки скла можна викликати локальні внутрішні напруження. В певний момент ці напруження перевищують границю міцності скла при розтягу, і частина виробу (ковпачок) може бути відокремлена в місці нагрівання.

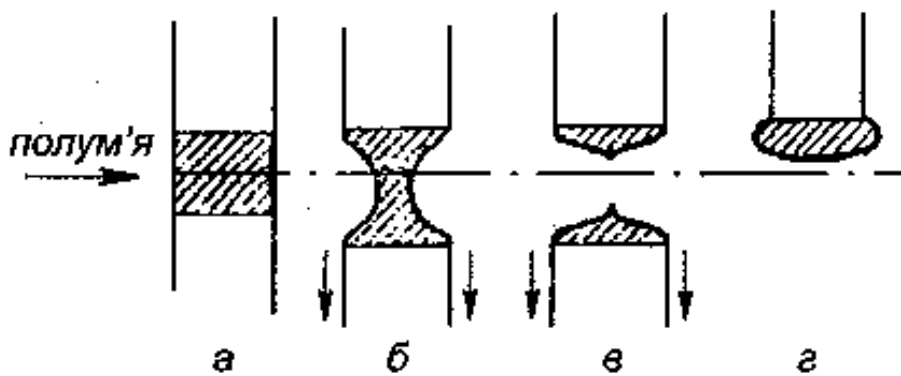


Рисунок 6.5 – Схема вогневого відрізування ковпачка в напівфабрикаті скляного виробу: а – зона нагрівання, б – видалення і зменшення товщини нагрітої ділянки за дії маси ковпачка або операції стягування, в – відокремлення частин виробу, г – утворення потовщеного краю під впливом сил поверхневого натягу

Цей процес можна пришвидшити шляхом раптового охолодження після нагрівання або надрізанням поверхні скла, що порушує його міцність. Для створення необхідних внутрішніх напружень внутрішня поверхня виробу в місці відокремлення ковпачка повинна мати температуру 150–200 °С. Машини для відокремлення ковпачка можуть працювати з попереднім нанесенням риски на виріб або без попереднього нанесення риски. В першому випадку якість краю виробу більш якісна.

Для відокремлення ковпачка напівфабрикату скляного виробу можуть бути викопістані машини, що працюють за допомогою лазера.

Для виробництва побутового скляного посуду може бути використаний відцентровий спосіб формування пресовидувних виробів.

6.7 Термічне оброблення скляного посуду

Після формування скляні вироби підлягають термічному обробленню для ліквідації руйнівних напружень, що виникають в процесі формування. Для кожного типу скла, з якого виробляють скляний посуд, характерний свій інтервал температур, в якому відбувається відпал. Зокрема, збільшення вмісту SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO у склі підвищує температуру відпалу, а збільшення вмісту K_2O , Na_2O , PbO знижує її.

При механізованому способі виробництва скляного посуду використовують горизонтальні печі відпалу – лери.

Якість відпалу характеризується величиною напружень та розподілом їх у виробі.

Інтерференційне забарвлення у виробі змінюється залежносте від різниці ходу променів. За забарвленням скляного посуду, яке видно в полярископі можна характеризувати якість відпалу: добрий – рівномірно пурпурово-фіолетове забарвлення, задовільний – червоне, оранжеве, синє, незадовільний – зелений і жовтий кольори,

Одначе, оцінка напружень за інтерференційним забарвленням недостатньо точна. Окрім нього, інтерференційне забарвлення змінюється залежно від товщини стінок виробів. В полі зору полярископа інтерференційне забарвлення повинно відповідати кольорам, що наведені в табл. 6.4.

Таблиця 6.4 – Гранично допустимі кольори інтерференційної картини для різної товщини скла у виробках

Товщина ділянки виробу, що проглядається	Пари кольорів, що зауважуються при встановленні виробу в положення найбільшого просвітлення і при повороті на 90 °С довкола оптичної осі виробу
0,5	Фіолетовий – пурпурно-червоний
0,5–1,0	Фіолетовий – червоний
1,0–1,5	Індиговий синій – червоно-оранжевий
1,5–2,0	Лазурно-синій – оранжевий
2,0–2,5	Зеленувато-синій – оранжевий
2,5–3,0	Зелений – сіро-жовтий
3,0–3,5	Зелений – ясно-зелений – сіро-жовтий
3,5–4,0	Ясно-зелений – ясно-жовтий
4,0–5,0	Ясно-зелений – жовтувато-зелений
більше 5,0	Жовтувато-зелений – жовтувато-білий

Гартований скляний посуд успішно конкурує з виробами із порцеляни і знаходить широке застосування в світовій практиці через високу механічну міцність і термостійкість. Виробництво може здійснюватись на лініях фірми «Сен-Гобен» (рис. 6.6).

Лінія складається зі скловарної печі 1, живильника 2, 12-позиційного преса 3 з 24 формами, поворотного передавача 4 стрічкового конвеєра 5, завантажувача виробів 6, конвеєра 7, на якому вироби проходять наступні послідовні технологічні операції: вогневе полірування (А), нагрів до температури гартування (Б), гартування-охолодження (В), охолодження в умовах вільної конвекції (Г). На конвеєрі вироби транспортуються і обертаються навколо своєї осі.

Ділянка вогневого полірування (А) – це тунель з газовими пальниками, в які подається газоповітряна суміш. Вироби спочатку проходять зону обтоплення краю, а пізніше зону вогневого полірування поверхні. Тривалість

операції полірування становить біля 20 с.

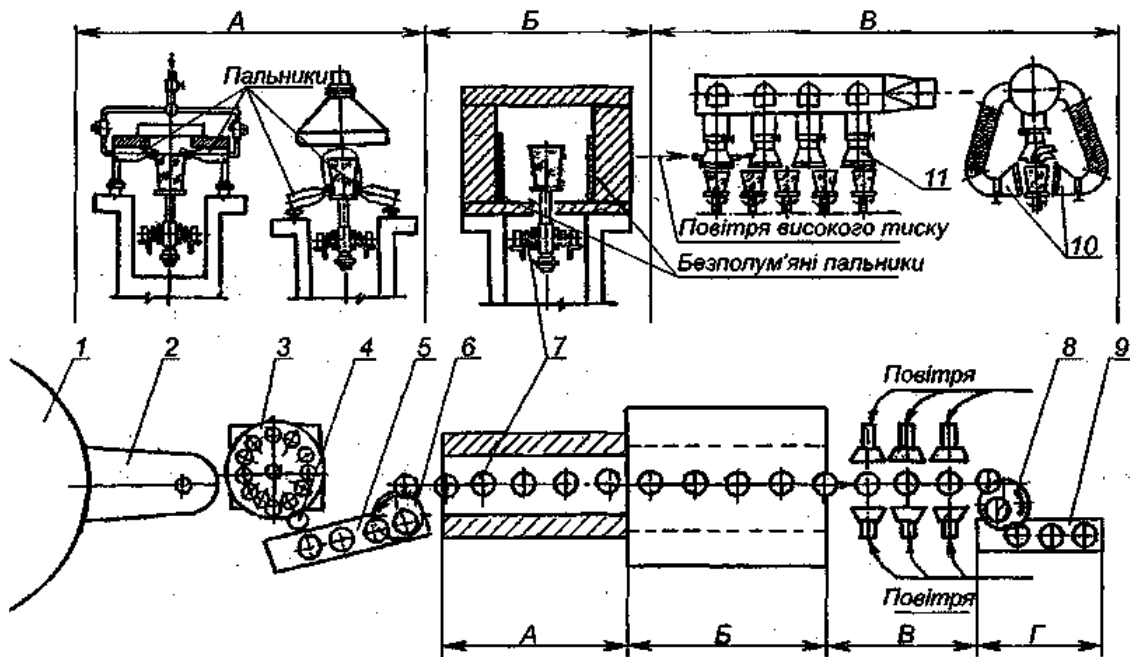


Рисунок 6.6 – Схема технологічної лінії для виробництва пресованих скляних гартованих виробів:

1 – піч для варіння скла; 2 – живильник; 3 – прес; 4,8 – передавач; 5,7,9 – конвеєри; 6 – завантажувач виробів; 10 – сопла для повітря; 11 – верхнє охолодження. Ділянка вогневого полірування А, нагрівання до температури гартування Б, гартування В, вільного охолодження Г

Піч вирівнювання температури і нагрівання виробів до температури гартування (Б) обладнана безполумєневими радіаційними газовими пальниками, які розміщені в два ряди з кожної сторони внутрішньої порожнини печі. Температура печі (біля 700 °С) підтримується і регулюється автоматично. Тривалість нагрівання виробів в печі становить біля 60 с.

Ділянка гартування виробів (В) є найбільш важливою. Вироби, обертаючись на підставках ланцюгового конвеєра, проходять через систему обдувальних насадок, які розміщені з трьох сторін (рис. 6.6, В). Повітря для охолодження подається в насадки 10 під тиском біля 10 кПа (1000 мм.вод.ст.). В першу насадку додатково подається повітря підвищеного тиску до 70 кПа. Відстань від поверхні виробів до обдувальних насадок становить 10–15 мм. Загальна довжина ділянки гартування становить 2 м. Тривалість охолодження виробів біля 20 с.

Після гартування вироби подаються на стрічковий конвеєр 9, за допомогою передавача 8. Тривалість охолодження виробів на стрічковому конвеєрі становить 15–20 хв.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Химическая технология стекла и ситаллов: учебник для вузов ; под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
2. Яцишин Й. М. Технологія скла: підручник у трьох частинах. – Ч. 2 : Технологія скляної маси / Й. М. Яцишин. – Львів : Видавництво «Бескид Біт», 2004. – 250 с.
3. Яцишин Й. М. Технологія скла: підручник у трьох частинах. – Ч. 3 : Технологія скляних виробів / Й. М. Яцишин. – Львів : Видавництво «Растр-7», 2011. – 416 с.
4. Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / Под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. – Харьков : НТУ «ХПИ»; Новочеркасск : ЮРГТУ(НПИ), 2003. – 484 с.
5. Павлушкин Н. М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская. – М. : Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с.
6. Справочник по производству стекла / Под ред. И. И. Китайгородского – М., 1963. – 1026 с.
7. Саркисов П. Д. Химическая технология стекла и ситаллов / П. Д. Саркисов. – М. : Стройиздат, 1983. – 365 с.

Навчальне видання

ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА СКЛОМАТЕРІАЛІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

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

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *Г. К. Воронов*

План 2020, поз. 56 Л.

Підп. до друку 14.07.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 7,4.

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.