

Wpływ zagęszczenia zestawu surowcowego na transport ciepła i proces topienia masy szklanej

DR INŻ. ANNA ZAWADA, DR INŻ. IWONA PRZERADA

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Topienie masy szklanej

Proces technologiczny wytwarzania masy szklanej jest procesem wieloetapowym. Obejmuje: sporządzenie zestawu surowcowego, proces topienia, klarowanie i ujednorodnianie stopionej masy oraz formowanie. Każdy z tych etapów składa się na jakość produktu finalnego. Istotnym jest, aby przygotowana mieszanina surowców naturalnych z dodatkiem stłuczki szklanej była odpowiednio zhomogenizowana oraz nawilżona. Obecność w zestawie wilgoci ułatwia proces topienia masy, zapobiega pyleniu oraz rozwarstwieniu się poszczególnych frakcji surowców. Błonki wodne tworzące się na powierzchni ziaren spajają je ze sobą siłami napięcia powierzchniowego, dzięki czemu ziarna kwarcu łatwiej oblepiają się ziarnami sody, co wpływa na szybsze zajście reakcji chemicznych pomiędzy nimi.

Aby zestaw surowcowy został przekształcony w jednolitą, klarowną masę szklaną, muszą w nim zajść pewne procesy, które wg Turnera można podzielić na przemiany fizyczne, chemiczne i fizykochemiczne [1].

1. Przemiany fizyczne:

- uwalnianie wilgoci – w zależności od sposobu powiązania wody z cząsteczkami zestawu (woda związana fizycznie: higroskopijna, błonkowa, osmotyczna, kapilarna, sorpcyjna oraz związana chemicznie w postaci grup OH),
- nagrzewanie składników zestawu – zależne od ilości dopływającego ciepła, temperatury, przewodności cieplnej i ciepła właściwego poszczególnych składników,

STRESZCZENIE

Technologia wytwarzania masy szklanej jest wieloetapowym procesem obejmującym: sporządzenie zestawu, topienie, klarowanie i ujednorodnianie stopu oraz formowanie. Aby zestaw surowcowy został przekształcony w jednolitą, klarowną masę, muszą w nim zajść przemiany fizyczne i chemiczne, często wyhamowywane przez niewystarczający kontakt pomiędzy poszczególnymi ziarnami w zestawie surowcowym. Pojawiająca się w pierwszym etapie topienia zestawu surowcowego ciepla faza amorficzna, ułatwia lepszy kontakt pomiędzy nimi, dzięki łączeniu ziaren cienkimi mostkami.

W pracy zbadano wpływ stopnia zagęszczenia zestawu surowcowego na szybkość reakcji oraz ilość tworzącej się fazy amorficznej. W tym celu komercyjny zestaw surowcowy na szkło opakowaniowe zagęszczono przy trzech różnych ciśnieniach: 0,2 MPa, 15 MPa oraz 40 MPa, a następnie przeprowadzono proces wygrzewania w temperaturach: 800°C, 1100°C oraz 1200°C.

SUMMARY

The influence of set of raw materials compaction on heat transfer and the process of melting glass

The manufacturing technology of glass is a multi-step process comprising: preparing a set, melting, refining and homogenizing of the alloy and molding. In order to convert a batch of raw material into a unified, clear mass, chemical and physical changes must take place. These changes are insufficient contact between individual grains in set of raw materials. Liquid amorphous phase appearing in the first stage of melting raw mix, by combining grains with thin webs, facilitates better contact between them.

The paper presents the effect of the degree of compaction of raw mix on the reaction rate and the amount of amorphous phase forming. For this purpose, a commercial batch of raw materials was compacted at three different pressures: 0,2 MPa, 15 MPa and 40 MPa, followed by annealing process at temperatures: 800°C, 1100°C and 1200°C.

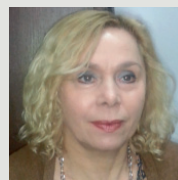
dr inż. Anna Zawada



Adiunkt w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, kierownik Zakładu Materiałów Ceramicznych, członek Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów. Zainteresowania naukowe w obszarze szkła, dewitryfikatów oraz materiałów spiekanych na bazie drobnofrakcyjnych surowców odpadowych.

e-mail: zawada@wip.pcz.pl

dr inż. Iwona Przerada



Absolwentka dwóch kierunków: Inżynierii Materiałowej na AGH w Krakowie oraz Metaloznawstwa i Obróbki Ciepłej na Politechnice Częstochowskiej. Jej dorobek naukowy dotyczy badań materiałów metalicznych, ceramicznych, kompozytowych oraz powłok pod kątem wpływu czynników technologicznych i związanej z tym wytworzonej mikrostruktury na właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną. Obejmuje również zagadnienia wytwarzania materiałów z wykorzystaniem (zagospodarowaniem) surowców odpadowych.

e-mail: przerada@wip.pcz.pl

SŁOWA KLUCZOWE

szklarski zestaw surowcowy, proces topienia, przewodnictwo cieplne i elektryczne

KEYWORDS

batch of raw materials, the process of melting, thermal and electrical conductivity

- topienie się składników – jako pierwsza topi się soda i inne węglany, których stopy wchodzi w reakcje z pozostałymi składnikami,
- przemiany polimorficzne związków – najważniejszą jest przemiana SiO_2 :
 β kwarc – 573°C \leftrightarrow α kwarc – 870°C \leftrightarrow α trydymit – 1470°C \leftrightarrow α krystalalit,
- parowanie i sublimacja składników (lotność) – zależne od właściwości składników i temperatury.

2. Przemiany chemiczne:

- rozkład hydratów (postać wodorotlenków),
- usuwanie wody związanej chemicznie,
- reakcje w fazie stałej,
- rozkład węglanów, siarczanów, azotanów,
- wzajemne oddziaływanie niektórych składników i tworzenie się krzemianów.

Dla przykładu, reakcje tworzenia się szkła w zestawie: Na_2CO_3 - CaCO_3 - SiO_2 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Reakcje tworzenia się szkła w zestawie: Na_2CO_3 - CaCO_3 - SiO_2 [1].

Temperatura $^\circ\text{C}$	Reakcje
600-830	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$
720-900	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
780	Tworzenie się eutektyki $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
813	Punkt topienia $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
855	Punkt topienia Na_2CO_3
912	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
960	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
1010	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
1200	Roztwarzanie się CaSiO_3 , tworzenie się jednorodnego stopu

3. Przemiany fizykochemiczne:

- oddziaływanie atmosfery pieca na szkło,
- oddziaływanie gazów w masie szkła,
- działanie chemiczne materiałów ogniotrwałych na szkło – korozyja, erozja,
- przemiany nieodwracalne – powstawanie układów metastabilnych,
- powstawanie szkła.

Z wyżej wymienionymi przemianami fizykochemicznymi wiążą się także istotne kwestie jak kinetyka tworzenia się i roztwarzania krzemianów oraz efekty termochemiczne tworzenia się szkła.

Każdy zakład produkcyjny, w którym proces technologiczny uzależniony jest od surowców energetycznych, stawia na minimalizację kosztów związanych z ich zużyciem. Zapotrzebowanie zarówno na energię elektryczną jak i gaz ziemny, w dużej mierze uzależnione jest od rodzaju zastosowanej technologii oraz od rodzaju surowców tj. naturalnych bądź alternatywnych.

W przypadku przemysłu szklarskiego, proces topienia zestawu surowcowego odbywa się w piecu, czyli wannie szklarskiej w temperaturze ok. 1500°C . Tak wysoką temperaturę zapewnia opał wanny gazem ziemnym oraz dogrzew elektryczny, najczęściej usytuowany w dolnej i bocznej części wanny. Celem procesu topienia jest przekształcenie wymieszanych surowców w płynny stop masy szklanej o odpowiedniej czystości i jednorodności oraz doprowadzenie jej do temperatury odpowiadającej wymogom formowania. Już w czasie topienia masy szklanej można zauważyć, że wprowadzenie do zestawu szklarskiego „ekosurowca”, np. w postaci stłuczki szklanej,

przynosi znaczne korzyści. Wiąże się to z faktem, że stłuczka mięknie i w temperaturze około 900°C wzrasta ilość fazy ciekłej, w obecności której rozpuczeniu ulegają przede wszystkim ziarna kwarcu. Dzięki temu w zestawie dużo szybciej zachodzą reakcje chemiczne, prowadzące do stopienia surowców. Niższa temperatura wytopu wiąże się z mniejszym zużyciem paliwa oraz zmniejszeniem ilości potrzebnej energii.

Przykładowo średnia ilość energii potrzebnej do wytopu 1 kg masy szklanej z zestawu surowcowego wynosi około 20,950 kJ, czyli 5,81 kWh/kg. Zakładając, że masa 0,5 litrowej butelki wynosi około 320 g, można przeliczyć ilość energii na jedną szklaną butelkę, dla której wielkość ta jest na poziomie ok. 1,9 kWh [2]. Przyjmując, że 1 kWh kosztuje 0,25 zł (zgodnie z obowiązującą na rok 2015 stawką opłat), koszt energii na wyprodukowanie jednej butelki to 1,50 zł [3].

Dla produkcji masy szklanej z udziałem surowca alternatywnego, jakim jest w zestawie stłuczka szklana, otrzymano o wiele niższe wyniki. Średnie zużycie energii dla wytopu masy szklanej z użyciem szkła z recyklingu wynosi około 719 kJ/kg, czyli 0,2 kWh/kg [2]. W przeliczeniu na jedną butelkę ilość energii wynosi 0,07 kWh, natomiast koszt energii na wyprodukowanie jednej butelki wynosi około 0,018 zł.

Stłuczka szklana, pomimo wieloletniego wprowadzania jej do zestawów surowcowych, wciąż wymaga ciągłej kontroli składu i warunków jej magazynowania. Z technologicznego punktu widzenia bardzo ważna jest jakość stłuczki obcej (pochodzącej ze zbiórki odpadów szklanych), dlatego też huty produkujące szkło przykładają do niej wielką wagę. Problem ten jest poważny, gdyż wady spowodowane wprowadzeniem do wanny szklarskiej źle oczyszczonej stłuczki ujawniają się dopiero na etapie odprężania oraz wstępnej kontroli gotowego produktu. Poza tym stłuczka długo składowana w magazynach otwartych posiada dużą ilość wilgoci zaabsorbowanej w warstwach powierzchniowych, to natomiast prowadzi do wylugowania alkaliów, a tym samym podwyższenia udziału krzemionki w warstwie przypowierzchniowej stłuczki. To sprawia, że wytworzona z niej masa szklana ma wyższą lepkość, co z kolei może utrudniać proces homogenizacji.

Wprowadzając do zestawu surowcowego alternatywne surowce, zawsze brana jest pod uwagę ewentualna redukcja kosztów produkcyjnych. W produkcji opakowań szklanych, energia konieczna do wytopu masy szklanej stanowi ponad 75% całkowitego zapotrzebowania na energię [2]. Nie dziwi zatem fakt szukania oszczędności na każdym etapie produkcji różnego rodzaju szkła.

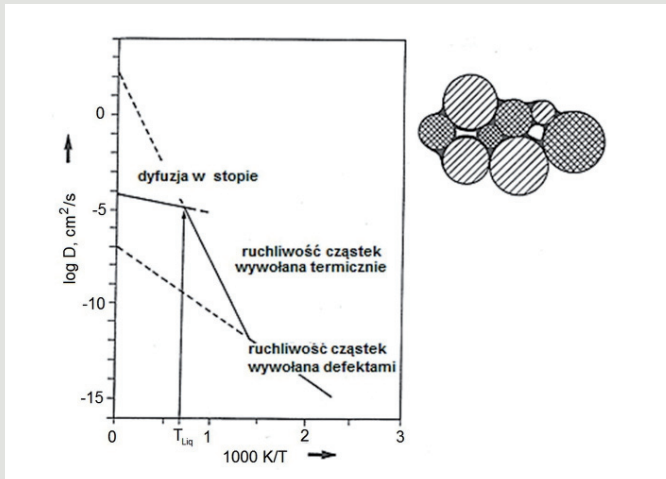
Rola fazy ciekłej w zestawie w początkowym stadium topienia

Podczas stapienia masy szklanej, zachodzące w zestawie surowcowym reakcje chemiczne często wyhamowywane są przez niewystarczający kontakt pomiędzy poszczególnymi ziarnami w zestawie surowcowym. Pojawiająca się faza ciekła łączy ziarna cienkimi mostkami, ułatwiając tym samym lepszy kontakt pomiędzy ziarnami (rys. 1).

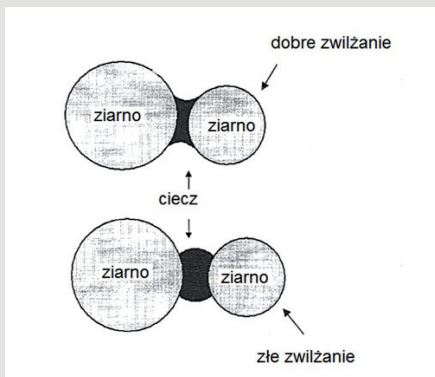
Podczas pojawiania się w zestawie fazy ciekłej, bardzo ważną rolę odgrywają takie parametry cieczy, jak:

- ruchliwość kapilarna (tzn. iloraz napięcia powierzchniowego i lepkości), określająca możliwość przenikania cieczy w głąb zestawu,
- zwilżalność powierzchni poszczególnych ziaren surowców, warunkująca proces spiekania zestawu lub jego spienianie (rys. 2),
- wpływ na szybkość zachodzących reakcji tworzenia i roztwarzania się krzemianów w masie szklanej.

Przy zbyt dużej odległości pomiędzy ziarnami piasku i innymi składnikami zestawu, w szczególności sody, istnieje niebezpieczeństwo niecałkowitego przereagowania krzemionki, a w konsekwencji pozostania jej w masie szklanej w postaci nieroztopionego krystalitu (temp. topienia krystalitu ok. 1730°C).



Rys. 1. Zmiana ruchliwości cząstek (D – współczynnik dyfuzji) w zależności od ilości powstającej fazy amorficznej [4].

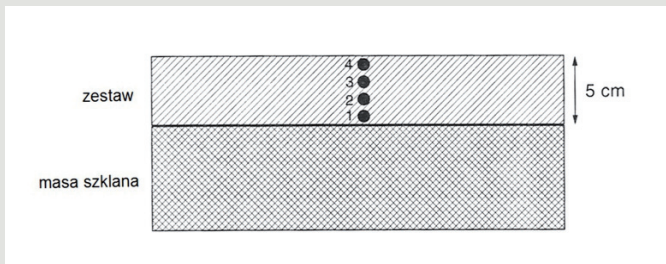


Rys. 2. Zwilżanie powierzchni ziaren zestawu przez pojawiającą się w pierwszej fazie topienia fazę ciekłą [4].

Transport ciepła w zestawie

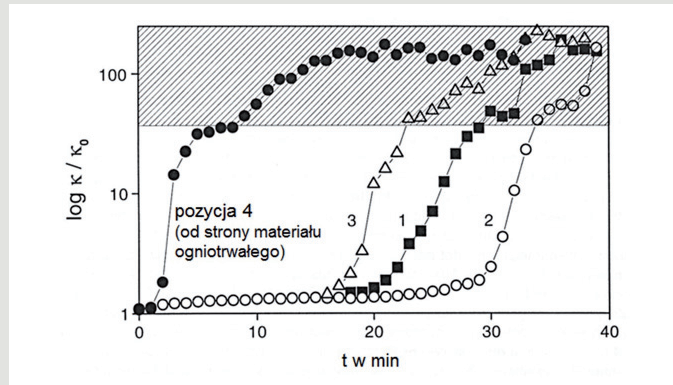
Pojawiająca się w pierwszym etapie topienia zestawu surowcowego faza amorficzna, ma jeszcze inne istotne znaczenie w procesie wytopu masy szklanej [5].

Na rysunku 3. przedstawiono schemat pomiaru temperatury i przewodnictwa elektrycznego w zestawie surowcowym. Badany zestaw zasypano bezpośrednio na powierzchnię stopionej masy szklanej do pieca laboratoryjnego opalanego gazem, nagrzanego do temp. 1200°C. Na przekroju zasypanej mieszanki surowcowej o wysokości 5 cm wyznaczono cztery miejsca pomiarowe (pozycje 1, 2, 3, 4).



Rys. 3. Rozkład temperatury i przewodnictwa ciepłego w zestawie surowcowym, stapianym w piecu laboratoryjnym w temp. 1200°C [5].

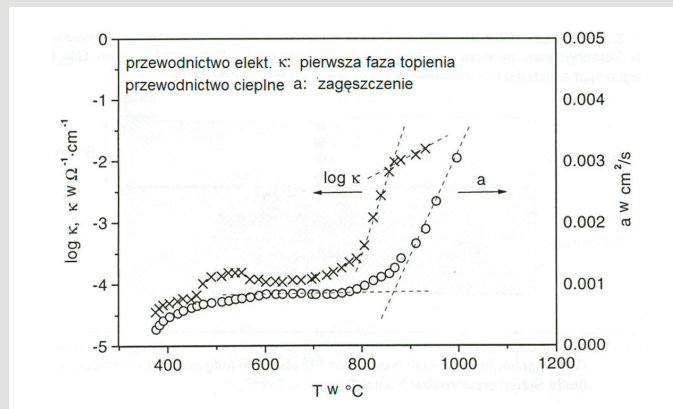
Rysunek 4. przedstawia nagły wzrost przewodnictwa elektrycznego w zestawie w momencie, w którym pojawiła się we wszystkich miejscach pomiarowych faza ciekła. Plateau wykresu w obszarze zakreskowanym wskazuje na pojawienie się między ziarnami cienkiej błonki fazy ciekłej, a następnie wzrost krzywej (w końcowych



Rys. 4. Zmiana przewodnictwa elektrycznego κ w zestawie w zależności od miejsca pomiaru (poz. 1-4, zob. rys. 3); κ₀ wartość startowa; pole zakreskowane – obszar stopionej masy szklanej [4].

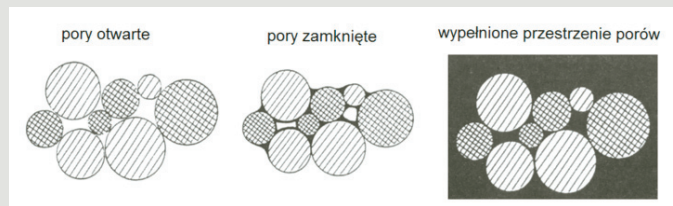
wynikach pomiaru) na wypełnienie cieczą wszystkich wolnych przestrzeni w zasypnym zestawie surowcowym. W trakcie wzrostu przewodnictwa elektrycznego zestaw szklarski został przeobrażony z fazy posiadającej otwarte pory do fazy o zamkniętych przestrzeniach międzyziarnowych. Również na rysunku 5., na którym przedstawiono porównanie przewodnictwa ciepłego oraz elektrycznego (pomiarów dokonano w obszarze poz. 3, przedstawionym na rysunku 3.), można zauważyć istotny wzrost tych przewodnictw w związku z pojawiającą się fazą ciekłą w zestawie.

Widoczny na rysunku 5. wzrost przewodnictwa ciepłego i elektrycznego wskazuje na pojawienie się fazy amorficznej bądź zagęszczenie zestawu.



Rys. 5. Porównanie przewodnictwa ciepłego i elektrycznego w zestawie w pozycji 3 (zob. rys. 3) [4].

Rysunek 6. przedstawia etapy pojawiania się fazy amorficznej w zestawie i powolne wypełnianie nią wolnych przestrzeni w mieszance surowcowej.



Rys. 6. Etapy topienia zestawu surowcowego w ujęciu mikrokinetycznym.

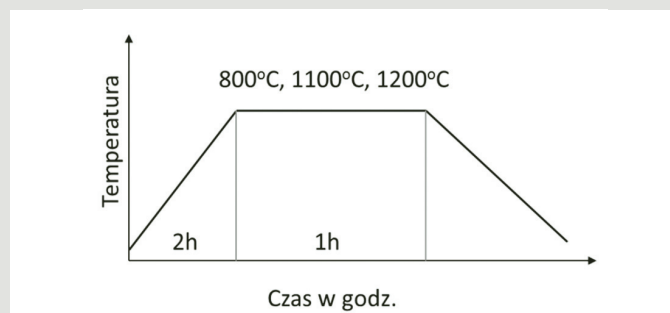
Materiał do badań i synteza

W pracy przedstawiono wpływ zagęszczenia zestawu szklarskiego na proces topienia masy szklanej. Do badań wykorzystano komercyjny zestaw szklarski na szkło opakowaniowe (rys. 7). Zestaw ten poddano procesowi zagęszczenia przy ciśnieniach: 0,2 MPa (zagęszczenie ręczne), 15 MPa oraz 40 MPa (rys. 8), a następnie wygrzewania w piecu elektrycznym w temperaturach: 800°C, 1100°C oraz 1200°C. Każdą z próbek umieszczono na kaolinowej podstawie i nagrzewano razem z piecem według schematu (rys. 9).

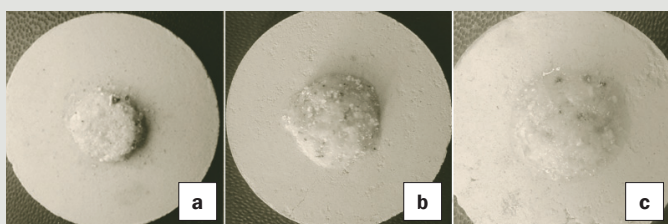


Rys. 7. Zestaw szklarski na szkło opakowaniowe.

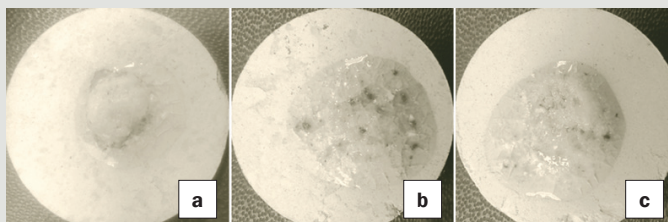
Rys. 8. Zestaw szklarski na szkło opakowaniowe po procesie zagęszczenia przy ciśnieniu 40 MPa.



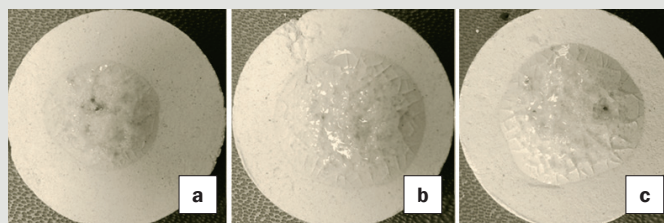
Rys. 9. Schemat obróbki cieplnej zestawu w wybranych temperaturach.



Rys. 10. Zestaw szklarski wygrzewany w temp. 800°C, zagęszczony przy ciśnieniu: a) 0,2 MPa, b) 15 MPa, c) 40 MPa.



Rys. 11. Zestaw szklarski wygrzewany w temp. 1100°C, zagęszczony przy ciśnieniu: a) 0,2 MPa, b) 15 MPa, c) 40 MPa.



Rys. 12. Zestaw szklarski wygrzewany w temp. 1200°C, zagęszczony przy ciśnieniu: a) 0,2 MPa, b) 15 MPa, c) 40 MPa.

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 10-12) stwierdzono, że wstępne zagęszczenie zestawu surowcowego ma istotny wpływ na proces topienia masy szklanej. Już w temperaturze 800°C w zestawach, które poddano procesowi prasowania przy ciśnieniach 15 i 40 MPa (rys. 10 b, c), zaobserwowano znacznie wyższy udział fazy amorficznej niż w próbce poddanej niewielkiej sile ściskającej, wynoszącej 0,2 MPa (rys. 10a). Świadczy to o znacznym przyspieszeniu (ułatwieniu) procesu topienia przez zastosowanie wstępnego zagęszczenia surowców. Zestaw surowcowy topi się tym szybciej, im większy nacisk zastosowano do jego zagęszczenia. Tendencja ta znacznie wyraźniej zaznacza się w wyższych temperaturach wygrzewania (1100°C i 1200°C), kiedy to w zestawie zagęszczonym ręcznie (rys. 11a i 12a) faza amorficzna pojawiła się w niewielkiej ilości, podczas gdy zestaw poddany większemu zagęszczeniu uległ prawie całkowitemu stopieniu (rys. 11b, c i 12b, c).

Przeprowadzone obserwacje pozwoliły w sposób jednoznaczny określić pozytywny wpływ już niewielkiego stopnia zagęszczenia zestawu surowcowego na proces topienia masy szklanej. Uzyskane w procesie prasowania zmniejszenie wolnych przestrzeni oraz zwiększenie powierzchni kontaktu pomiędzy ziarnami rozdrobnionych surowców ułatwiają proces dyfuzji, a tym samym podnoszą przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz przyspieszają reakcje chemiczne, prowadzące do tworzenia masy amorficznej. Ponadto, w procesie zagęszczania dochodzi do rozdrobnienia (popęknięcia) oraz silnego zdefektowania cząstek zestawu, co wiąże się z dużym wzrostem energii wewnętrznej wypraski. Uwolnienie nadmiaru energii jest możliwe dopiero w piecu, podczas ogrzewania, gdyż w ten sposób dostarczona zostaje do układu konieczna do uruchomienia procesów dyfuzyjnych energia aktywacji. Naturalna dążność układu do obniżenia energii swobodnej (podwyższonej energii wewnętrznej) może być zatem siłą napędową procesów fizykochemicznych (topienia), zachodzących podczas ogrzewania zagęszczonego zestawu surowcowego w wannie szklarskiej.

Oprócz wcześniej omówionych metod ulepszających proces topienia szkła, m.in. nawilżenia zestawu, wprowadzania alternatywnych surowców, np. stłuczki szklanej, proces wstępnego zagęszczenia zestawu wydaje się być bardzo korzystnym zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i ekonomicznego.

LITERATURA

- [1] Borczuch-Łączka M. (1993), *Technologia szkła, praca autorska*, Kraków
- [2] Pikon K., Gatnar M. (2009), *Uciążliwość środowiskowa recyklingu szkła*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska”, 6 (11), nr 1, 1-20
- [3] http://www.tauron.pl/sitecollectiondocuments/tpe_f_taryfa_abcdor.pdf
- [4] *Grundlagen des industriellen Glasschmelzprozesses, Hütten-technische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie*, Frankfurt 1999
- [5] Conradt R. (1999), *Einschmelzen von Gemenge Und Glaschmelzen*, „HVG-Fortbildungskurse”, Frankfurt