

УДК 666.615.014.83

Р. В. Петухова, зам. ген. директора по управл. качеств. и техн. (ОАО «Гомельстекло»);
И. М. Терещенко, доцент (БГТУ); А. П. Кравчук, ассистент (БГТУ);
Е. В. Карпович, магистрант (БГТУ)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СТЕКЛОМАССЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

В настоящей работе предложен системный подход к повышению качества листового флоат-стекла, который предусматривает тщательный контроль за всеми стадиями технологического процесса получения продукции. В качестве комплексного показателя, позволяющего оценить стабильность технологического процесса, выбран окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) стекломассы, который определяется изменением концентрации свободных ионов кислорода и в значительной степени зависит от соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в ходе окислительно-восстановительной реакции. Для контроля ОВП стекломассы как наиболее эффективный показатель, величина которого сравнительно просто определяется экспериментальным путем, предложено использовать индикаторный показатель основности. Проведен и отражен в виде схемы анализ факторов, влияющих на ОВП стекломассы.

In the present research introduce the systemic approach to rising of quality of the sheet float-glass, which provides thorough control over all stages of technological process of reception of production. As the grade complex parameter, allowing to estimate stability of technological process, the redox potential (ORP) liquid glass, which is determined by change of concentration of free ions of oxygen is chosen and substantially depends on proportion Fe^{2+}/Fe^{3+} in the course of redox reactions. For the control redox potential liquid glass the most effective indicator which size is rather simply determined experimental, it is offered to use indicated characteristic basicity. The analysis of the factors influencing on ORP liquid glass is carried out and reflected in the form of the scheme.

Введение. Состояние любой отрасли в целом, как и отдельно взятого предприятия, определяется степенью конкурентоспособности производимого продукта прежде всего на внешних рынках. Поэтому первостепенной задачей, стоящей перед предприятиями стекольной индустрии, является выход на уровень международных стандартов по качеству изделий.

Решение данной задачи зависит от нескольких факторов:

1. Уровень технологических процессов и их аппаратурного оформления.

За последнее время в РБ в данной сфере произошли существенные изменения в лучшую сторону: практически завершено перевооружение предприятий стеклотарной подотрасли, вводится в эксплуатацию линия по производству медицинской тары, завершается строительство флоат-линии европейского уровня и др.

2. Уровень развития сырьевой базы.

В данном вопросе ситуация в Беларуси не самая лучшая. Можно отметить удовлетворительное качество кварцевого песка Добрушского месторождения (0,03% Fe_2O_3), однако запасы его ограничены. Что касается карбонатного сырья, то стекольных доломитов и известняков в Беларуси не обнаружено, приходится использовать низкокондиционную доломитовую муку Витебской области и Волковысский мел, следствием чего является повышенное содержание вредных примесей в тарном и

листовом стекле, и, прежде всего, оксидов железа [1] (см. таблицу).

Процентное содержание оксидов железа в различных видах стекол

Вид стекла	Содержание оксидов железа, %	
	Евростандарт	РБ
Хрусталь	0,014	0,030–0,045
Тарное	0,025	0,070–0,085
Листовое	0,040	0,110–0,120

Повышенное содержание оксидов железа в стекле, конечно, не способствует улучшению его качественных характеристик, однако практика стеклоделия показывает, что решающим образом на стабильность технологических процессов (стекловарения, формования и отжига), а также на качество конечного продукта влияет соотношение в расплаве ионов железа с различной степенью окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} .

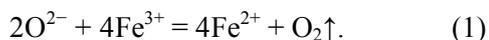
Основная часть. Сильнейшее влияние на свойства промышленных стекол оказывает концентрация ионов Fe^{2+} , которые окрашивают стекло, причем интенсивность окраски на порядок выше, чем у ионов Fe^{3+} в той же концентрации [2]. Это вызывает снижение светопропускания – важной характеристики листовых стекол. Кроме того, ионы Fe^{2+} интенсивно поглощают излучение в инфракрасной области при 1000–1100 нм. Увеличение содержания Fe в низшей степени окисления резко изменяет

способность стекломассы проводить теплоту. Так, известно, что рост содержания FeO от 0,01 до 0,04% снижает теплопроводность силикатных расплавов до 5 раз, а радиационная теплопроводность окрашенных тарных стекол может уменьшаться на порядок и более. В итоге в стекловаренной печи наблюдается перегрев свода и верхнего слоя стекломассы при охлаждении ее нижних слоев из-за ухудшения проникновения ИК-излучения вглубь бассейна, к которому практически нет доступа кислорода, вследствие чего по химическому составу нижний слой сильно отличается от основной массы стекла. В результате контакта таких слоев при выработке резко снижается однородность стекломассы, нарушается газовое равновесие в ней.

Неоднородность стекломассы (химическая и термическая) отражается на процессе формования. Например, в случае листового стекла снижается марочность продукции, что связано с оптическими искажениями. Уменьшаются прочность и термическая стойкость, что ведет к повышению потерь при отжиге и резке стекла.

Не менее важен контроль за смещением равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ вправо, поскольку в этом случае наблюдается прогрев придонных слоев и вовлечение их в выработочный поток, что часто является источником пузырей, свилей и камней в стекле [2].

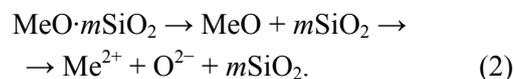
В связи со сказанным выше одной из наиболее актуальных проблем технологии производства массовых видов продукции (например тарного и листового стекла) является достижение оптимального значения и, в дальнейшем, поддержание постоянного соотношения Fe^{2+} / Fe^{3+} . Данное соотношение устанавливается в ходе окислительно-восстановительной реакции, которая протекает по следующей схеме:



Результатом реакции является изменение окислительно-восстановительного состояния расплава стекла, или изменение окислительно-восстановительного потенциала стекломассы (ОВП).

Согласно современным представлениям, базовые компоненты стекла образуют среду, в которой осуществляются окислительно-восстановительные реакции между элементами переменной валентности. Такая среда, представляющая щелочной силикатный расплав, состоит в основном из кремне- и алюмокислородных анионов различной степени сложности, катионов щелочных и щелочземельных металлов, а также из ионов кислорода, среди которых различают мостиковые

(связанные только с катионами кремния), немостиговые и свободные ионы O^{2-} . С позиции теории кислот и оснований именно последние обладают наибольшей активностью и являются типичным основанием. При термической диссоциации силикатов они образуются по следующей схеме:



В оксидных расплавах ионы O^{2-} выполняют роль доноров электронных пар, подобную роли гидроксидов OH^- в водных растворах электролитов.

Итогом взаимодействия железа и O^{2-} является соответствующее соотношение Fe^{2+} / Fe^{3+} . Причем увеличение доли ионов Fe^{2+} свидетельствует о снижении концентрации свободных анионов O^{2-} и, соответственно, о росте кислотности стекломассы (снижение ОВП). Наоборот, увеличение доли Fe^{3+} отражает повышение основности (ОВП).

Важное значение для контроля ОВП стекломассы (именно этот вопрос считается в настоящее время центральной проблемой стекловарения) является надежная оценка основности расплавов.

На современном этапе возможны два подхода [2]:

1. Прямое определение концентрации свободных ионов кислорода в расплаве путем установки высокотемпературных кислородных датчиков непосредственно в бассейне печи.

2. Косвенное определение ОВП стекломассы с помощью так называемого индикаторного показателя основности $d_{Fe^{2+}}$, отражающего долю двухвалентного железа в общем содержании железа в стекле:

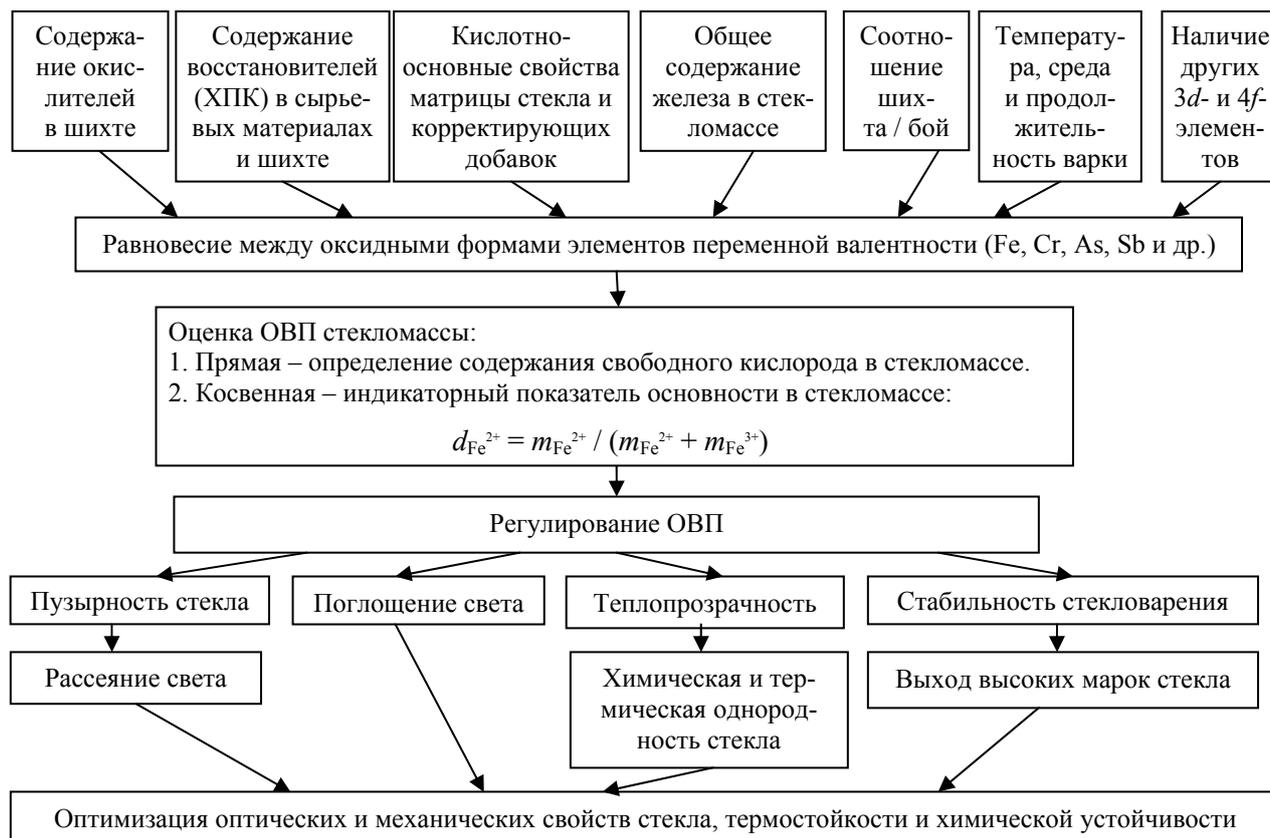
$$d_{Fe^{2+}} = m_{Fe^{2+}} / (m_{Fe^{2+}} + m_{Fe^{3+}}), \quad (3)$$

где $m_{Fe^{2+}}$ и $m_{Fe^{3+}}$ – массовое содержание FeO и Fe_2O_3 в пересчете на металл, %.

Второй важнейший вопрос – учет воздействия всех внешних и внутренних факторов, приводящих в конечном итоге к изменению концентрации анионов свободного кислорода, а значит, к изменению окислительно-восстановительного состояния расплава стекла.

Начало изучению влияющих факторов было положено в 70-х гг. прошлого столетия работами W. Simpson, H. Williams, R. Baris, W. Marning. В СНГ эти вопросы впервые были подняты Ю. А. Гулояном, продолжались изучаться Н. А. Панковой с сотрудниками, в настоящее время можно говорить о школе Н. И. Минько – зав. кафедрой технологии стекла Белгородского университета.

В БГТУ также активно проводятся работы совместно со стекольным предприятиями в данной области.



Влияние различных факторов на окислительно-восстановительный потенциал стекломассы

Нами проведен анализ влияния различных факторов на ОВП стекломассы, учет и контроль всех внешних и внутренних факторов позволяет реализовать системный подход к проблеме качества стекольной продукции, который нашел отражение в представленной выше схеме.

Таким образом, системный подход к проблеме качества стекольной продукции заключается в следующем:

1. Целенаправленное регулирование ОВП стекломассы.

2. После достижения оптимального значения ОВП строгий контроль за его постоянством.

Заключение. Основные выводы по работе:

1. Изменение соотношения Fe^{2+} / Fe^{3+} решающим образом влияет на стабильность технологических процессов и качество продукции в производстве массовых видов стекол.

2. Соотношение Fe^{2+} / Fe^{3+} в стекле формируется в ходе протекания окислительно-восстановительной реакции $2O^{2-} + 4Fe^{3+} = 4Fe^{2+} + O_2\uparrow$ под действием ряда факторов (внешних и внутренних), в связи с чем индикаторный показатель основности $d_{Fe^{2+}}$ целесообразно использовать в качестве косвенной оценки окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) стекломассы.

3. Разрабатываемый в настоящее время системный подход к проблеме повышения качест-

ва стекольной продукции предусматривает учет воздействия всех внешних и внутренних факторов, приводящих в конечном итоге к изменению концентрации анионов свободного кислорода, а значит, к изменению окислительно-восстановительного состояния расплава стекла.

4. Контроль оптимальных значений ОВП открывает широкие возможности для стабилизации производственных процессов, увеличения срока эксплуатации стекловаренных печей и улучшения технико-экономических показателей их работы, а также для повышения качества продукции.

5. При исследовании зависимости «химический состав – свойства стекла» целесообразно пользоваться положениями теории кислотно-основных отношений в расплавах с целью оптимизации составов промышленных стекол.

Литература

1. Горина, И. Н. Зависимость свойств листового стекла от его состава / И. Н. Горина, А. П. Жильцов // Стекло и керамика. – 2002. – № 3. – С. 2–4.

2. Аткарская, А. Б. Окислительно-восстановительное равновесие железа в силикатных стеклах / А. Б. Аткарская, М. И. Заяц // Стекло и керамика. – 2005. – № 10. – С. 5–8.

Поступила 31.03.2010