

УДК 666.221

Д.В. Петров ^а, Л.Л. Брагіна ^б, А.М. Петрова ^а

ПРОБЛЕМИ ТЕХНОЛОГІЇ ВАРІННЯ ОПТИЧНОГО СКЛА НА ЕТАПАХ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ ТА ОСВІТЛЕННЯ

^а ДП «Ізюмський приладобудівний завод», м. Ізюм, Україна^б Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

В даній роботі досліджуються проблеми, що виникають при протіканні процесів освітлення та гомогенізації при виробництві оптичного скла у горшковій печі. Метою роботи є встановлення шляхів покращення якості продукції за рахунок корегування режимів освітлення та гомогенізації, а також урахування всіх підготовчих етапів, які впливають на ці процеси. Виявлено, що домішки, що сприяють покращенню властивостей сировинних матеріалів, які використовують в скляній галузі й не нормуються технічною документацією стандартів в оптичному скловиробництві, обумовлюють такі технологічні ускладнення, як підвищення температури вказаних вище процесів, зміну в'язкісних характеристик, тощо. Також встановлено, що при знаходженні лопатей мішалки у верхньому положенні під час обертання утворюється єдиний потік скломаси, що спрямований від мішалки до стінок горшка. Такий рух значно сприяє процесу освітлення, оскільки при такому русі бульбашки знаходяться у найбільшій площині контактування на межі трьох фаз (повітря–кераміка–розплав), що зменшує час перебування бульбашки на поверхні розплаву. Процесу гомогенізації сприяє обертання мішалки при знаходженні на середньому рівні, коли утворюється два потоки.

Ключові слова: оптичне скловиробництво, регенераторна піч, розподілення потоків скломаси, домішки сировинних матеріалів, температура освітлення, в'язкість скла.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-68-72

Вступ

Оптичне скло, на відміну від інших типів скла, повинно відповідати низці жорстких вимог до його властивостей. Саме тому таке виробництво є одним з найбільш складних та специфічних у скляній галузі. Воно включає такі невід'ємні технологічні етапи, як виводка керамічної судини для варіння, засипання шихти та бою, освітлення та гомогенізація, інерційне охолодження, формування й відпал скла [1,2]. Недотримання технологічного регламенту на будь-якому з вказаних етапів може призвести до нерационального використання енергетичних і матеріальних ресурсів або навіть до браку продукції з оптичного скла за бульбашковість, звильністість, включеннями, тощо [3]. Тому дослідження і оптимізація технологічних факторів на різних етапах виробництва оптичного скла є важливою науковою і практичною задачею [4].

Варіння оптичного скла у промислових

умовах здійснюється здебільше у регенераторних печах [5]. Одним з найбільш трудомістких етапів при виробництві скла у регенераторній печі є освітлення та гомогенізація. На відміну від виробництва у ванних печах, у регенераторній печі ці процеси йдуть не послідовно, а паралельно. Під час цих етапів здійснюється контроль якості розплаву скломаси: провару шихтної суміші, розміру та кількості бульбашок, показника заломлення [6]. Окрім того, додатковим фактором, що ускладнює процес, є той факт, що оцінювання гомогенізації можна зробити лише після того, як скло пройде етап відпалу. Тобто робити висновки можна лише у твердому склоблоці за однаковими значеннями у об'ємі оптичних параметрів, таких як показник заломлення, спектральна характеристика, тощо.

Розуміння причин проблем, що виникають, а також їх своєчасне вирішення є запорукою високого виходу придатної продукції. Тому мета

цієї роботи є їх вивчення, з метою розробки та подальшого використання у виробництві методів усунення цих проблем, особливо на етапах освітлення та гомогенізації, що сприятиме конкурентоздатності та підвищенню показників якості продукції з оптичного скла.

Методика експерименту

Виробництво оптичного скла здійснювалось на ДП «Ізюмський приладобудівний завод» у регенераторній горшковій печі з газовим нагрівом. Судини для варки – керамічні горшки виробляли з маси наступного складу (мас.%): глина Ч-1 – 10–12, каолін П-2 – до 12, шамот Ш-5 – до 35, горшковий бій – 45–50. Їх об'єм складав 500 та 740 л. Максимальна температура у пічному просторі досягала 1580°C. Заміри температури у камери печі виконували з використанням термоперетворювачів типу ТПР, поверхні скломаси – пірометрів Промінь М+. При дослідженні розподілу потоків скломаси використовували посуд з прозорого кварцу ємністю 20 л, у якому розміщали гліцерин як моделюючу рідину з концентрацією, що відповідала необхідній в'язкості склорозплаву. Як індикатор його потоків використовували пінне кільце скломаси, що утворювалось внаслідок її дегазації. Оцінювання протікання процесу гомогенізації здійснювали за допомогою контролю якості оптичного скла за пузирність, що проводили на лампових установках згідно з ГОСТ 3520-92. Оцінювання звільності здійснювали за тіньовою картиною на проекційній установці згідно з ГОСТ 3521-81. В'язкість оптичного скла вимірювали на віскозиметрі ІФ-41М в діапазоні від $10^{6,5}$ до 10^{12} Па·с та від 10^3 до $10^{6,5}$ Па·с з інденторами діаметром 1 та 4 мм, відповідно. Вимірювання в'язкості менше 10^3 Па·с здійснювали за допомогою ротаційного віскозиметру типу ІФ-35 за ОСТ 3-3045-75. Оцінювання гомогенізації виконували за допомогою визначення коефіцієнта заломлення у готовому склоблоці у різних його ділянках за допомогою гоніометра Г-5 за ГОСТ 3514-94. Дослідження проблем протікання процесів освітлення та гомогенізації здійснювались при виробництві стекл систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ та $\text{R}_2\text{O-PbO-SiO}_2$.

Усі прилади та методики відповідали діючому стандарту якості ISO 9001:2015.

Результати та обговорення

Здійснені систематичні дослідження комплексу процесів при виробництві оптичного скла у промислових умовах дозволили встановити наступні закономірності.

Приготування шихтної суміші

Передусім для стабільного протікання етапу гомогенізації та освітлення необхідно дотримуватись технічних умов приготування шихтної суміші. Їх нормування відбувалося за такими параметрами, як гранулометричний склад сировинних матеріалів, пропорційне розподілення останніх відносно хімічного складу, час перемішування шихтної суміші. Діапазон встановленого оптимального гранулометричного складу вказано у нормативно-технічній документації підприємства. В залежності від виду сировинного матеріалу він коливається в межах від 0,1 до 0,6 мм. На практиці доведено, що використання сировинних матеріалів, менших за розмірами, ніж вказаних у документації, призводить до різкого зростання пузирів у скломасі розміром 0,01 мм. Час перемішування шихтної суміші впливає на тривалість її розплавлення у керамічній судині, а отже і на стабільність майбутніх процесів. Оптимальне значення часу перемішування становить 30–40 хв. Важливість пропорційного розподілу шихти за хімічним складом обумовлена його позитивним впливом на наступне утворення евтектичних сумішей на стадіях силкато- та склоутворення.

Режим засипок

Важливим підготовчим етапом є також засипка шихтної суміші та склобою, оскільки від правильності її виконання залежатиме протікання освітлення й гомогенізації. Це визначило необхідність аналізу та оптимізації режиму засипок. Виявлено, що більшість технологічних режимів регламентує конкретний час між операціями засипок, що не враховує нестандартних технологічних ситуацій та особливостей сировинних матеріалів, які використовуються для приготування шихти. Тому інтервал між засипками повинен регламентуватися лише за параметрами повного переведення шихтної суміші та склобою у стан розплаву: засипка на неповний розвар їх попередньої порції призводить до значного ускладнення процесів гомогенізації та освітлення у майбутньому, а саме – до збільшення часу на розвар.

Розподілення потоків скломаси під час перемішування

Після повного розплавлення шихтної суміші та склобою отримана у керамічній судині скломаса ще не придатна для формування. На цьому етапі вона містить пузирі різних розмірів та є неоднорідною за хімічним складом. Для формування у блок її необхідно звільни-

ти від газових пазирів (освітлити) та зробити хімічно однорідною (гомогенізувати), що може бути забезпечено інтенсивним перемішуванням. Це досягається розміщенням у скломасі в печі попередньо випаленої керамічної мішалки [7]. В'язкість скломаси при цьому повинна становити менш за 10 Па·с. Для одночасного виконання етапів гомогенізації та освітлення двигун, що передає оберти мішалці, вмикають з початку на 15, а потім на 50–60 обертів за хвилину. Збільшення обертів мішалки може створювати коливальну хвилю у розплаві, вищу за рівень керамічного посуду, що призведе до переливання скломаси за борт судини, а отже і до зменшення об'єму скляного блоку при його формуванні.

Окрім того, нами встановлено, що важливим фактором є положення мішалки відносно висоти керамічної судини. Процеси перемішування та напрям руху потоків залежать від висоти мішалки відносно рівня розплаву у посуді (рис. 1). При розташуванні мішалки у середньому положенні утворюються два потоки (рис. 1,Б): верхній, що має напрям від стінок до мішалки, та нижній, спрямований від мішалки до стінок. При зближенні мішалки з поверхнею (рис. 1,В) зменшується радіус ходу верхнього потоку, а нижнього, навпаки, збільшується. При положенні мішалки приблизно на 86% за висотою від дна судини утворюється один єдиний потік, що має напрям руху від мішалки до стінок керамічної судини (рис. 1,Г). Положення мішалки Б сприяє поліпшенню процесу гомогенізації. Це було підтверджено значеннями показника заломлення для оптичного скла системи $R_2O-PbO-SiO_2$. Зразки для вимірювання відбирались із різних частин готового склоблоку. Вимірювання показали, що від очікуваного результату $n_c=1,7617$, відхилення від цього значення склало $\pm 0,0002$, що свідчить про однорідність оптичних параметрів у об'ємі, а отже і про коректний процес гомогенізації. Так, наприклад, при постійному знаходженні мішалки у положенні А, В чи Г збільшується різниця між значеннями показника заломлення, що виміряні у різних частинах склоблоку ($n_c=1,7617\pm 0,0006$).

Також виявлено, що знаходження мішалки у верхньому положенні (Г) сприяє процесу освітлення. Такий висновок було зроблено на підставі кількості пазирів. Так, на початку освітлення орієнтована кількість пазирів на 1 кг скла складала: розміром до 0,5 мм – 30 од., розміром до 0,2 мм – 20 од., розміром до 0,1 мм – 25 од., розміром 0,05 мм та менше – більше 100 од.

Через 2 год роботи мішалки у даному положенні кількість пазирів на 1 кг скла: розміром до 0,2–3 од., розміром до 0,1–10 од., розміром 0,05 мм та менше – 20 од. Це пояснюється тим, що при утвореному русі пазирі знаходяться у найбільшій площині контактування на межі трьох фаз (повітря–кераміка–розплав), що зменшує час перебування пазиря на поверхні розплаву. Для порівняння, при положеннях мішалки Б та В таке зменшення кількості пазирів досягається через 5 годин. При положенні А досягнути такого ефекту не вдалося.

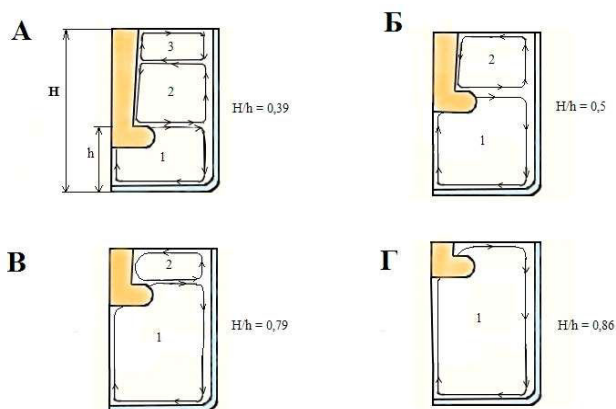


Рис. 1. Залежність кількості та напрямку потоків в залежності від положення мішалки відносно рівня склорозплаву

Для коректного протікання процесів гомогенізації та освітлення була запропонована комбінація із різних положень роботи мішалки, а саме: 2 год у позиції Б для гомогенізації розплаву, та 2 год у позиції Г для освітлення скломаси.

Також була виявлена проблема у використанні некондиційних сировинних матеріалів [8], а саме – відсутність в нормативно-технічній документації контролю на домішки, що додають для покращення властивостей сировини, яку застосовують в інших галузях промисловості. Так, наприклад, для збагачення кварцового піску його промивають сульфатними милами. З метою збільшення економічності даного процесу з нього виключають такі енергоємні етапи, як прокалювання піску та введення до системи промивки водозворотного ланцюга замість проточного. Тому частина реагентів, які зазвичай ускладнюють процеси скловаріння, залишаються у кварцовому піску. Так, наприклад, при виробництві плюмбатних стекел з температурою варіння в межах від 1280 до 1360°C для прискореного розкладання Na_2SO_4 (температура дисоціації 1350°C [9]) необхідно підвищувати темпера-

туру у печі вище 1420°C. Крім того, засвоєння скломасою сірчаних сполук кальцію, магнію, натрію, які також частково присутні у складі сульфатних миль, призводить до негативної зміни в'язкісних характеристик скла. Освітлення та гомогенізація відбувається за температур, вищих за вказані у прийнятих режимах: для кронових стекол – на 30–50°C; для флінтових – на 80–200°C, в залежності від вмісту в них PbO. На практиці використання таких матеріалів також призводить до утворення непроварених частинок у розплаві (рис. 2,б,в).

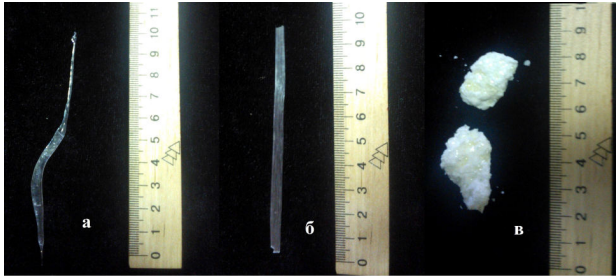


Рис. 2. Наслідок використання некондиційних сировинних матеріалів: сурику свинцевого (а) та кварцового піску (б, в)

При дотриманні існуючих відпрацьованих температурно-в'язкісних параметрів зміна в'язкісних характеристик має місце й зміна температури формування, що призводить до зменшення виходу придатного скла внаслідок утрудненого виходу скла з керамічної судини. Лабораторний аналіз результатів промислового виробництва оптичного скла ТФ-5 (система $R_2O-PbO-SiO_2$) (рис. 3) показав різницю температурно-в'язкісних характеристик при виробництві однієї й тієї ж марки скла при викорис-

танні кондиційних та некондиційних сировинних матеріалів (відповідно скла ТФ-5 та ТФ-5'). В останньому разі температура освітлення й гомогенізації підвищилась на ~170°C, температура формування – на ~30°C. Встановлено також, що підвищення температури у даному випадку супроводжується інтенсивним газовиділенням, що значно ускладнює процес хальмування [10]. Особливо небажаним є зміна показника заломлення внаслідок випаровування PbO з розплаву при підвищенні температури.

Слід також згадати про складності використання в оптичному скловиробництві свинцевого сурика, який застосовують у лакофарбовій галузі, що містить органічні речовини для надання стійкості її продукції. Застосування такої сировини при виготовленні оптичного скла призводить до утворення в ньому шлірів – розплаву з іншої в'язкістю (рис. 2,а).

Тому при перших ознаках порушень технологічного режиму при використанні некондиційних сировинних матеріалів необхідно негайно їх замінити на сировинні матеріали із позначкою «для оптичного скловиробництва». Практичний досвід свідчить, що при відсутності можливості термінової заміни сировини єдиним виходом для вирішення цієї ситуації є підвищення температури освітлення й гомогенізації та температури формування.

Висновки

У даній роботі були досліджені проблеми, які можуть виникати на етапах освітлення та гомогенізації при виробництві оптичного скла. Ці дослідження показали необхідність використання сировинних матеріалів для приготування шихти тільки з приміткою «для оптичного скло-

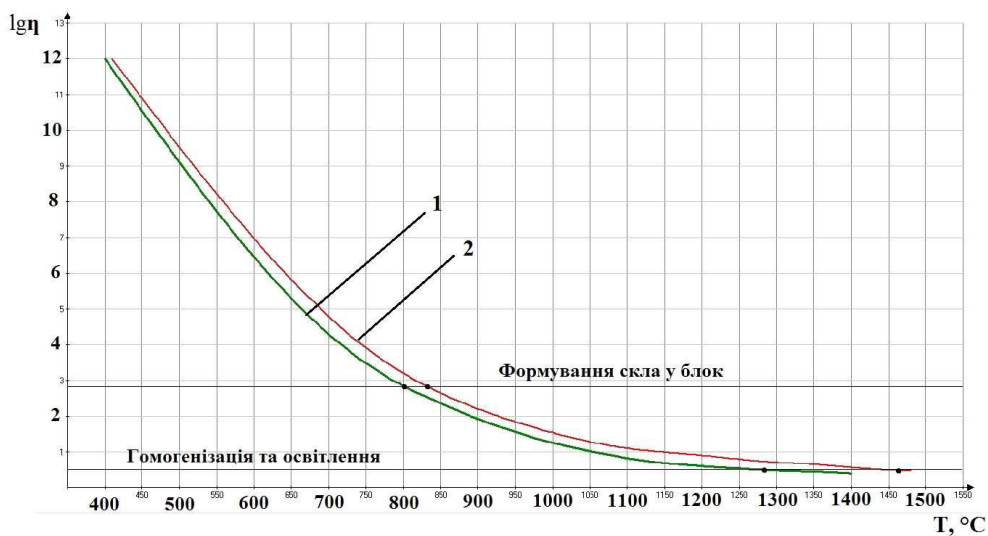


Рис. 3. Температурна залежність логарифму в'язкості стекол ТФ-5 (1) та ТФ-5' (2)

варіння», а також введення додаткових параметрів вхідного контролю. Використання некондиційної сировини може призвести до зміни технологічних режимів освітлення та гомогенізації у напрямку підвищення їх енергоємності, значного ускладнення формування скловиробів та суттєвого зниження їх якості. Такі зміни несуть зайві енергетичні та ресурсовитрати. вивчення, з метою розробки та подальшого використання у виробництві методів усунення цих проблем, особливо на етапах освітлення та гомогенізації, що сприятиме конкурентоздатності та підвищенню показників якості продукції з оптичного скла.

Досліджено розподіл руху потоків скламаси під час обертів мішалки. Встановлені оптимальні параметри розміщення керамічних мішалок у скламасі, які забезпечують стабільне протікання процесів освітлення та гомогенізації при варці оптичного скла у регенераторній печі. Реалізація виявлених закономірностей у оптичному скловарінні сприятиме суттєвому підвищенню якості цієї важливої продукції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shelby J.E.* Introduction to glass science and technology. – New York: Royal Society of Chemistry, 2003. – 288 p.
2. *Hartmann P.* Optical glass. – Bellingham: SPIE, 2014. – 180 p.
3. *Демкина Л.И.* Физико-химические основы производства оптического стекла. – Л.: Химия, 1976. – 455 с.
4. *Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Тоцилина Т.В.* Оптические материалы. – СПб.: ИТМО, 2013. – 248 с.
5. *Bourdonnais S.* Modern and competitive regenerator designs for glass industry // 75th Conference on Glass Problems. – Columbus, 2015. – P.143-153.
6. *Лемешев В.Г., Лемешев Д.О.* Химическая технология керамики и огнеупоров. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 123 с.
7. *Technological aspects of the production of optically transparent glass ceramic materials based on lithium-silicate glasses / Savvova O.V., Bragina L.L., Petrov D.V., Topchii V.L., Ryabinin S.A.* // Glass Ceram. – 2018. – Vol.75. – P.127-132.
8. *Гулоян Ю.А.* Технология стекла и стеклоизделий. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 736 с.
9. *Бобкова Н.М., Папко Л.Ф.* Химическая технология стекла и ситаллов. – Минск: БГТУ, 2005. – 195 с.
10. *Петров Д.В., Брагина Л.Л., Филоненко С.В.* Виробництво оптичного скла 1-ої категорії пазирності у керамічних судинах // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017 – № 53(1274). – С.132-136.

Надійшла до редакції 12.01.2020

THE PROBLEMS OF THE OPTICAL GLASS TECHNOLOGY AT THE STAGES OF HOMOGENIZATION AND FINING

D. Petrov^{a,}, L. Bragina^b, A. Petrova^a*

^a State Enterprise «Izyum Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: petrovdmity@ukr.net

This work was dedicated to the problems that arise during the processes of fining and homogenization in the optical glass production. The aim of the work was to establish the ways to improve the quality of end products via regulating technological regimes and taking in account all preparatory stages. It was determined that the use of raw materials containing uncontrollable impurities resulted in some technological problems: an increase in the temperature of the processes of fining and homogenization, changes of viscosity characteristics, etc. The behavior of the glass melt flows caused by the rotation of the stirrer's blades was investigated. Some optimal positions of the stirrer during rotation were selected to ensure the effectiveness of the fining and homogenization processes. The stirrer rotation in the upper position (relative to the height of the ceramic vessel) creates a single stream that is directed from the mixer to the walls of the ceramic vessel. This stirrer's position is favorable for the fining process. This is because the bubbles are located in the largest contact area at the border of the three phases (air-ceramics-melt). This decreases the residence time of the bubble on the melt surface. Two flows are formed in the middle position of the stirrer. This creates favorable conditions for the homogenization process.

Keywords: optical glass production; distribution of glass flows; impurities in raw materials; fining temperature; glass viscosity.

REFERENCES

1. *Shelby J.E.*, *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry, 2003. 288 p.
2. *Hartmann P.*, *Optical glass*. SPIE, Bellingham, 2014. 180 p.
3. *Demkina L.I.*, *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla* [Physicochemical fundamentals of the production of optical glasses]. Khimiya Publishers, Leningrad, 1976. 455 p. (*in Russian*).
4. *Zverev V.A.*, *Opticheskie materialy* [Optical materials]. ITMO Publishers, St. Petersburg, 2013. 248 p. (*in Russian*).
5. *Bourdonnais S.* Modern and competitive regenerator designs for glass industry. In *75th Conference on Glass Problems*, S.K. Sundaram (ed.), Columbus, Ohio, 2015, pp. 143-153.
6. *Lemeshev V.G., Lemeshev D.O.*, *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki i ogneuporov* [Chemical technology of ceramics and refractory materials]. RKhTU imeni Mendeleeva Publishers, Moscow, 2016. 123 p. (*in Russian*).
7. *Savvova O.V., Bragina L.L., Petrov D.V., Topchii V.L., Ryabinin S.A.* Technological aspects of the production of optically transparent glass ceramic materials based on lithium-silicate glasses. *Glass and Ceramics*, 2018, vol. 75, pp. 127-132.
8. *Guloyan Yu.A.*, *Tekhnologiya stekla i stekloizdeliy* [Technology of glass and glass-based products]. Tranzit-Iks Publishers, Vladimir, 2008. 736 p. (*in Russian*).
9. *Bobkova N.M., Papko L.F.*, *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and glassceramics]. BGTU Publishers, Minsk, 2005. 195 p. (*in Russian*).
10. *Petrov D., Bragina L., Philonenko S.* Production of optical glass of the 1st category of bubbles in ceramic crucibles. *Bulletin of NTU «KhPI». Series: New Solutions in Modern Technologies*, 2017, vol. 42, pp. 69-73.