

На правах рукописи

ФРОЛОВА НАТАЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В ВАННЕ РАСПЛАВА НА КАЧЕСТВО ФЛОАТ-СТЕКЛА**

Специальность: 05.17.11 – «Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Саратов – 2004

Работа выполнена в ОАО «Саратовский институт стекла»
и в Саратовском государственном техническом университете

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
заслуженный изобретатель РСФСР
Гороховский Владилен Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы РФ
Минько Нина Ивановна

кандидат технических наук, доцент
Бессмертный Василий Степанович

Ведущая организация: Южно-Российский государственный
технический университет (Новочеркасский
политехнический институт)

Защита состоится «3» июня 2004 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К212.014.01 в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова) по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова

Отзывы на автореферат диссертации и замечания, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова, отдел аспирантуры.

Автореферат разослан «28» апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Евтушенко Е.И.

2006-4
2962

2123599

Актуальность работы. Производство листового стекла традиционно рассматривается, как одна из важных отраслей промышленности строительных материалов. Среднемировое потребление стекла в строительстве устойчиво растет со скоростью 2-3 % в год. Динамику роста использования стекла задают современные тенденции строительства.

Плоское полированное стекло в России, как и во всем мире, вырабатывается прогрессивным высокотехнологичным флоат-способом. Однако при этом неизбежно происходит внедрение олова в нижнюю поверхность вырабатываемого флоат-стекла, что влечет за собой снижение некоторых его эксплуатационных свойств. Кроме того, происходит налипание оксидов олова на нижнюю поверхность стекла, что классифицируется как брак.

Взаимодействие олова со стеклом - это сложный и многофакторный процесс, который зависит от технологических режимов формования и физико-химических процессов, происходящих в ванне расплава. В результате ранее выполненных исследований установлено, что внедрение олова в нижнюю поверхность стекла происходит в атомарной (Sn^0) или ионной (Sn^{2+} , Sn^{4+}) форме. При этом если внедрение атомарного олова неизбежно, то внедрением оксидов олова можно управлять посредством регулирования содержания кислорода в ванне расплава металла.

В связи с вышесказанным актуальным является целенаправленное воздействие на физико-химические процессы формирования стекла в ванне расплава путем введения добавок в состав защитной атмосферы и путем электрохимического перераспределения ионов натрия из бортовых участков ленты стекла в расплав олова, которые снижают образование оксидов олова или восстанавливают их.

Цель настоящей работы заключается в разработке новых способов, обеспечивающих улучшение качества флоат-стекла, путем повышения восстановительного потенциала ванны расплава за счет введения добавок в состав защитной атмосферы и путем электрохимического перераспределения ионов натрия из бортовых участков формуемой ленты стекла в расплав олова.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- провести анализ традиционных способов повышения качества листового флоат-стекла и выявить наиболее перспективные направления;
- изучить физико-химические процессы взаимодействия стекла, олова и защитной атмосферы при изменении ее состава в ванне расплава;
- осуществить поиск рациональных добавок, вводимых в состав защитной атмосферы и в расплав олова, способствующих уменьшению дефектов стекла;
- теоретически, используя термодинамические методы, обосновать и исследовать влияние оксида углерода (CO), вводимого в качестве добавки в состав защитной атмосферы, подаваемой в хвостовую (низкотемпературную) часть ванны расплава, для повышения восстановительного потенциала ванны;
- опробовать и внедрить на экспериментально-промышленной линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС» разработанный способ улучшения качества стекла путем повышения восстановительного потенциала ванны расплава введением

добавок СО в состав защитной атмосферы, подаваемой в низкотемпературную часть ванны;

- статистическими методами с составлением линейного уравнения множественной регрессии установить зависимость брака стекла по налипаниям оксидов олова от технологических параметров формования;

- исследовать возможность введения ионов натрия в расплав олова из бортовых участков формуемой ленты стекла за счет подачи на них электрического тока при температурах от 600 °С до 800 °С для уменьшения интенсивности ионного обмена $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и соответственно проникновения олова в нижнюю поверхность стекла.

Научная новизна:

- теоретически с использованием термодинамических методов показана и экспериментально установлена взаимосвязь качества стекла с процессами взаимодействия защитной атмосферы с оксидами олова, образующимися в хвостовой части ванны расплава металла. Доказано, что из газообразных продуктов, которые могут быть использованы в промышленных условиях для повышения восстановительной способности защитной атмосферы в области температур 600 – 700 °С, наиболее высоким восстановительным потенциалом, по сравнению с традиционно применяемым водородом, обладает монооксид углерода, являющийся сопутствующим компонентом при получении защитной азотводородной атмосферы;

- с помощью статистических методов обработки экспериментальных данных, полученных на линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС», установлена функциональная зависимость брака стекла по налипаниям оксидов олова от технологических параметров во флот-ванне, согласно которой для снижения брака стекла по налипаниям оксидов олова необходимо:

- в низкотемпературную зону ванны расплава подавать защитную атмосферу, которая наряду с газом-восстановителем водородом содержит газ-восстановитель оксид углерода;

- в зависимости от толщины вырабатываемого флот-стекла с целью выбора оптимального состава защитной атмосферы, обеспечивающей минимальное взаимодействие между стеклом и расплавом олова, производить корректировку содержания водорода и оксида углерода в газовом пространстве низкотемпературной зоны;

- установлен оптимальный состав защитной атмосферы, подаваемой в низкотемпературную зону ванны расплава, по содержанию в ней оксида углерода и способ ее подачи во флот-ванну с целью уменьшения окисления олова на выходе ленты стекла из ванны (получен патент РФ);

- для ослабления ионного обмена $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и соответственно уменьшения проникновения олова в нижнюю поверхность стекла разработан электрохимический способ перераспределения ионов натрия из бортовых участков формуемой ленты стекла в расплав олова за счет подачи на них электрического тока при температурах от 600 °С до 800 °С.

Практическая значимость работы. Разработаны новые технические и технологические решения проблемы улучшения качества нижней поверхности флоат-стекла, которые позволяют снизить брак стекла по налипаниям оксидов олова и уменьшить их внедрение в нижнюю поверхность вырабатываемого стекла.

Внедрение разработанных способов на флоат-линиях позволяет снизить себестоимость выпускаемой продукции, уменьшить унос олова из ванны расплава и значительно расширить область применения вырабатываемого стекла (например, для производства закаленных и особенно гнутых стеклоизделий для строительных конструкций).

Реализация работы. Разработанная технология повышения восстановительного потенциала ванны расплава путем введения добавок оксида углерода в состав защитной атмосферы, подаваемой в низкотемпературную зону флоат-ванны, опробована и внедрена в производственных условиях на линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС» Линия ЭПКС-4000 представляет собой установку производительностью 100 тонн в сутки, включающую в себя стекловаренную печь регенеративного типа, ванну с расплавом олова и печь отжига. По разработанной технологии в 2001 году выпущены опытно-промышленные партии стекла. Минимально ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения составит 1154,9 тыс.руб. (0,39 руб./м²).

Апробация работы. Работа докладывалась на IV заседании «Клуба листовиков СНГ» (Саратов, 1999), на I Международной конференции «Стеклопрогресс-XXI» (Саратов, 2002), на ежегодных научно-технических конференциях Саратовского государственного технического университета (Саратов, 2001-2002 гг.), на заседании секции НТС Саратовского института стекла (Саратов, 2002), а также представлена на III Международной научно-практической конференции «Проблемы строительства, инженерного обеспечения и экологии городов» (Пенза, 2001).

Публикации по теме работы. По теме диссертации опубликовано 8 статей, в том числе 5 статей - в изданиях, рекомендованных ВАК, подана заявка № 2001135673/03 (037298) на предполагаемое изобретение и получен патент РФ.

Объем работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, изложенной в двух главах, общих выводов, библиографии и приложений. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, включает 12 таблиц, 17 рисунков, 5 приложений.

Обоснование цели и задач исследования

В настоящее время широкое распространение получил способ формирования стекла на расплаве олова – флоат-способ (около 90 % плоского стекла в мире производится на флоат-линиях). Сущность способа состоит в подаче струи или слоя жидкой стекломассы на поверхность расплавленного металла (олова), с большим удельным весом, чем стекло. В герметизированную огнеупорную ванну для предотвращения окисления расплавленного олова подается контро-

лируемая азотоводородная защитная атмосфера. В результате действия противоположно направленных сил тяжести и поверхностного натяжения стекломасса растекается и в виде непрерывной ленты плавает по поверхности расплавленного металла. Температура по длине флот-ванны постепенно снижается от 1000 °С до 600 °С. Сформованная лента стекла снимается с расплава олова и направляется в печь отжига.

В стекольной промышленности России и многих зарубежных стран широко используется азотоводородная защитная атмосфера состава: 85 – 96 % N₂ и 4 – 15 % H₂ при минимальном содержании кислорода, паров воды и других примесей. Однако следует отметить, что в Советском союзе на заводе «Автостекло» (г.Константиновка) проводились исследования по использованию оксида углерода в качестве восстановительного компонента, подаваемого наряду с газом-восстановителем водородом, но по всей длине ванны расплава.

К настоящему времени возможности флот-способа далеко не изучены. Одна из главных проблем, которую необходимо решить для обеспечения высокого качества вырабатываемого флот-способом стекла – это комплекс физико-химических условий формирования стекла на поверхности расплавленного олова.

Значительный вклад в разработку физико-химических основ технологии производства флот-стекла был внесен советскими и российскими учеными Бондаревым К.Т., Семеновым Н.Н., Павлушкиным Н.М., Минько Н.И., Гороховским В.А., Гликманом М.Л., Кислицыным Б.Ф., Орловым Д.Л., Листовничим В.Е., Безлюдной В.С. и др.

Влияние физико-химических условий формования стекла на его качество

В работе выполнена аналитическая оценка влияния физико-химических процессов, происходящих в ванне расплава, на качество вырабатываемого стекла. Классифицированы дефекты верхней и нижней поверхностей стекла, возникающие в результате летучести соединений олова и их конденсации на верхней поверхности флот-стекла, внедрения олова в нижнюю поверхность стекла и налипания оксидов олова на нижнюю поверхность. Классификация указанных дефектов физико-химического происхождения позволяет точно определить причины их возникновения, зная которые можно активно управлять процессом производства флот-стекла.

Большое внимание уделено рассмотрению известных в настоящее время способов, направленных на снижение или предотвращение дефектов верхней и нижней поверхностей флот-стекла. Среди них можно выделить следующие:

- введение добавок в состав защитной атмосферы;
- очистка защитной атмосферы внутри ванны расплава;
- регулирование газовых потоков в ванне расплава;
- введение добавок в расплав олова;
- различные технические решения (линейные индуктора, барботаж расплавленного олова горячей защитной атмосферой или водородом и т.д.).

В связи с вышесказанным основным направлением исследований является повышение качества флот-стекла путем разработки новых способов повышения восстановительного потенциала ванны расплава.

Теоретическое обоснование выбора оксида углерода в качестве добавки, вводимой в состав защитной атмосферы

Из практики эксплуатации флот-линий известно, что наибольшее количество оксидов олова образуется в низкотемпературной (600-700 °С) зоне ванны расплава (для линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС» – это 7-ая технологическая зона).

Образовавшиеся оксиды приходится удалять механическим путем, так как в противном случае они налипают на нижнюю поверхность стекла, что классифицируется как брак. Традиционно применяемый водород, даже при высоких его концентрациях, не может предотвратить образование оксидов олова, так как его восстановительный потенциал при температуре ниже 700 °С резко снижается. Поэтому, несмотря на существование разнообразных способов повышения восстановительного потенциала ванны расплава, до сих пор нерешенной остается проблема снижения негативного влияния оксидов олова, образующихся в низкотемпературной зоне ванны, на качество вырабатываемого флот-стекла.

Выполненные теоретические исследования и анализ научно-технической литературы показали возможность применения оксида углерода (СО) в качестве добавки, вводимой в состав защитной атмосферы, которая подается в низкотемпературную зону ванны расплава, с целью снижения образования оксидов олова.

Методом комбинирования были рассчитаны численные значения изменения изобарных потенциалов (ΔZ^0_T) реакций восстановления оксидов олова водородом и оксидом углерода (1)-(6) в стандартных условиях: при активностях реагирующих веществ, равных единице (табл.1, рис.1). Сущность метода комбинирования сводится к расчету движущей силы реакции, т.е. к расчету изменений изобарного потенциала реакции, равного разности изменения изобарных потенциалов продуктов реакции и исходных веществ. В таблице 2 приведены значения констант равновесия реакций (1)-(6), рассчитанных на основе зависимости:

Таблица 1.

Значения изобарных потенциалов ΔZ^0_T реакций с участием олова, его оксидов и компонентов защитной атмосферы

Реакции	$\Delta Z^0_T \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}$					
	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	1373 К
$\text{SnO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$ (1)	-579	-1872	-3165	-4458	-5751	-7044
$\frac{1}{2} \text{SnO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$ (2)	-70	-1285	-2500	-3715	-4930	-6145
$\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ (3)	+450	-784	-1920	-3056	-4192	-5328
$\text{SnO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$ (4)	-2343	-2860	-3377	-3894	-4411	-4928
$\frac{1}{2} \text{SnO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Sn} + \text{CO}_2$ (5)	-1940	-2404	-2868	-3332	-3795	-4260
$\text{SnO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{SnO} + \text{CO}_2$ (6)	-1315	-1679	-2043	-2047	-2771	-3135

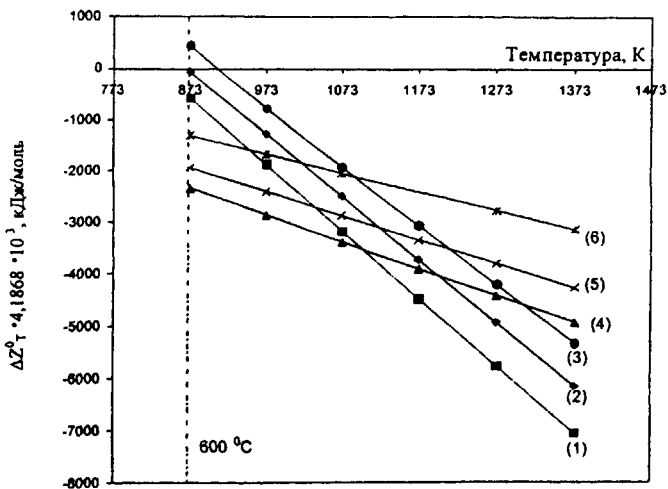


Рис. 1. Реакции восстановления оксидов олова водородом (H_2) и оксидом углерода (CO) и их изобарные потенциалы

Таблица 2.

Значения констант равновесия K_p реакций с участием олова, его оксидов и компонентов защитной атмосферы

Реакции	K_p					
	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	1373 К
$SnO + H_2 \leftrightarrow Sn + H_2O$ (1)	1,40	2,63	4,41	6,77	9,71	13,22
$\frac{1}{2} SnO_2 + H_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} Sn + H_2O$ (2)	1,02	1,94	3,23	4,92	7,02	9,57
$SnO_2 + H_2 \leftrightarrow SnO + H_2O$ (3)	0,77	1,04	2,46	3,71	5,24	7,05
$SnO + CO \leftrightarrow Sn + CO_2$ (4)	3,68	4,39	4,86	5,31	5,72	6,09
$\frac{1}{2} SnO_2 + CO \leftrightarrow \frac{1}{2} Sn + CO_2$ (5)	3,06	3,47	3,84	4,17	4,48	4,77
$SnO_2 + CO \leftrightarrow SnO + CO_2$ (6)	2,13	2,38	2,61	2,81	2,99	3,15

$$\lg K_p = \frac{\Delta Z_T^0}{4,576 \cdot T} \quad (7)$$

Из таблицы 1 видно, что оксид углерода обеспечивает восстановление оксидов олова, уже при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в хвостовой части ванны расплава, где образуется их наибольшее количество), в то время как водород в качестве восстановителя эффективен только при температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Значения констант равновесия $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ реакций (1)-(3) (см. табл.2), также

показывают, что при температуре 600 °С восстановление оксидов олова водородом происходит в незначительных пределах, в то время как оксид углерода обеспечивает восстановление оксидов олова.

Однако повышение концентрации оксида углерода ограничено самопроизвольным разложением



Наличие сажи (С) в ванне расплава является нежелательным, так как загрязняет ее и может быть причиной образования пузырей, если частицы сажи оседают на поверхности стекла в высокотемпературной зоне ванны расплава. Поэтому для увеличения термодинамической вероятности протекания реакций восстановления оксидов олова оксидом углерода и исключения вероятности сажеобразования необходимы, во-первых, присутствие диоксида углерода, а во-вторых, должно выполняться определенное условие соотношения концентраций диоксида углерода к оксиду углерода. Кроме того, на восстановительную способность оксида углерода, согласно выполненным теоретическим расчетам, влияет и содержание водорода.

На основании выполненных теоретических исследований разработан новый способ снижения образования оксидов олова, который заключается в том, что подаваемая в хвостовую низкотемпературную зону ванны расплава защитная атмосфера наряду с газом-восстановителем водородом содержит газ-восстановитель оксид углерода.

Регулирование газовых потоков в ванне расплава

Для эффективного использования разработанного способа необходимо:

- обеспечение высокой кратности обмена подаваемой в ванну расплава защитной атмосферы и поддержание давления внутри ванны на заданном уровне;
- правильная организация газовых потоков внутри флоат-ванны.

Для линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС» подача защитной атмосферы в ванну расплава в количестве 900 м³/час обеспечивает заданный уровень давления внутри ванны и кратность обмена (18-20-кратный обмен в час), что соответственно препятствует проникновению воздуха в ванну расплава и способствует выносу загрязняющих продуктов и испарений.

Необходимое давление защитной атмосферы внутри ванны расплава, по нашей оценке, должно находиться на уровне не ниже 2,2 мм вод.ст. На практике это означает, что при давлении примерно 2,2 мм.вод.ст. «нулевая плоскость» повсеместно лежит ниже поверхности олова, а именно: в головной части ванны она почти совпадает с плоскостью поверхности олова, в средней – ниже и в выходной части ванны расплава значительно ниже поверхности олова.

Из вышесказанного следует, что давление защитной атмосферы внутри ванны расплава даже при ее технологических разгерметизациях не должно падать ниже 2,2 мм вод. ст.

Направленность газовых потоков при правильно организованном газовом режиме ванны расплава должна быть такой, чтобы обеспечивался выброс основного количества испарений и продуктов взаимодействия через технологические проемы ванны без выпадения конденсирующихся соединений на оборудование или поверхность ленты стекла.

Газовые потоки формируются распределением подачи защитной атмосферы по длине ванны расплава. Так максимальная подача защитной атмосферы (50 % общего объема) должна осуществляться в промежутке между средней и головной частями ванны расплава. В головную же часть ванны расплава необходимо подавать 20 %, а в хвостовую часть – 30 % общего объема защитной атмосферы. При таком распределении защитной атмосферы создаются интенсивные потоки, направленные от середины ванны расплава к ее головной и хвостовой частям (рис.2). Во время продвижения защитной атмосферы внутри ванны расплава происходит восстановление оксидов олова, прореагировавшая защитная атмосфера выходит через технологические проемы ванны наружу, а на ее место поступает новая защитная атмосфера из трубопроводов.

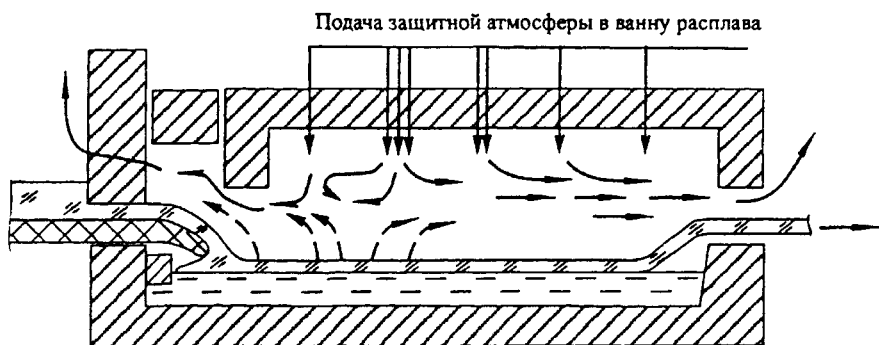
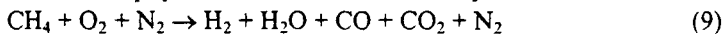


Рис. 2. Направленность потоков защитной атмосферы в газовом пространстве ванны расплава

Оценка эффективности разработанного способа по введению добавок оксида углерода в состав защитной атмосферы

Разработанный способ имеет существенные преимущества для флоат-линий, где применяется защитная атмосфера, получаемая неполным высокотемпературным сжиганием природного газа в смеси с воздухом



Таким образом, не требуется специального оборудования для получения оксида углерода, вводимого в состав защитной атмосферы.

Главным условием проведения экспериментальных работ являлась стабильность технологического режима при постоянной производительности установки, включающей в себя стекловаренную печь регенеративного типа (производительность 100 тонн в сутки), ванну с расплавом олова и печь отжига.

Основные технологические параметры работы установки поддерживаются постоянными при производстве стекол различных номиналов (толщин)

- температура олова в 7-ой зоне ванны расплава $604 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
- содержание водорода в защитной атмосфере, подаваемой в 7-ю зону ванны расплава 3-12 объемн. %
- избыточное давление в ванне расплава 2 мм вод. ст.
- расход защитной атмосферы $900 \pm 50 \text{ м}^3/\text{час}$

Так как оксид углерода (СО) отнесен к 4 классу опасности, то на период введения добавок оксида углерода в состав защитной атмосферы, подаваемой в хвостовую часть ванны расплава, на линии ЭПКС-4000 группой экологов регулярно производились замеры на содержание СО в воздухе рабочей зоны. При содержании оксида углерода в подаваемой защитной атмосфере в пределах 0,05-0,3 объемн. % превышение его предельно-допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны зафиксировано не было.

Проведенные в работе теоретические расчеты выполнены без учета многофакторности процессов восстановления оксидов олова, учесть которые практически невозможно. Поэтому оптимальные концентрации оксида углерода были определены экспериментальным путем на линии ЭПКС-4000.

Введение добавок оксида углерода в состав защитной атмосферы, подаваемой в хвостовую часть ванны расплава, производилось, начиная с малых концентраций (0,05 объемн. %), с постепенным их увеличением (до 0,3 объемн. %) с шагом 0,01 объемн. %.

Экспериментально установлено, что при увеличении содержания оксида углерода в подаваемой защитной атмосфере с 0,05 объемн. % до 0,26 объемн. % имеет место снижение содержания паров воды в хвостовой части ванны расплава от 763 мг/м^3 (точка росы: $-20 \text{ }^\circ\text{C}$) до 423 мг/м^3 (точка росы: $-26 \text{ }^\circ\text{C}$) (рис.3), что объясняется протеканием реакции конверсии оксида углерода парами H_2O , находящимися в защитной атмосфере



При этом в защитной атмосфере, подаваемой в 7-ю технологическую зону ванны расплава, содержание водорода поддерживалось в интервале 8-12 объемн. %, а содержание влаги (по температуре точки росы) было практически одинаковым. Таким образом, протекание реакции конверсии влечет за собой уменьшение образования оксидов олова и соответственно снижение брака стекла.

При введении оксида углерода в низкотемпературную зону ванны расплава на линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС» снизился брак стекла по налипаниям оксидов олова на нижнюю поверхность, несмотря на увеличивающийся срок эксплуатации флот-ванны и связанное с этим ухудшение регламентируемых физико-химических параметров процесса формования. Так среднемесячный брак по указанному дефекту в 2001 году (в хвостовую часть ванны расплава подавался оксид углерода) по сравнению с 2000 годом (оксид углерода не подавался в хвостовую часть ванны) снизился на 1,97 % от общего брака стекла и на 0,5 % от выработанного стекла (без бортов).

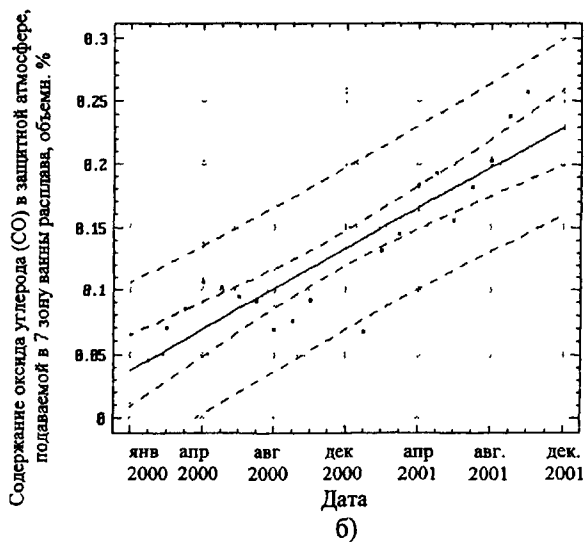
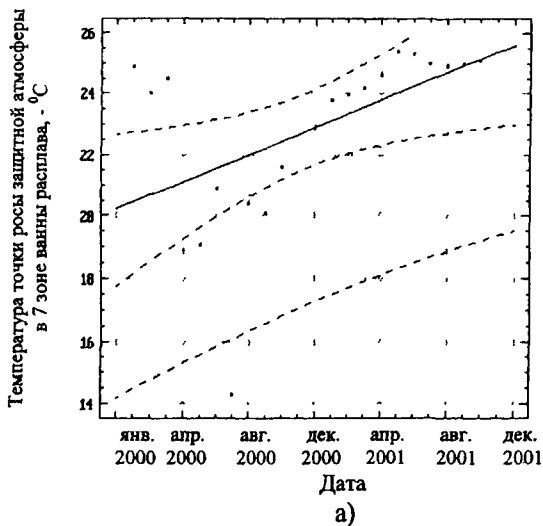


Рис. 3. Содержание влаги (H_2O) в защитной атмосфере низкотемпературной зоны ванны расплава (а) при изменении концентрации оксида углерода (СО), подаваемого в 7 технологическую зону (б)

На первом этапе для математической оценки зависимости количества бракованного стекла по налипаниям оксидов олова от концентрации примеси СО в подаваемой в низкотемпературную зону ванны расплава защитной атмосфере по экспериментальным данным для стекла толщиной 5 мм была построена диаграмма рассеяния. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью программы Statgraf, которая не работает с отрицательными числами и нулями, поэтому исходные данные были линейно преобразованы. В связи с этим на осях координат значения другие, но форма самой кривой и расположение относительно нее исходных точек верное (рис.4).

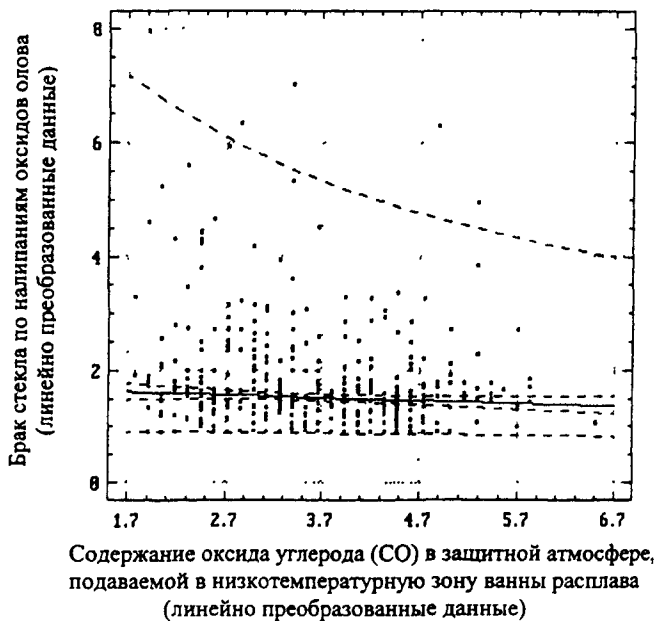


Рис.4. Корреляционная зависимость брака стекла по налипаниям оксидов олова от концентрации оксида углерода (СО) в подаваемой защитной атмосфере

В результате искомая зависимость имеет следующий вид:

$$y = \frac{55,68}{0,57 + 0,02 x} - 50,42, \quad (11)$$

где x - содержание оксида углерода в защитной атмосфере, подаваемой в 7-ю технологическую зону ванны расплава, объемн. %;
 y - брак стекла по налипаниям оксидов олова, м².

Таким образом, можно сделать вывод, что для стекла толщиной 5 мм наблюдается тенденция к снижению брака по налипаниям оксидов олова в зависимости от увеличения содержания СО (в рассмотренных концентрационных пределах, в подаваемой защитной атмосфере).

**Выявление зависимости между браком стекла
по налипаниям оксидов олова от технологических параметров
статистическими методами**

Необходимо учесть, что образование оксидов олова в низкотемпературной зоне ванны расплава, а следовательно, и брак стекла из-за их налипания на нижнюю поверхность определяется многофакторной зависимостью комплекса физико-химических и технологических параметров формования. Поэтому на втором этапе исследований экспериментальная оценка изменения брака стекла по налипаниям оксидов олова на нижней поверхности стекла производилась статистическими методами с учетом изменения таких показателей: содержание водорода, оксида углерода и влаги в подаваемой в ванну расплава защитной атмосфере и в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны, количество подаваемой в ванну защитной атмосферы, толщина стекла.

Следует отметить, что одним из важных показателей параметров защитной атмосферы является содержание в ней кислорода. Это объясняется тем, что окисление олова возможно во всем интервале температур ванны расплава при ничтожно малых количествах кислорода в защитной атмосфере. Особенно опасна низкотемпературная зона (600 °С), в которой для протекания реакций окисления достаточно $2 \cdot 10^{-22}$ объемн. % кислорода, что на четырнадцать порядков меньше, чем для протекания реакций в головной зоне.

Однако в нашем случае мы наблюдали стабильное содержание кислорода в подаваемой защитной атмосфере и в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны расплава, поэтому на данном этапе исследований для получения уравнения множественной регрессии мы их не рассматривали.

Для нашего случая мы выбрали разложение $f(t, A_1, A_2, \dots, A_m)$, где $m=1, \dots, 8$, поэтому нам необходимо решить следующую систему уравнений

$$\frac{\delta \Delta S_n^2}{\delta A_i} = -\frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \left[y_j - \sum_{k=1}^m A_k X_k(t_j) \right] X_i(t_j) = 0 \quad (m < n),$$

то есть

$$\sum_{j=1}^n \left[y_j - \sum_{k=1}^m A_k X_k(t_j) \right] X_i(t_j) = 0$$

или

$$\sum_{k=1}^m A_k \sum_{j=1}^n X_k(t_j) X_i(t_j) = \sum_{j=1}^n y_j X_i(t_j) \quad (12)$$

Предположим, что зависимость брака стекла по налипаниям оксидов олова Y от $X_1(t), \dots, X_8(t)$ - прямолинейная. Тогда решая систему уравнений (11) с помощью пакета прикладных программ Excel, мы получим следующее линейное уравнение множественной регрессии

$$Y = 37,2 - 98,0X_2 + 7,1X_4 - 3,5X_7, \quad (13)$$

согласно которому брак стекла по налипаниям оксидов олова (Y) зависит, во-первых, от толщины вырабатываемого на линии флот-стекла (X_7). Чем меньше толщина стекла, тем больше брак по налипаниям оксидов олова. Это можно

объяснить тем, что выработка тонкого стекла характеризуется высокой скоростью вытягивания, что создает интенсивные потоки олова в ванне расплава, способствующие затягиванию уже образовавшихся в хвостовой части ванны оксидов под ленту стекла.

Во-вторых, брак стекла по налипаниям оксидов олова зависит от содержания в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны расплава газовосстановителей-оксида углерода (X2) и водорода (X4).

Полученное линейное уравнение множественной регрессии справедливо для концентраций водорода в пределах 2-12 объемн. %, оксида углерода – 0,05-0,3 объемн. % и для толщин стекла от 4 мм до 10 мм.

Уравнение (13) подтверждает эффективность разработанного способа, согласно которому комбинированные газовые среды, содержащие большое количество водорода с небольшой добавкой оксида углерода, можно эффективно применять для повышения восстановительного потенциала ванны расплава.

Разработанный способ повышения восстановительного потенциала ванны расплава путем усовершенствования физико-химических условий формирования стекла может быть успешно применен на линиях, вырабатывающих стекло флоат-способом. Промышленное внедрение этого способа позволит снизить брак стекла по налипаниям оксидов олова, а также уменьшить содержание водорода в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны расплава. Это приведет к снижению себестоимости 1 м³ защитной атмосферы, подаваемой в хвостовую часть флоат-ванны, за счет уменьшения расхода природного газа и сжатого воздуха, которые необходимы для ее получения.

По разработанной технологии в 2001 году выпущены опытно-промышленные партии стекла. Минимально ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения составит 1154,9 тыс.руб. (0,39 руб./м²).

Разработка способа снижения взаимодействия стекла с расплавом олова путем электрохимического перераспределения ионов

Флоат-стекло, полученное на линии ЭПКС-4000 ОАО «СИС», - это типичное по составу листовое натрий-кальций-силикатное стекло. С точки зрения структуры оно представляет собой кремнекислородный каркас с концевыми тетраэдрами, заканчивающимися подвижными ионами Na⁺ и Ca⁺⁺ (а также Mg⁺⁺ и K⁺).

Согласно разработанному способу для ослабления ионного обмена $Sn^{2+} \rightarrow Na^{+}$ и соответственно уменьшения проникновения олова в нижнюю поверхность стекла разработан электрохимический способ перераспределения ионов натрия из бортовых участков формуемой ленты стекла в расплав олова за счет подачи на них электрического тока при температурах от 600 °С до 800 °С

Реализация предлагаемого способа осуществляется следующим образом (рис.5). В ванне расплава с обеих сторон (или только с одной стороны) устанавливаются электропроводящие элементы (4), закрепленные на водоохлаждаемых штангах (5), и вводятся в контакт с верхней поверхностью бортов ленты стекла. Электропроводящие элементы имеют такие габариты, которые обес-

печивают их контактирование только с краями ленты стекла (1), подлежащими в дальнейшем отрезке. Электропроводящие элементы укрепляются на удерживающей водоохлаждаемой штанге с применением электроизолирующих прокладок (6). На электропроводящие элементы подается потенциал от источника постоянного электрического тока. На расплав олова (2) ванны (3) подается отрицательный потенциал. При замыкании цепи ионы натрия Na^+ диффундируют через толщу стекла и проникают в расплав олова.

Проникновение олова в стекло является, как известно, результатом ионного обмена как частного случая диффузии, и при этом олово занимает в структуре стекла места ионов близкого диаметра. Сравнение ионных радиусов олова в различной степени окисления и катионов натрия, входящих в состав стекла в большом количестве ($r_{\text{Sn}} = 1,58 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sn}^{2+}} = 1,02 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,67 \text{ \AA}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$), дает возможность считать, что вследствие близких значений параметров ионно-атомных радиусов наиболее вероятен ионный обмен $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$. Олово в неокисленном состоянии вряд ли принимает участие в процессе ионного обмена, так как катионы натрия, входящие в состав стекла, имеют значительно меньший радиус. Участие в процессе Sn^{4+} не исключено, но более затруднено, чем участие Sn^{2+} вследствие большей разницы между ионными радиусами.

В связи с вышесказанным происходит ослабления ионного обмена $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и соответственно уменьшение проникновения олова в нижнюю поверхность стекла.

Уменьшение проникновения олова в нижнюю поверхность стекла, согласно разработанному способу, было экспериментально установлено в результате ранее проведенных экспериментальных исследований по электрохимической окраске стекла. Предложенный в работе способ отличается от способа электрохимической окраски стекла разработкой принципиально нового устройства (заявка № 2001135673/03 (037298) на предполагаемое изобретение).

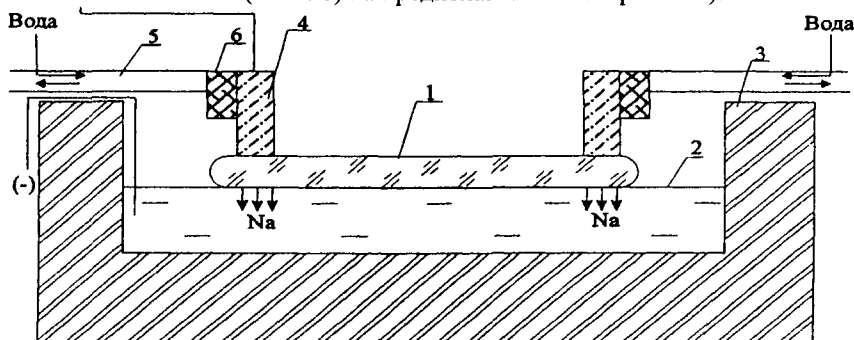


Рис. 5. Устройство для электрохимического перераспределения ионов натрия из ленты стекла в расплав олова

- 1 – лента стекла; 2 – расплав олова; 3 – ванна расплава;
- 4 – электропроводящий элемент; 5 – водоохлаждаемая штанга;
- 6 – электроизолирующая прокладка

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выполнена аналитическая оценка влияния физико-химических процессов, происходящих в ванне расплава, на качество вырабатываемого стекла. Проведен анализ традиционных способов повышения качества листового флоат-стекла за счет снижения образования дефектов его верхней и нижней поверхности и выявлены наиболее перспективные направления, а именно: введение добавок в состав защитной атмосферы и в расплав олова.

2. Разработан и защищен патентом РФ способ производства флоат-стекла, позволяющий улучшить качество его нижней поверхности путем повышения восстановительного потенциала ванны расплава. Для этого в состав защитной атмосферы, подаваемой в хвостовую часть ванны расплава, наряду с газом-восстановителем водородом предусматривается введение газа-восстановителя оксида углерода, который обладает повышенной восстановительной способностью в низкотемпературной (600-700 °С) зоне ванны, и поэтому снижает образование оксидов олова, приводящих к браку стекла.

3. На основе разработанного способа в промышленных условиях проведены исследования, направленные на снижение образования оксидов олова в низкотемпературной зоне ванны расплава, которые позволили существенно уменьшить брак стекла по налипанию оксидов олова.

4. С помощью статистических методов обработки экспериментальных данных, полученных на линии ЭПКС-4000, было установлено, что брак стекла по налипаниям оксидов олова определяется уравнением множественной регрессии

$$Y = 37,2 - 3,5X_1 - 98,0X_2 + 7,1X_3,$$

где X_1 - толщина вырабатываемого на линии флоат-стекла;

X_2 , X_3 - содержание в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны расплава газом-восстановителей монооксида углерода и водорода соответственно.

Полученное линейное уравнение множественной регрессии подтверждает эффективность разработанного способа, согласно которому комбинированные газовые среды, содержащие большое количество водорода с небольшой добавкой оксида углерода, можно эффективно применять для повышения восстановительного потенциала ванны расплава.

5. Разработан новый состав защитной атмосферы, вводимой в хвостовую часть ванны расплава и обеспечивающий значительное улучшение качества вырабатываемого флоат-стекла. В зависимости от толщины вырабатываемого флоат-стекла (от 4 мм до 10 мм) содержание водорода в газовом пространстве низкотемпературной зоны ванны расплава находится в пределах 2 - 5 объемн. %, а содержание оксида углерода – 0,1 – 0,26 объемн. %.

6. Разработанный способ опробован на экспериментально-промышленной линии ЭПКС-4000 ОАО «Саратовский институт стекла» (г.Саратов) в течение 2001 года при выработке опытно-промышленных партий плоского теплопоглощающего стекла различных номиналов (4, 5, 6, 8 и 10 мм), а также деко-

ративного стекла. Минимально ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения составит 1154,9 тыс.руб. (0,39 руб./м²).

7 Исследована возможность ослабления ионного обмена $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и, как следствие, этого уменьшение проникновения олова в нижнюю поверхность стекла путем электрохимического перераспределения ионов натрия из бортовых участков формуемой ленты стекла в расплав олова за счет подачи на них электрического тока при температурах от 600 °С до 800 °С. Минимально ожидаемый годовой экономический эффект от промышленного внедрения разработанного способа составит 66,3 тыс.руб. (0,02 руб./м²), т.е. внедрение олова в нижнюю поверхность стекла снизится минимально на 0,1 г на квадратный метр.

Автор выражает благодарность научному консультанту – заведующей отделом формования и выработки стекла (ОАО «Саратовский институт стекла»), к.т.н. Безлюдной Валентине Сергеевне.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. Кондрашов В.И., Фролова Н.А., Безлюдная В.С. Влияние добавок и примесей в олове на его окисление и внедрение в нижнюю поверхность флоат-стекла (обзор) // Стекло и керамика. - 2001. - №3. – С.6-9.
2. Кондрашов В.И., Фролова Н.А., Безлюдная В.С. Влияние газовой среды на физико-химические процессы формования флоат-стекла (обзор) // Стекло и керамика. – 2001. - №6. – С.13-15.
3. Кондрашов В.И., Фролова Н.А., Безлюдная В.С. Способы получения защитных атмосфер, применяемых при выработке флоат-стекла (обзор) // Стекло и керамика. – 2001. - №7. – С.3-5.
4. Безлюдная В.С., Файнберг Е.Б., Фролова Н.А. Функциональное назначение шлаковой камеры и ее конструкция // Стекло и керамика. – 2000. - № 10. – С.12.
5. Безлюдная В.С., Кондрашов В.И., Фролова Н.А., Гороховский В.А. Влияние защитной газовой среды на восстановительный потенциал ванны расплава // Стекло и керамика. – 2002. - №8. – С. 9-11.
6. Безлюдная В.С., Кондрашов В.И., Фролова Н.А. Повышение качества функциональных стекол для строительства путем совершенствования флоат-процесса // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «Проблемы строительства, инженерного обеспечения и экологии городов» / Пенза, 2001. – С.35-38.
7. Безлюдная В.С., Фролова Н.А., Кондрашов В.И., Гороховский В.А. Повышение восстановительного потенциала защитной атмосферы // Вопросы совершенствования систем теплогоснабжения и вентиляции: Межвузовский научный сборник Саратовского государственного технического ун-та / Саратов, 2002. – С. 127-129.

8 Пат.2193536 РФ, МКИ С 03 В 18/02. Способ производства флоат-стекла/ ОАО «Саратовский институт стекла»: Кондрашов В И , Пентко Ю.Н , Фролова Н А и др (Россия) – 4 с. // Заявл. 13.04.2001; опубл. 27.11.2002 в бюлл. №33.

9 Фролова Н А., Безлюдная В С , Гороховский В.А. Повышение восстановительного потенциала ванны расплава путем регулирования газовых потоков // Стеклопрогресс- XXI: Сборник докладов I-ой Международной конференции 21-24 мая 2002 года / Саратов: Изд-во ООО “Три А”, 2002. – С. 151–153.

Подписано к печати 18.04.04 Заказ N 57 Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Уч-изд.л. 1 п.л. Тираж 100 экз.

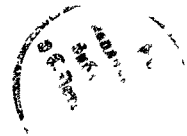
Отпечатано в ИАГП РАН. Лицензия ПД N7-0024 от 22.06.2000г.

05.17-05.21

РНБ Русский фонд

2006-4

2962



13 МАЯ 2004