

فرآیند ذوب و تشکیل فوم و حباب در شیشه

مجید احمدی فرد^۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

کد مقاله: ۹۸۴۴۳

چکیده

در کوره های ذوب، تشکیل فوم در سطح مذاب شیشه دیده می شود. فوم می تواند حاصل از مواد اولیه (فوم اولیه) یا از فرآیند تصفیه (فوم ثانویه) تشکیل شود. در ابتدا مواد اولیه به کوره شیشه وارد می شوند. همانطور که مواد اولیه از یک طرف به سمت دیگر حرکت می کنند، درجه حرارت در کوره افزایش می یابد و مواد خام شروع به ذوب شدن می کنند و واکنش های شیمیایی نمایان شده و به همین ترتیب حباب شروع به آزاد شدن میکند. حباب ها در جایی از کوره که دما به بالاترین نقطه ی می رسد حذف می شوند. این مرحله از تولید شیشه را تصفیه می نامند. در طول فرآیند تصفیه حباب هایی که در حال بالا آمدن از عمق مذاب می باشند باعث مخلوط شدن مذاب و کمک به هموژن شدن آن می نمایند ولی از طرف دیگر باعث ایجاد یک لایه فوم در سطح مذاب می شوند. در اینجا بیشتر در خصوص پدیده ی ایجاد فوم و چگونگی و علت تشکیل و همچنین عوارض ناشی از آن بررسی صورت گرفته است.

واژگان کلیدی: شیشه فلویت، کنوکسیون، فوم، حباب، تصفیه، قالیچه بچ

۱- کارشناس ارشد شیمی معدنی؛ شرکت شیشه قزوین، کارخانه فلویت، رئیس واحد کنترل کیفیت

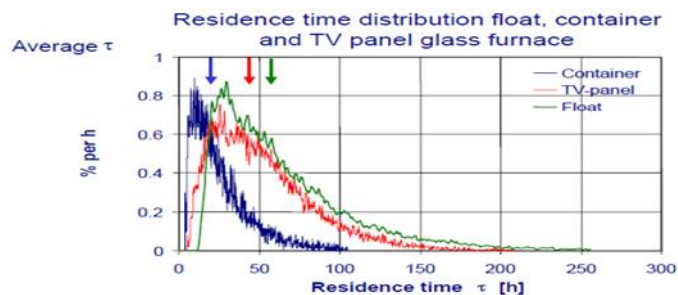
۱- مقدمه

چند گروه متفاوت از کوره های شیشه وجود دارد، شامل: کوره مخزنی^۱، کوره مخصوص تولید روزانه^۲، کوره بازیافت حرارتی^۳، کوره های ريجنراتوری پورت عرضی^۴ و کوره های ريجنراتوری پورت انتهایی^۵. یکی از رایج ترین کوره های دائم کار، کوره شیشه ای متقاطع است که برای تولید شیشه فلوت مورد استفاده قرار می گیرد. در این کوره ها مذاب از بالا توسط مشعل گرم می شود و به همین دلیل یک لایه فوم در سطح مذاب بوجود می آید که بازدهی فرآیند حرارت دهی را پایین می آورد. هنگامی که لایه فوم ضخامت ۱ سانتیمتر دارد، ۳۰ درصد از حرارت تابش جذب می شود، اما وقتی که ضخامت لایه به ۵ سانتیمتر می رسد، مقدار گرما جذب شده تقریباً ۶۰ درصد افزایش می یابد. به منظور جلوگیری از این اثر نامطلوب، طول عمر حباب هایی که به سطح آزاد می آیند، باید حداقل ممکن باشد. بررسی پایداری فوم شیشه، یک فرآیند پیچیده است که شامل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی است.

۲- فرآیند ذوب شیشه

ذوب شدن شیشه یک فرآیند پیچیده و پر انرژی است که شامل مراحل مختلفی است. البته که حجم زیادی از انرژی در مراحل اولیه ذوب مورد استفاده قرار می گیرد. طبق مطالعات برکنز تقریباً ۷۵ تا ۹۰ درصد از انرژی گرمایی مورد نیاز برای ذوب توسط بچ، در مدت زمان ۴۵ الی ۶۰ دقیقه اولیه جذب می شود که این مدت زمان برابر با ۵ درصد از کل مدت زمان لازم برای ذوب است. با این حال، ما باید از این واقعیت آگاه باشیم که شیشه ذوب شده در دمای بالا به مدت ۲۴ تا ۶۰ ساعت حفظ می شود، اما تنها ۵ درصد از این مدت زمان مربوط به انتقال حرارت می باشد. بنابراین، انتقال حرارت به بچ، نشان دهنده فرآیند شاخصی است که سرعت ذوب شیشه را کنترل می کند. پس از ۱۵ الی ۲۰ دقیقه، بچ به مرحله ذوب سیلیس منتقل می شود که در آن هنوز دانه های نامحلول سیلیس یا سایر مواد دیده می شود. این مواد نامحلول احتیاج به گرمای اضافه ندارند. سپس مذاب شیشه برای تجزیه ی عوامل تصفیه کننده مقداری حرارت داده می شود اما مقدار انرژی مورد نیاز برای این فرآیند، از نظر کل مصرف انرژی، از اهمیت زیادی برخوردار نیست. ضمناً باید این موضوع را مد نظر قرار داد که تنها ذوب مواد اولیه در کوتاهترین زمان ممکن مد نظر نمی باشد بلکه دستیابی به شیشه با بهترین کیفیت ذوب و تصفیه آن در کوتاهترین فاصله ی زمانی ممکن مد نظر است. اولین مرحله در تولید شیشه اختلاط مواد اولیه است. برای ذوب کارآمد و شیشه ای با کیفیت خوب و بدون ناخالصی یا سنگ، لازم است یک محیط همگن تهیه شود. مخلوطی که به کوره برای ذوب بیشتر وارد می شود، یک بچ نامیده می شود. زمانی که یک بچ در معرض دمای بالای درون کوره قرار می گیرد ذوب شدن شیشه شروع می شود بچ شیشه در هنگام تجزیه حدود ۱۵ درصد از وزن خود را به علت از دست دادن گازهای متصاعد شده از آن از دست می دهد. وقتی مقدار گاز آزاد شده ۱۵ درصد از وزن بچ را تشکیل دهد بهترین شرایط برای حذف حباب های ریز حاصل می شود. دومین مرحله در ذوب شیشه تصفیه نام دارد. حباب هایی که در طول فرآیند ذوب ظاهر می شوند در طی این مرحله ناپدید می شوند. مرحله نهایی ذوب، قبل از فرآیند تشکیل فوم، خنک کاری است. در زمان ذوب دو نوع جریان کنوکسیون کششی و آزاد وجود دارد. با توجه به رژیم حرارتی در کوره، تفاوت چگالی در مذاب بوجود می آید که باعث ایجاد جریان کنوکسیون آزاد می شود. این جریان به منظور اختلاط و هموژن کردن و همچنین جلوگیری از جریانات مزاحم می باشد. بیشترین جریان کنوکسیون مذاب در کوره در ناحیه ی قالبچه بچ و منطقه داغ کوره می باشد که منشأ جریان جلوبرنده مواد مذاب است. یکی از فاکتورهای مهم در ذوب و هموژنیتی آن، میزان حداقل زمان ماندگاری مواد در کوره است که به طور مثال در شکل ۱ به صورت نمودار در کوره های فلوت نشان داده شده است که نمودار سبز مربوط به پروسه ی فلوت است. در شکل های ۲ و ۳ شماتیک فرآیند ذوب و چگونگی تشکیل فوم در کوره مشخص می باشد.

1- Pot furnace
2- Day Tank
3- Recuperative
4- Cross –Fired Regenerative
5- End Port Fired Regenerative



min. residence time/average residence time = 0.15-0.20

شکل ۱- نمودار ماندگاری مواد در کوره بر حسب زمان در کوره های با تولید متفاوت شیشه

منبع: (Lecture03_Hubert_Basics of industrial glass melting furnaces, Mathieu Hubert, PhD, 2015)

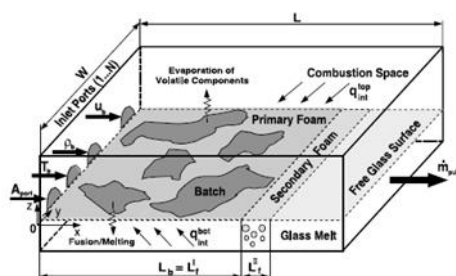


Fig. 1. Schematic of a glass melting furnace.

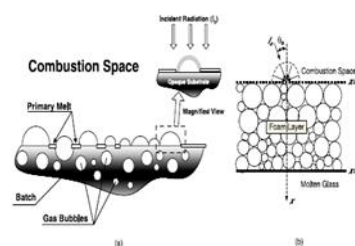


Fig. 2. (a) A layer of the primary foam formed on top of batch top with a magnified view showing an idealized unit cell used for analysis of radiative transfer, and (b) an idealized layer of the secondary glass foam.

شکل ۲- شماتیک ذوب در کوره

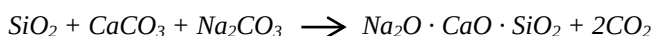
شکل ۳- شماتیک تشکیل فوم در سطح مذاب

منبع: (Glass foams: formation, transport properties, and heat, mass, and radiation transfer, Andrei

G. Fedorov, 2002)

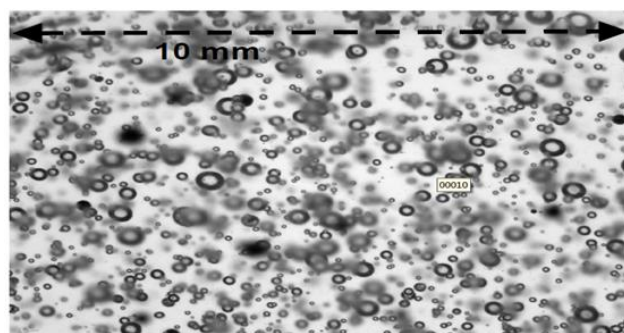
۳- مواد اولیه و فوم اولیه

مهم ترین ترکیب در صنایع شیشه سیلیس (سیلیکا) است که در شن و ماسه وجود دارد. سه ماده اصلی که بر خواص شیمیایی و فیزیکی شیشه تاثیر می گذارد، سیلیس، سنگ آهک و کربنات سدیم است. در شیشه های استاندارد (به استثنای شیشه های سیلیکاتی خالص)، سیلیس در شیشه به روش انحلال و نه ذوب شدن تحت فرآیند قرار می گیرد. انحلال سیلیس به طور قابل توجهی به اندازه ی دانه بندی سیلیس بستگی دارد که به طور تجربی دانه های زیر ۷۰۰ میکرون که تجمع بیشتر در ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرون داشته باشند مد نظر می باشد. هر چه سیلیس دانه درشت تری بکار رود تمایل به ایجاد کف در مذاب بیشتر می شود. جدای از SiO_2 ، شیشه های معمول حاوی CaO و Na_2O است که به ترتیب از منابع آهک و سدیم کربنات بوجود می آیند. سه جزء اصلی مواد اولیه با یکدیگر وارد واکنش شده و حجم زیادی از CO_2 را آزاد می کنند (تقریباً ۰.۲ کیلوگرم CO_2 در هر ۱ کیلوگرم شیشه). طبق معادله ی زیر:



فرآیند های مختلفی به طور همزمان در ابتدای ذوب اتفاق می افتد. زمانی که بیج وارد کوره می شود همزمان با افزایش دما فرآیند "از دست رفتن رطوبت در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد" اتفاق می افتد. این فرآیند، از فرآیندهای مصرف کننده انرژی در کوره ها است که در محاسبات انرژی مصرفی مورد نظر قرار می گیرد. از نقطه نظر پیدایش حباب، رطوبت های بالای ۴ درصد باعث افزایش بخارات آب و تشکیل حباب می شود. دانه بندی مواد اولیه در کوره از ۰.۵ تا ۱ میلیمتر متفاوت است بنابراین مقدار کمی آب به بیج اضافه می شود که عمدتاً برای جمع کردن دانه ها به منظور جلوگیری از هدر رفتن ذرات و یا جلوگیری از جداسازی است. اضافه شدن آب، هم از واکنش ها حمایت می کند و هم ذوب شدن را تسریع می کند و هم باعث می شود که مواد با کنترل بهتری قابل مصرف باشند. واکنش های شیمیایی در حالت جامد نقش مهمی در ذوب اولیه ایفا می کنند. به طور جداگانه، هر کدام از مواد اولیه در دمای بالا ذوب می شوند (کربنات سدیم در دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتیگراد)، اما واکنش متقابل آنها باعث ایجاد مایع در دمای بسیار پایین می شود. ذوب یوتکتیک (دمایی که مربوط به کمترین نقطه ذوب مخلوط اجزاء است) مخلوط دوتایی آهک ($CaCO_3$) و کربنات سدیم (Na_2CO_3) در حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد ظاهر می شود و کربنات دوتایی $Na_2Ca(CO_3)_2$

را تشکیل می دهد. اولین فاز مایع کربنات سطح دانه های سیلیکا را خرد می کند و واکنش های شیمیایی را با سیلیس آغاز می کند.

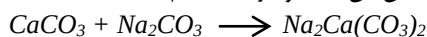


Glass just after batch melting
- sample thickness ± 5 mm

شکل ۴- وضعیت شیشه بعد از ذوب اولیه بج

در ۴۰۰ درجه سانتیگراد سولفات سدیم شروع به واکنش در حالت جامد می نماید. واکنش بین کربنات سدیم و سیلیس در مطالعه ای زیر میکروسکوپ بررسی شد که متاسیلیکات $Na_2O \cdot SiO_2$ در دمایی حدود ۷۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان خرد کننده ذرات سیلیس مشاهده شد. به لحاظ عملی کربنات سدیم فقط می تواند بر سطح دانه های سیلیس واکنش انجام دهد و نمی تواند در درون آن نفوذ کند پس در نتیجه هر چه سطح در دسترس دانه هاس سیلیس بیشتر باشد واکنش با سهولت بیشتری انجام می شود. به لحاظ ظاهر دانه های سیلیس نیز طبق تجربیات عملی، سیلیس با دانه های دارای زوایای نامنظم سریعتر از دانه های سیلیس با شکل مدور و کروی وارد واکنش می شوند در حقیقت نسبت سطح در دسترس بیشتر می شود. آقای کی بل این تجربه را بوسیله قراردادن میله های سیلیکاتی در کربنات سدیم مذاب انجام داد و مشاهده کرد که یک لایه کریستال متاسیلیکات در سطح ظاهر می شود. در واقع به لحاظ شیمی با توجه به نسبت سیلیس به کربنات سدیم در شیشه های سودا لایم، امکان واکنش کل سیلیس و کربنات با یکدیگر وجود ندارد و به این صورت است که ابتدا مقداری از سیلیس و کربنات وارد واکنش می شوند و سیلیکات سدیم تشکیل می دهند و سپس سیلیسکات سدیم با باقیمانده سیلیس وارد واکنش شده و واکنش به همین ترتیب پیش می رود. عملاً کربنات سدیم در ۸۵۵ درجه سانتیگراد ذوب می شود.

واکنش دیگر که ممکن است منجر به ایجاد مشکل در زمان ذوب بشود واکنش بین آهک و کربنات سدیم است:



واکنش بین کربنات سدیم و آهک باعث بوجود آمدن کربنات دوتایی می شود که به راحتی در ۸۱۳ درجه سانتیگراد ذوب می شود. ویسکوزیته ی این کربنات یونی ذوب شده $\log \mu = 2$ است که چندین مرتبه از سیلیکات ساده $\log \mu = 5$ to 6 کمتر می باشد. بنابراین می تواند به راحتی در مذاب جریان پیدا کرده و باعث شناورسازی ذرات سیلیس در این نوع ذوب می شود به طوری که جداسازی میتواند رخ دهد و باعث ایجاد مناطق بزرگی میشود که حاوی تنها دانه های کوارتز یا ترکیبات آنها است. این شرایط منجر به کاهش قابل ملاحظه ای در بازده فرآیند ذوب شیشه می شود زیرا انحلال دانه های سیلیکا در ذوب بوسیله انتشار می باشد و طول مدت این فرآیند متناسب با توان دوم مسیر انتشار است و کاهش سرعت فرآیند ذوب قابل توجه است. آهک ذوب نمی شود اما تجزیه شده و در حالت جامد در دمای بین ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد وارد واکنش می شود که در ۸۰۰ درجه تجزیه کامل آهک صورت می گیرد و با دانه های سیلیس تشکیل $2CaO \cdot SiO_2$ می دهد که بعدها با مواد غنی تر از سیلیس وارد واکنش می شود. هر چه سیلیس و آهک بیشتر در یکدیگر انحلال پیدا کنند ویسکوزیته ی مذاب نیز با سرعت بیشتری افزایش می یابد و در نتیجه سرعت حرکت و جابجایی حباب های گازی کاهش می یابد. انحلال ذرات سیلیس طولانی ترین فرآیند ذوب است. ضروری است که با انتخاب ذرات با دانه بندی مناسب و همچنین اضافه کردن محرک های ذوب نسبت به کوتاه نمودن و پشتیبانی از فرآیند انحلال ذرات سیلیس اقدام شود. حجم زیادی از CO_2 در طول فرآیند های ذکر شده بالا آزاد می شود. گاز آزاد شده همانطور که در ذوب اولیه فوم ایجاد می کند در بج نیز فوم ایجاد میکند. حباب های بزرگ رشد می کنند و به سبب نیروی شناوری در سطح مذاب شیشه آزاد می شوند اما حباب های ریز با سرعت کمتری رشد کرده و به حمام قلع منتقل می شوند. پس از اولین مرحله فرآیند ذوب، شیشه فاقد هر گونه ناهمگنی سیلیکات مایع با مقادیر زیادی حباب میباشد. همگن سازی و حذف گازهای باقیمانده در مرحله ی دوم ذوب اتفاق می افتد که به مرحله ی تصفیه معروف میباشد جایی که دما به حداکثر مقدار خود می رسد.

۴- تکامل حباب ها در شیشه و فوم ثانویه

از آنجا که سرعت تصفیه شیشه در مرحله ی دوم ذوب بیشتر از سرعتی است که صرف ذوب شیشه می شود می توان با جلوگیری از افزایش سرعت ویسکوزیته، از تشکیل فوم ثانویه جلوگیری کرد. مذاب شیشه حاوی مقادیر زیادی از حباب های ریز در ابتدای فرآیند تصفیه می باشد. بیشتر آنها به علت واکنش های شیمیایی حاوی CO₂ می باشند. دیگر حباب های ممکن است حاوی نیتروژن ناشی از اتمسفر کوره و یا اکسیژن ناشی از واکنش های الکتروشیمیایی باشد. خلاصه ای از گازهای متشکله در مذاب شیشه و منشأ آنها در جدول ذیل آورده شده است:

جدول ۱- گازهای شیشه و منشأ آنها

منبع: (Anna Wilhelmina Maria Wondergem, 1994: Redox¹ behavior and fining of molten glass)

گاز	منشأ
H ₂ O	ناخالصی موجود در مواد اولیه- رطوبت خرده شیشه و بیج- اتمسفر کوره - هیدراتاسیون مواد اولیه
N ₂ , NO, NOX	ورودی های هوا- اتمسفر کوره- محصولات انحلال نیترات
Ar	حباب های هوا وارد می شوند- اتمسفر کوره
CO ₂ , CO	محصولات حاصل از انحلال کربن و از کربنات و ذغال- اکسیداسیون کربن یا ناخالصی های آلی
O ₂	محصولات حاصل از مواد تصفیه کننده- ورودی های هوا- اتمسفر کوره
SO ₂ , S ₂ , H ₂ S, COS	محصولات حاصل از انحلال سولفات- اتمسفر کوره

در جدول فوق در خصوص گاز CO₂, SO₂ که از محصولات حاصل از انحلال کربن هستند، صحبت شده است. در حقیقت گاز SO₂ در محیط های احیایی دارای انحلال بسیار ضعیف و از نوع فیزیکی است. در آجرهای نسوز در کوره که در تماس با مذاب شیشه می باشند بعضاً دارای ناخالصی های کربنی می باشند که با سولفات سدیم وارد واکنش شده و باعث ایجاد گاز CO₂ SO₂ می شوند.



حباب های باقیمانده در محصول شیشه نهایی جزو عیوب نامطلوب می باشند. با توجه به اینکه واکنش فوق در حضور ناخالصی کربن به راحتی قابل انجام است لذا در کوره معمولاً از آجرهایی استفاده می شود که خاصیت دیرگدازی داشته و همچنین عاری از هر گونه ناخالصی کربن و اکسید آهن باشند. این آجرها در صورتیکه در آنها شکاف و یا درز ایجاد شود به علت انبساط گازها در آنها باعث ایجاد حباب نیز می گردند.

به طور معمول در سطح تماس نسوزها و مذاب، فاز مایعی ایجاد می شود که نهایتاً باعث خوردگی نسوز می شود که خود این موضوع باعث ایجاد یک سری اکسیدهای پایدار مثل سیلیس و آلومینیوم در مذاب شده که نهایتاً باعث ایجاد باقیمانده سولفات سدیم در مذاب می شود که خود نیز عامل تولید حباب است. افزایش خرده شیشه نیز در بیج هایی که حاوی سیلیس ریز دانه می باشند، تمایل سیلیس را در تشکیل حباب زیاد می کند به این دلیل که کربنات سدیم با خرده شیشه غنی از سیلیکا در دماهای پایین تر و با سرعت بیشتری وارد واکنش می شود و افزایش خرده شیشه باعث افزایش ویسکوزیته در شروع ذوب و در نتیجه کاهش سرعت فرآیند تصفیه می شود. در حقیقت خرده شیشه باعث کاهش انرژی ذوب می شود.

۴-۱- حلالیت فیزیکی و شیمیایی گازها:

گازها می توانند به صورت فیزیکی یا شیمیایی در مذاب شیشه تثبیت شوند:

حلالیت فیزیکی به وسیله ی تئوری حجم آزاد قابل تشریح می باشد که می گوید فضای بین اتم ها در ساختارها می تواند بوسیله عناصر غیرمحلول به صورت فیزیکی پر شود. منطقی است فکر کنیم که عناصر با اتم های کوچکتر، حلالیت بیشتری دارند حتی اگر تفاوت در صدها Kg/M³ باشد.

این نوع از حلالیت به خصوص برای گازهای بی اثر بسیار مهم است به این دلیل که در هیچ واکنش شیمیایی شرکت نمی کنند. حلالیت فیزیکی با افزایش دما افزایش می یابد و تحت قانون هنری^۲ کنترل می شود:

$$C_i = L_i P_i$$

۱ اکسیداسیون واحیاء

2 Henry's low

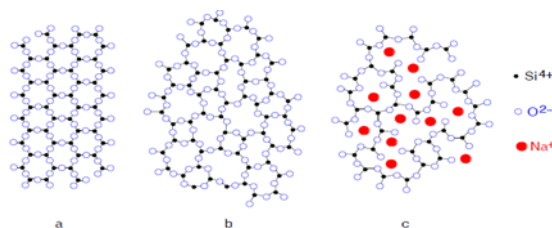
که:

C_i = غلظت گاز در ذوب مول در متر مکعب

L_i = ثابت حلالیت گاز در ذوب مول، پاسکال، متر مکعب

P_i = فشار ناحیه ای گاز پاسکال

قانون هنری (Henry's law) که به افتخار ویلیام هنری نام‌گذاری شده است به مقداری از یک گاز که در حجم معینی از یک مایع در دمای ثابت حل می‌شود و با فشار گاز متناسب است اطلاق می‌گردد. در شیمی، قانون هنری قانون گاز است که بیان می‌کند که مقدار گاز حل شده با فشار جزئی آن در فاز گاز متناسب است. عامل تناسب ثابت قانون هنری نامیده می‌شود. شرط پیروی از این قانون آن است که میان گاز و مایع واکنش شیمیایی رخ ندهد. افزایش حجم تعدیل کننده‌ها که اکسیدهای عناصر قلیایی یا قلیایی خاکی می‌باشند باعث شکستن شبکه‌ی ساخته شده توسط SiO_2 یا B_2O_3 و همچنین GeO_2 یا P_2O_5 بسته به ترکیب شیشه می‌شوند و حلالیت کاهش خواهد یافت زیرا حجم آزاد بین اتم‌ها همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است توسط کاتیون‌های تعدیل کننده‌ها پر شده است.



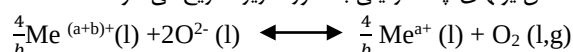
شکل ۵- ساختار دو بعدی کوآرتز (a)، کریستال شیشه (b) و شیشه سودا - لایم (c)
منبع: (2012, Helena Kočárková, stability of glass foam)

غیر از گازهای بی اثر، نیتروژن به طور فیزیکی به خوبی حل شده مگر در مذاب‌های احیایی که نیتروژن به شکل نیتريد ها وجود دارد یعنی:

(-NH₂ or = NH).

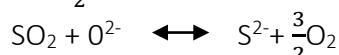
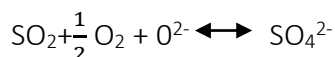
حلالیت شیمیایی تا میزان زیادی به واکنش‌های اکسیداسیون - احیا بستگی دارد. در مذاب شیشه تعداد زیادی از ترکیبات می‌توانند به صورت چند ظرفیتی حضور داشته باشند. تقابل واکنش‌های شیمیایی این ترکیبات، واکنش اکسیداسیون - احیا نامیده می‌شود که بر کل فرآیند ذوب و مشخصات محصول نهایی موثر می‌باشد. گوگرد و اکسیژن دو تا از عناصر بسیار مهم در واکنش‌های اکسیداسیون - احیا می‌باشند. تغییر در لایه‌های ظرفیت آنها باعث آزادسازی حجم زیادی از گازها می‌شود و یا با افزایش دما و یا با افزایش حجم تعدیل کننده‌ها حلالیت فیزیکی و حلالیت شیمیایی افزایش می‌یابد.

واکنش اکسیداسیون - احیا بوسیله معادله ی بین لایه والانس یونهای چند ظرفیتی به صورت زیر تشریح می‌شود:



که در این معادله b تعداد یون‌های مبادله شده است. یکی از مهم‌ترین واکنش‌های اکسیداسیون و احیا به علت وجود یون‌های (Fe^{3+}/Fe^{2+}) میباشد زیرا Fe در بیشتر شیشه‌ها وجود دارد و بر رنگ محصول نهایی شیشه موثر می‌باشد. شیشه‌های حاوی آهن دارای رنگ سبز می‌باشند که مرتبط با حضور یون Fe^{3+} و Fe^{2+} بوده که حاصل ترکیب رنگ‌های زرد و آبی می‌باشد. نسبت بین Fe^{2+} و کل آهن موجود در شیشه به عنوان ضریب اکسیداسیون و احیا شناخته می‌شود که هر چه میزان Fe^{2+} بیشتر باشد ضریب اکسیداسیون و احیا نیز بیشتر است. ضریب اکسیداسیون و احیا از طریق اندازه‌گیری طیف نور توسط اسپکتروفتومتری در ناحیه ی مادون قرمز نزدیک اندازه‌گیری می‌شود.

دی اکسید گوگرد تحت شرایط اکسیدی در شیشه می‌تواند به صورت SO_4^{2-} و یا تحت شرایط احیایی می‌تواند به صورت S^{2-} وجود داشته باشد.



شرایط احیایی معمولاً با اضافه کردن ذغال بوجود می‌آید. دی اکسید کربن می‌تواند به صورت شیمیایی با اکسیژن ترکیب و کربنات را تشکیل دهد:



۴-۲- عوامل تصفیه کننده

فرآیند تصفیه به سه شکل فیزیکی و مکانیکی و شیمیایی انجام می شود. در تصفیه فیزیکی با افزایش دما و ایجاد جریان کنوکسیون در مذاب فرآیند تصفیه صورت می پذیرد. در تصفیه مکانیکی با استفاده از همزن ها عمل تصفیه انجام می شود و در تصفیه شیمیایی از عوامل تصفیه کننده شیمیایی که توضیح داده می شود مثل سولفات سدیم و اکسید آرسنیک و اکسید سرب و اکسید آنتیموان. دلیل استفاده از سه مورد آخر طبق بررسی بنده به نظر تأثیر دما در ثابت تعادل آنها است که با افزایش دما واکنش به سمت چپ و تولید مقادیر زیاد گاز منجر می شود. در خصوص اکسید آرسنیک که در تولید شیشه فوق شفاف نیز استفاده می شود معمولاً این اکسید با اکسید کننده های مثل نیترات سدیم استفاده می شوند که نسبت آنها در منابع مختلف بین ۳-۴ گزارش شده است. نقش نیترات این است که با آزاد کردن مقدار زیادی اکسیژن در دمای پایین باعث تبدیل این اکسیدها به درجه اکسیداسیون بالاتر شده که در نتیجه با افزایش دما و حرکت واکنش به سمت احیاء بیشتر، مقادیر زیادی گاز اکسیژن تولید میکنند که به عمل حباب زدایی کمک موثری دارد.

عوامل تصفیه کننده شیمیایی ترکیباتی هستند که در دماهای بالا باعث آزاد سازی گازها در مذاب می شوند. گازهای آزاد شده به شکل حباب منتشر می شوند و به تدریج سایز آنها بزرگ می شود تا اینکه آزاد می شوند. حباب هایی که تا سطح رشد می کنند باعث ایجاد فوم ثانویه می شوند. اگر جریان تشکیل حباب سریعتر از جریان حذف حباب باشد یک لایه فوم بوجود می آید. انتشار گازها در داخل مذاب و داخل حباب یکی از مهم ترین فرآیندها در عمل تصفیه می باشد که با افزایش دما افزایش می یابد. ثابت انتشار طبق رابطه ی آرنیوس به دما مرتبط می باشد:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right)$$

رابطه آرنیوس فرمولی برای وابستگی نرخ واکنش شیمیایی به دما می باشد. این فرمول توسط سوانت آرنیوس در سال ۱۸۸۹ پیشنهاد شد. این فرمول کاربردهای وسیع و مهمی را در تعیین نرخ واکنش های شیمیایی و محاسبه انرژی فعال سازی دارد. اگر فعالیت گاز مشخصی در مذاب بیشتر از گاز موجود در حباب باشد باعث افزایش اندازه حباب می شود. تحت چنین شرایطی گاز در درون حباب جمع شده و باعث افزایش اندازه حباب میشود.

فشار گاز درون حباب تابعی از اندازه ی حباب بوده و بوسیله ی معادله ی لاپلاس به شکل زیر محاسبه می شود:

$$P = \frac{2\gamma}{r} + p_a + pg(h - z)$$

γ (n.m⁻¹) تنش سطحی شیشه

r (میلیمتر) قطر حباب

p_a (پاسکال) فشار اتمسفر

P (kg.m⁻³) چگالی شیشه

H (متر) فاصله ی بین کف و سقف حمام قلع

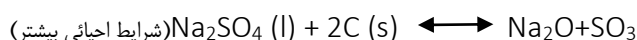
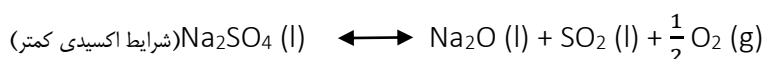
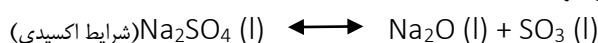
Z (متر) فاصله ی بین کف حمام قلع و حباب

فشار بیشتر در داخل حباب های کوچکتر باعث ناپدید شدن آنها به نفع بزرگترها خواهد شد. این پدیده برای حباب های در مقیاس یک میکرومتر بسیار مهم است که به اندازه کافی بزرگ نیستند که بتوانند در طول مدت زمان مناسب به بالای سطح مذاب شیشه برسند، اما می توانند به علت فشار اتمسفر ناپدید شوند. استفاده از فشارهای پایینتر در اتمسفر های ایزوله شده می تواند فرآیند تصفیه را تقویت کند. در چنین شرایطی حباب با سرعت بیشتری به سطح مذاب می رسد به این جهت که سایز آن تحت قانون گازهای کامل افزایش خواهد یافت و به همین ترتیب انتشار گاز به داخل حباب نیز تقویت می شود. با این وجود استفاده از فشار پایین از لحاظ فنی در کوره واقعی بسیار پیچیده است بنابراین این وضعیت به طور عمده در شرایط آزمایشگاهی برای تهیه مقدار کمی شیشه به دست می آید.

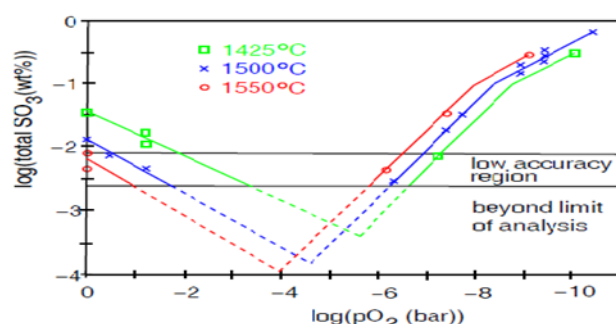
۴-۳- سولفات سدیم

معمولترین عامل تصفیه در تولید شیشه های فلوت و مطروف سولفات سدیم (Na_2SO_4) می باشد که در دمای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه شده و بسته به شرایط دمایی و ضریب اکسیداسیون و احیاء مذاب شیشه، گازهای SO_2 , SO_3 , O_2 را آزاد می کند.

SO_3 بسیار ناپایدار بوده و به SO_2 و O_2 تجزیه می شود.



رفتار سولفور در شیشه توسط فیشرمن و ریچاردسون مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشاتی با $CaO:Al_2O_3:SiO_2$ (37:27:36wt%) به صورت ذوب انجام دادند و حلالیت سولفور را در تابعی از فشار جزئی اکسیژن همانطور که در نمودار شکل ۶ نمایان است، مورد مشاهده قرار دادند.



شکل ۶- حلالیت سولفور در تابعی از فشار جزئی اکسیژن
منبع: (2012, Helena Kočárková, stability of glass foam)

حلالیت سولفور با کاهش فشار جزئی اکسیژن به 10^{-4} و 10^{-6} کاهش می یابد که وابسته به دما است و با افزایش فشار جزئی اکسیژن افزایش مییابد. شیشه ای که از سولفور اشباع شده باشد ایجاد کف خواهد نمود که به این پدیده جوش مجدد^۱ می گویند یا به عبارتی ظاهر شدن مجدد حباب در مذاب است. عدم یکنواختی در ذوب و یا افزایش ناگهانی دما، منشأ حباب های حاصل از این فرآیند است. معمولاً در این فرآیند خطوط زرد رنگی در شیشه بوجود می آید که حاصل تغییر ناگهانی در وضعیت ضریب اکسیداسیون و احیاء مذاب است. یکی از مزایای سولفات سدیم به عنوان یک عامل تصفیه کننده این است که تجزیه آن در یک فاصله زمانی کوتاه انجام می شود. در حضور ذغال که باعث شرایط ذوب احیایی می شود سولفور به شکل سولفید در می آید.

۴-۳-۱- ارتباط ضریب اکسیداسیون و احیاء و انرژی ذوب شیشه:

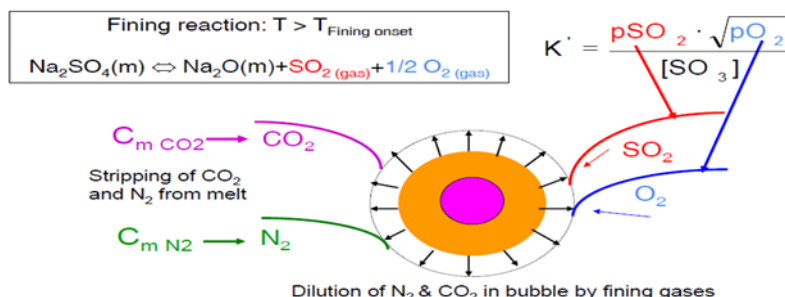
همانطور که قبلاً نیز گفته شد ضریب اکسیداسیون و احیاء حاصل نسبت بین Fe^{2+} و Fe^{3+} تعیین می شود. این موضوع علاوه بر اینکه بر رنگ شیشه نهایی موثر می باشد، تأثیر فاحشی بر انتقال گرما از محفظه احتراق به مذاب شیشه دارد. در واقع شعله ها در محفظه احتراق و در پیک گرمایی تانک ذوب موجب انتشار تابش در یک محدوده طول موج به خصوصی در ناحیه اینفرارد نزدیک خواهد شد. این رنج به دمای شعله ها بستگی دارد. سپس این تابش ها توسط مذاب جذب می شوند که عمدتاً توسط یون های رنگی است که در آن وجود دارد. در واقع یون Fe^{2+} به طور قابل ملاحظه ای در مقایسه با Fe^{3+} جاذب حرارت بوده که نزدیک به اینفرارد نزدیک می باشد.

در حقیقت سولفات سدیم^۲ به ترکیب شیشه فلوت برای از بین بردن کف سیلیکا که در سطح ظاهر می شود به صورت اجباری اضافه می شود. سولفات سدیم به تنهایی و یا در ترکیب با سایر افزودنی ها وظایف مختلفی را دنبال می کند:

- سولفات سدیم مذاب به صورت یک ماده فعال کننده سطح عمل می کند. این ماده باعث کاهش تنش سطحی در بچ که در ابتدای کوره شروع به ذوب می کند، می شود و به واکنش سریع مواد در ابتدا کمک می کند. تشکیل گازها در طی ذوب باعث ایجاد یکسری واکنش های شدید می شود و مدت زمان ماندن بچ کاهش یافته و زمان کافی برای هموژن شدن و تصفیه سازی وجود خواهد داشت.
- سولفات سدیم دمای ذوب نسبتاً بالایی دارد و ترکیبات آن در مذاب پایدار می باشند. داشتن دانسیته کمتر از مذاب شیشه، آن را در سطح مذاب شیشه به صورت لکه های سولفات شناور می کند و همچنین هر گونه سیلیکای نامحلول که دانسیته کمتر از مذاب شیشه داشته باشد به همراه سولفات به سطح مذاب می آید و با آن وارد واکنش می شود و در نهایت حذف می شوند. که این مورد برای شیشه های فلوت بسیار مهم است.
- سولفات سدیم در اتصال با عوامل احیاکننده مثل کربن/کک و سولفید ها به عنوان عامل تصفیه کننده در دماهای بالا و به خصوص زمانی که ذوب در بالای ۱۴۵۰ درجه انجام می شود، عمل می کند.
- سولفات سدیم همچنین به عنوان عامل اکسید کننده که با تأمین اکسیژن در حذف مواد آلی موجود در کوره کمک می کند، معرفی میشود. این مورد در کنترل ضریب اکسیداسیون و احیاء مذاب موثر می باشد.

1 Reboil
2 Salt cake

- وجود باقیمانده سولفات و سرعت حذف آن در شیشه در حال شکل گرفتن چه در شیشه اکسیدی و یا شیشه احیایی اهمیت زیادی در ایجاد حباب های ریز (زیر ۰,۳ میلیمتر) دارد به طوریکه سرعت حذف SO_3 در اتمسفر احیایی به علت وجود CO و واکنش با آن بیشتر است.



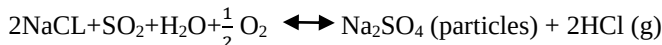
شکل ۷- نشر گازهای نیتروژن و دی اکسید کربن به داخل حباب

منبع: (Lecture03_Hubert_Basics of industrial glass melting furnaces, Mathieu Hubert, PhD, 2015)

۴-۴- کلرید سدیم

سدیم کلراید در زمانی که سولفات سدیم به اندازه کافی نمی باشد برای شیشه های با دمای ذوب بالا مورد استفاده قرار می گیرد زیرا که باعث آزاد سازی گازها در زمانی می شود که ویسکوزیته ی مذاب هنوز بالا می باشد که منجر به ظهور قالیچه ذوب می شود. سدیم کلراید مثل سایر عوامل تصفیه کننده تجزیه نمی شود اما در دمای بالای ۱۴۴۰ درجه سانتیگراد به صورت گاز $NaCl$ تبخیر می شود.

مهم ترین ضرر این عامل تصفیه کننده حذف کلراید است که در طول خنک کاری در ریجنراتورها با گازها و رطوبت موجود در اتمسفر وارد واکنش میشود. طبق معادله ی زیر:



انتشار ذرات سولفات سدیم و بخار HCl منجر به تخریب ریجنراتورها و نسوزها^۱ می شود.

۵- آخرین مرحله ی ذوب

خنک کاری آخرین مرحله ی ذوب می باشد که دما بعد از فرآیند تصفیه کاهش می یابد و حباب های کوچک با قطر تا ۳۰۰ میکرومتر (۰,۳ میلیمتر) که Seed نامیده می شوند، حل می شوند. در این بخش حلالیت شیمیایی افزایش می یابد، زیرا واکنش های ذکر شده قبلی عوامل تصفیه کننده به صورت عکس عمل می کنند. اثر بازدارنده ای در این قسمت از ذوب ممکن است بعضی اوقات مشاهده شود و آن تشکیل حباب های کوچک به علت تماس بین دو ناحیه از ذوب با دمای متفاوت و یا ضریب اکسیداسیون واحیاء متفاوت می باشد. آقای کیبل این اثر بازدارنده را درحالیکه دمای یک مذاب شیشه عادی سودا- لایم- سیلیکا از ۱۴۰۰ به ۱۱۰۰ درجه کاهش یافت، مشاهده کرد. گاز مشاهده شده بیشتر اکسیژن بود.

۵-۱- فوم شیشه و فرآیند ایجاد و از بین رفتن

فوم شامل فاز گازی است که در فاز پیوسته پراکنده است که می تواند به صورت مایع و یا جامد باشد. ایجاد فوم، خواص آن و از بین رفتن آن بستگی به خواص فاز پیوسته و گاز دارد. در ابتدای تشکیل فوم، حباب در فوم مایع تشکیل می شود. سپس حباب تا سطح شیشه در حمام قلع رشد می کند جاییکه با حباب های دیگر تجمع شده و مایع حباب فوم ایجاد می شود.

۵-۲- حباب و تشکیل فوم و رفتار حباب در مذاب شیشه

حباب که یک واحد از ساختار فوم می باشد می تواند در اثر فرآیند حلالیت بیش از حد گازهای حل شده با افزایش دما یا کاهش فشار ظاهر شود. اختلاف دما از عوامل تشکیل فوم در صنایع شیشه می باشد. وجود فوم برای فرآیند تصفیه اولیه اثر

¹ Refractories

نامطلوب دارد زیرا مرحله ی اولیه تصفیه نیاز به دمای بالا دارد زیرا فوم از نفوذ تشعشع گرمایی به مذاب جلوگیری می کند. حباب ها معمولا روی دیواره ها یا ذرات غیر همگن در مایع ایجاد میشوند ایجاد و رشد آنها تحت فشار لاپلاس است و در نتیجه به تنش سطحی وابسته است. فشار لاپلاس اختلاف فشار بین داخل و خارج یک سطح منحنی است. تنش سطحی بین مایع و گاز باعث اختلاف فشار می شود. به غیر از تشکیل هسته، حباب ها می توانند در زمان اختلاط مکانیکی تشکیل شوند. به طور معمول توده ی حباب بعد از تشکیل فاز مایع و با قطره های مختلف بوجود می آید.



شکل ۸- تصویر فوم در سطح مذاب شیشه

(منبع: Mathieu Hubert, PhD- NFG Course on Processing in Glass Spring 2015)

۵-۳- تعداد و ترکیب حباب ها در ذوب تحت تأثیر عوامل زیر تغییر می کند:

- حذف بوسیله ی نیروی شناورسازی به سطح مذاب
- انحلال انتخابی در ذوب
- جوانه زنی (یا بهم آمیختگی مکانیزم اصلی رشد حباب در فرآیند تصفیه است که دو یا چند ذره یا حباب مجاور در همدیگر ادغام می شوند).
- تقسیم حباب ها
- تشکیل حباب های جدید

۵-۴- نرخ شناورسازی حباب

جاذبه، باعث بالا آمدن حباب به سطح مذاب می شود. ویسکوزیته ی مذاب شیشه (μ) در دمای ذوب به ترتیب از ۱۰ تا ۱۰۰ Pa.s می باشد. چگالی شیشه سودالایم ۲۵۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب است. عدد رینولدز برابر است با $Re = \frac{\rho * u * d}{\mu}$ که بنابراین برای حباب های کوچک بسیار کمتر از واحد است. جریان آرامی از ذوب در اطراف حباب وجود دارد که باعث می شود حباب شکل کروی خود را حفظ کند. یکی از کاربردهای مهم عدد رینولدز، تعیین آرام یا آشفته بودن جریان است. اگر عدد رینولدز از مقدار خاصی کمتر باشد جریان آرام و اگر بیش تر باشد آشفته است. وابستگی عدد رینولدز به ویسکوزیته ذوب و قطر حباب در شکل ۹ نشان داده شده است:

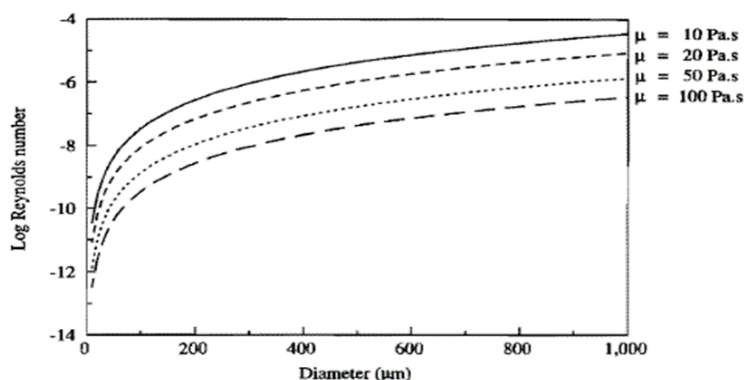


Figure 2.4. The Reynolds number, $Re=4\rho^2gR^3/9\mu^2$ of a bubble ascending in a melt (density= 2300 kg.m^{-3}) as a function of viscosity and bubble diameter, according to Stokes' expression (2.16)

شکل ۹- وابستگی عدد رینولدز به ویسکوزیته ذوب و قطر حباب

منبع: (Dynamics of bubble rising at small Reynolds numbers, Vladimir Arkhipov, 2015)

۶- صعود توده های حباب

دو حباب مجاور، سرعت یکدیگر و همچنین مسیر رو به بالا را بسته به فاصله بین حباب ها و شعاع ها تحت تاثیر قرار می دهد. سرعت حباب ها سریعتر از حالتی است که حباب تک می باشد. حباب های بزرگ دارای تأثیرات قویتری نسبت به آنهایی که کوچکتر هستند، می باشند و برعکس. در زمان جریان بالابرده ی حباب به سطح، همزمان جریان مشابه ای به پایین در حال کار است. بنابراین در یک ذوب، در مقیاس محدود این حرکت رو به پایین از مایع می تواند به افزایش صعود حباب ها منجر بشود. طبق رابطه ی استوک سرعت صعود حباب با توان دوم قطر حباب و عکس گرانیوی مذاب متناسب می باشد.

$$V_{\text{ascension}} = \frac{c.p.g.R^2}{\eta}$$

p دانسیته مذاب شیشه (Kg/m^3)

η ویسکوزیته مذاب شیشه (Pa.s)

R قطر حباب (میلیمتر)

g جاذبه (9.81 m/s^2)

c فاکتور تصحیح (2/9)

در سطوح بالای ریجکت شیشه ناشی از حباب های بزرگ یا تعداد زیاد حباب های ریز غیر قابل قبول در شیشه، مهم است که منشأ و علت این حباب ها را پیدا کنید. برای یاری رساندن به سرعت صعود حباب دو راه وجود دارد یا تغییر ترکیب و افزایش دما یا افزایش قطر حباب ها.

اطلاعات مهمی که از رصد حباب بدست می آید شامل موارد ذیل می باشند:

- اندازه ی حباب (در صنعت شیشه حباب های بزرگ را bubble و حباب متوسط را blister و حباب ریز را seed می نامند).
 - توزیع و محل قرار گیری حباب در ریبون
 - فشار داخلی حباب و ترکیب گاز موجود در آن
 - سطح پایه و نوع حباب در طول تولید نرمال
 - رسوبات موجود در حباب در صورت وجود که توسط میکروسکوپ قابل رویت می باشند.
- بر پایه اطلاعات فوق می توان تا حدود زیادی به منشأ حباب پی برد و اصلاحات لازم در این خصوص را صورت داد.

۷- نتیجه گیری

اثرات توزیع اندازه ی حباب، وضعیت اتمسفر کوره مثل ترکیب شیمیایی، دما، فشار و نوسانات آنها، تبخیر فاز مایع و حلالیت گازهای ساختاری و نشر آنها در مذاب شیشه از عوامل موثر در تشکیل فوم می باشند. دانه بندی ذرات مواد اولیه در کوره در فرآیند ذوب در مدت زمان مشخص تأثیر بسیار زیادی دارد و بایستی مواد اولیه با دقت و کیفیت مناسبی انتخاب و دانه بندی بشوند.

جلوگیری از نوسانات دمایی شدید در کوره ها از ایجاد فوم در سطح مذاب جلوگیری بعمل می آورد. استفاده از تصفیه کننده ها در صنعت شیشه علاوه بر اثرات مطلوب در حباب زدایی می تواند باعث ایجاد گازهای نامطلوب فرعی در فرآیند ذوب بشود. وجود حباب در مذاب علی رغم اینکه باعث کمک به فرآیند هموژنیتی می شود اما اثرات نامطلوب آن در مذاب، ایجاد لایه فوم در سطح مذاب که خود بر تشعشع حرارت بر سطح مذاب اثر دارد و در محصول نهایی، عدم کیفیت را بدنبال خواهد داشت. میزان رطوبت مواد سازنده ی بچ بایستی شدیداً تحت کنترل باشد.

تشکر و قدردانی

اندیشه و تلاش خدمتگزاران صدیق هیچ گاه از یاد نخواهد رفت. بدینوسیله از راهنمایی ها و رهنمودهای جناب آقای مهندس منظوری مدیر کارخانجات شیشه قزوین که اینجانب را در جهت تکمیل کردن روند مقاله راهنمایی فرمودند تقدیر و تشکر می نمایم. از خداوند متعال برای ایشان سلامتی، بهروزی و استمرار حضور را مسئلت دارم.

منابع

1. Effect of glass- batch makeup on the melting process. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, USA .Submitted February 26, 2010; accepted May 11, 2010
2. Energy Savings in Batch Melting. Institute of Chemical Technology in Prague, department of Glass and Technology, the Czech Republic
3. Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials-ELSEVIER. Accepted 28 March 2014
4. Foam formation, stability, and breakdown in glass-melting furnaces. Eindhoven University of Technology, Glass Technology Group
5. Glass foams: formation, transport properties, and heat, mass, and radiation transfer- ELSEVIER 2002
6. Commercial glass compositions, properties and technical considerations – Raw materials- Spring 2015- CelSian Glass & Solar Eindhoven, The Netherlands
7. Melting and Fining processes in industrial glass furnaces- Spring 2015- CelSian Glass & Solar Eindhoven, The Netherlands
8. Physics of foam formation on a solid. Thesis Wageningen. - with ref -with summary in English and Dutch.ISBN 90-5485-697-1
9. Stability of glass foams : experiments at the bubble scale and on vertical film- Submitted on 30 Jan 2012
10. Manufacture of Glass Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control
11. Effect of raw material in glass quality. Proceedings of the World Congress on Engineering 2012 Vol III. WCE 2012, July 4 - 6, 2012, London, U.K.