



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219681

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 31 03 81

(21) (PV 2374-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³
C 03 B 5/193

(75)

Autor vynálezu

SÉKELY STANISLAV ing., ŠÚROVCE, MALENKA PETER ing.,
HUDEC ANTON, TRNAVA

(54) Spôsob premiešavania skloviny

Vynález popisuje spôsob premiešavania skloviny za účelom zlepšenia homogenity skla elektrolyzou skloviny striedavým prúdom. Výhodou tohoto spôsobu je, že premiešavanie skloviny inertným plynom, vo väčšine vznikajúcim kyslíkom, je energeticky výhodnejší, materiálovo nenáročný a má nielen homogenizačnú funkciu, ale má aj schopnosť odstraňovať plynné produkty, ktoré sú viazané v sklovine fyzikálno-chemickými väzbami.

Vynález sa týka spôsobu premiešavania skloviny plynom vznikajúcim elektrolyzou skloviny.

Sklársky kmeň pozostáva zo surovín, ktoré obsahujú rôzne látky napr. sírany, uhličitany, dusičnany a iné. Granulometrické zloženie týchto surovín je veľmi rozdielne, čo je príčinou rozličných hmotností rovnakých objemov jednotlivých komponentov v sklárskom kmeni. Z tohoto dôvodu zamiešať ideálny sklársky kmeň je veľmi náročné a keď sa k tomu pridá odmiešanie kmeňa na základe dopravy od miešačky po zakladač, je získanie homogénneho kmeňa a tým aj homogénneho skla veľmi obtiažné. Homogenizácia skloviny v sklárskej vani nastáva difúziou jednotlivých kyslíčnikov a to z miest o vyššej koncentrácii na miesta o nižšej koncentrácii. Zvýšenie difúzie a tým aj kvalitnejšiu homogenizáciu by sme mohli dosiahnuť zvýšením taviacej teploty, pretože difúzne koeficienty jednotlivých kyslíčnikov s teplotou rastú a sklovina pri vyššej teplote má ďaleko nižšiu viskozitu. Zvýšenie teploty na taviacom agregáte je limitované mnohými faktormi, z ktorých jedným z najdôležitejších je použitie žiarovzdorných materiálov a preto zvyšovanie teploty v tomto smere by bolo na úkor životnosti taviaceho agregátu. Ak chceme vyrábať ekonomickejšie, je treba hľadať spôsoby, ktoré by zaručovali kvalitu skloviny bez zvyšovania taviacej teploty. Jedným zo spôsobov, v ktorom je určitá rezerva pri napomáhaní homogenizácii je aj prúdenie vo vani. Prúdenie vo vani sa dá ovplyvniť rôznymi spôsobmi, z ktorých v súčasnosti sa hodne používa premiešavanie skloviny vo vani. Z prípadov, keď sa na regulovanie prúdenia nepoužíva miešanie sú v súčasnosti najznámejšie elektrický príhrev, tepelné maximum a odber skloviny.

Napomáhanie prúdeniu vo vani a tým zároveň homogenizácii skloviny v súčasnosti sa obracia smerom k premiešavaniu skloviny, či už mechanicky (miešadlo) alebo iným spôsobom.

Mechanické premiešavanie má radu nevýhod, miešadlo musí byť zhotovené z materiálu, ktorý odoláva vysokým teplotám a zároveň korozívnemu pôsobeniu skloviny. V mnohých prípadoch sa jedná o platinové miešadlo, na zostrojenie ktorého je potrebné veľké množstvo platiny, čo je cenovo nevýhodné. Zároveň tu nastáva korózia a straty na hmotnosti platinového miešadla sú značné.

Ďalší spôsob premiešavania skloviny je tzv. prebublávanie, kde sa pomocou trysiek, umiestnených na dne taviaceho agregátu vháňa určité množstvo plynného média, ktoré je schopné sklovinu premiešať. Rôzne spôsoby premiešavania skloviny prebublávacím zariadením sú predmetom mnohých patentov napr. patenty USA č. 2 387 222, 3 294 509, 3 239 324, 3 305 340, 3 330 639, 3 414 396, 3 558 297. Vo väčšine prípadov sa ako plynné médium používa vzduch. Tento i napriek tomu, že pred zavádzaním do vane je čistený a sušený, obsahuje určitú vlhkosť a nečistoty, ktoré potom zavádzame do skloviny a tým zvyšujeme celkový obsah plynov. Vzniklá bublina premiešava

sklovinu, čím lokálne koncentrácie jednotlivých kyslíčnikov sa rozťahnu na pozdĺžne útvary, ktoré majú väčší povrch a tým dochádza k dokonalejšiemu koncentračnému vyrovnaniu kyslíčnikov v skle. Jednou z nevýhod u tohto spôsobu je, že trysky (v mnohých prípadoch vyrobené z platiny) korodujú, zatekajú sklovinou a prestávajú plniť svoju pôvodnú funkciu. Straty platiny po ukončení kampane činia 10 až 20 %.

Suroviny používané na utavenie skloviny nie sú dokonale čisté, obsahujú rôzne nečistoty a prímеси. Utaviť sklo napr. z čistých kyslíčnikov je možno jednoduchšie ako zo surovín, ktoré sa bežne používajú pri výrobe skla, ale vyrábať takto priemyselne by bolo veľmi neekonomické. Preto sa používajú rôzne suroviny napr. dusičnany, uhličitany, sírany a iné, z ktorých konečným efektom v skle je požadovaný kyslíčnik. Tieto suroviny však prinášajú do skloviny rôzne látky, ktoré sa pri vysokých teplotách uvoľnia vo forme plynných produktov. Odstránenie týchto plynných produktov je veľmi dôležité z dôvodu lepšej homogenity a tým kvality vyrábaného skla. Plynné produkty sa dostávajú do skloviny aj z niektorých iných zdrojov. Sú to napr. vlhkosť surovín resp. kmeňa, plyn, ktorý sa používa ako vykurovacie médium, poprípade vzduch, použitý na prebublávanie skloviny. Keď zoberieme bežný sklársky kmeň bez čeriacej zmesi na prípravu E-skla, neuvažujúc vlhkosť surovín a vypočítané objemové množstvo plynných produktov len z dolomitu, vápenca a boritej, ukazuje sa, že na 1 cm³ skla pripadá cca 0,70 cm³ plynných produktov ktorými sú kyslíčnik uhličitý a voda. Odstránenie týchto je jednou z podmienok zabezpečenia kvality utaveného skla. Tieto plynné produkty sa nachádzajú v sklovine v troch formách a to vo forme „kyšpy“, kde veľkosť bublín je pod 1 mm, „bubliny“ kde veľkosť je nad 1 mm a plyny rozpustené v skle, ktoré sú viazané fyzikálne-chemickým spôsobom. Snahou bublín je dostať sa von zo skloviny a toto je možné iba vtedy, ak bubliny dosiahnu tzv. kritickú veľkosť, pri ktorej sa začnú pohybovať na povrch skloviny, kde praskajú. Odstránenie malých bublín pod 1 mm je možné, buď rozpúšťaním týchto plynných produktov, alebo spojovaním malých bublín do väčších a tým zväčšeniu priemeru až ku kritickému, pri ktorom vztlaková sila prevýši silu príťažlivú medzi bublinou a sklovinou. Tomuto odplyneniu veľmi napomáha prúdenie vo vani, teda miešanie skloviny, či už mechanickým spôsobom alebo prebublávaním, kde styk dvoch alebo viacej bublín s menším priemerom ako kritický je pravdepodobnejší. Na odplynenie má vplyv aj prostredie nad hladinou skloviny, to je parciálny tlak jednotlivých plynných produktov. Čím je parciálny tlak vyšší, tým dochádza k pomalšiemu odplyneniu. Toto je niekedy riešené zavádzaním buď redukujúceho alebo oxidujúceho plynu do prebublávacích trysiek v jednotlivých častiach vane podľa toho, aké spaľovanie v ktorej časti vane je. Tento spôsob premiešavania popisuje čs. autorské osvedčenie č. 171 404, kde

ako redukujúce plyny sa používajú vodík, kyslíčnik uholnatý, metan a iné, a ako oxidujúce plyny sa používajú vzduch, kyslík a iné.

Na odstránenie plynov zo skloviny sa používajú tiež látky, ktoré sú schopné uvoľňovať pri vysokých teplotách plyn, vo väčšine prípadov kyslík, ktorý je potom schopný absorbovať sa do menších bublín a tým zväčšiť ich priemer na kritický, pri ktorom bublina opúšťa sklovinu. Tieto látky musia byť za nízkych teplôt stabilné a až pri vysokých teplotách sú schopné uvoľňovať plynný produkt, ktorý by mal mať veľkú absorpčnú schopnosť do bublín. Keď je okolie bubliny presýtené alebo nenasýtené plynom, dochádza buď k rozpúšťaniu alebo k rastu bubliny. Rozpustnosť plynu je priamo úmerná parciálnemu tlaku a nepriamo úmerná teplote. To znamená, že pri vysokých teplotách (oblast čerenia) je rozpustnosť plynov do skloviny malá, pri nižšej teplote dochádza k väčšiemu rozpúšťaniu. Podľa súčasných poznatkov najúčinnším plynom je kyslík, ktorý má značnú schopnosť znižovať parciálny tlak ostatných plynov v bubline a tým zvýšiť difúziu týchto plynov z okolia do bubliny. Pretože rýchlosť vzostupu bublín stúpa so štvorcom jeho polomeru, sú rýchlo zo skloviny odstránené. Ďalšou veľkou výhodou, je, že kyslík je schopný vytláčať niektoré rozpustené plyny napr. dusík, vodnú paru, kyslíčnik uhličitý a iné.

Možnosť vytvorenia kyslíkových bublín iným spôsobom ako je popísané v predchádzajúcej časti je popísané v patente USA č. 3 811 860. Riešenie popisuje vytvorenie malých kyslíkových bublín pomocou elektrolýzy skla jednosmerným prúdom. Plyn sa vytvára na anóde a katódové reakcie sú vhodným spôsobom udržiavané na minime, aby nedochádzalo k vylučovaniu kovu. Podľa tohto patentu nevýhodou tohoto spôsobu je nutnosť udržovať polaritu elektród zavedením jednosmerného prúdu pokiaľ možno nepretržite. Po určitom čase napätie potrebné na udržanie prúdu môže narásť do nežiadúcich hodnôt, čo závisí od zloženia skla, viskozity, hustoty atď., čo je pravdepodobne spôsobené akumuláciou produktov elektrolýzy na elektródach. Preto je potrebné na určitý časový úsek vypnúť napätie, aby sa umožnila regenerácia elektród. Popríklad je tu ešte jedna možnosť zavedením dvoch anód, ktoré sa striedavo zapínajú oproti jednej katóde.

Uvedené nevýhody sa odstránia resp. podstatne znížia použitím spôsobu podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že vytvorenie kyslíkových bublín na anóde sa uskutočňuje striedavým prúdom. Najvyššia hodnota frekvencie striedavého prúdu zodpovedá časovému úseku, pri ktorom sa na anóde začnú zreteľne vytvárať kyslíkové bubliny. Použité elektródy môžu byť umiestnené na dne taviaceho agregátu tak, aby nebránili prúdeniu vo vani. Podľa rozmiestnenia elektród sa proti prúdu skloviny vytvára prúd bublín malých rozmerov, ktoré stúpajú k hladine a tým vynášajú na povrch hladiny chladnejšiu sklovinu, čím sa zníži teplotný rozdiel medzi dnom a hladinou skloviny. Bubliny

sa vytvárajú na celom povrchu anódy, prakticky na aktívnych centrách elektród, takže spolu nespływajú.

Výhodou tohoto spôsobu je, že umožňuje striedavé vyvíjanie kyslíkových bublín, určitý časový úsek na jednej a ďalší časový úsek na druhej elektróde podľa toho, na ktorú elektródu pôjde kladná alebo záporná zložka striedavého prúdu. Týmto je možné zamedziť vylučovaniu reakčných produktov a tým prakticky periodickému obnoveniu katódy a anódy pri súčasnej elektrolýze. Takto vzniklé kyslíkové bubliny sú schopné dokonale premiešať sklovinu, tým vytvoriť prúdenie skloviny, ktoré zabezpečí zlepšenie homogenity skla a odstránenie rozpustných plynov ako je vodná para, kyslíčnik uhličitý, dusík a iné. Vzniklé kyslíkové bubliny sú schopné vyčistiť sklovinu a tým nahradiť doteraz používané suroviny, ktoré pri vysokých teplotách sú schopné uvoľňovať kyslík.

Predmet vynálezu je zrejмый z pripojeného schématického obrázku 1, kde je vidieť bočný pohľad jedného z možných prípadov zapojenia elektród na dne taviaceho agregátu v dvoch radách a z obrázku 2, kde je zobrazený pohľad zhora toho istého zapojenia, ktorý ukazuje umiestnenie elektród v dvoch radoch po štyri elektródy.

V prevedení podľa obrázku 1 pracujú v prvom rade 1 dve elektródy ako anódy a dve elektródy ako katódy. V druhom rade 2 je to obdobne iba striedavo, to znamená, že naproti katóde v prvom rade 1 je anóda v druhom rade 2 a naopak.

Na obrázku 2 v prvom rade elektróda 3 pracuje ako anóda, elektróda 4 ako katóda, elektróda 5 pracuje znova ako anóda a elektróda 6 ako katóda. V druhom rade pracuje elektróda 7 ako katóda, elektróda 8 ako anóda, elektróda 9 ako katóda a elektróda 10 ako anóda. Na tieto elektródy je zavedené striedavé napätie vhodnej frekvencie, ktorá určuje časový úsek kedy bude elektróda pracovať ako anóda (vylučovať kyslíkové bubliny) a kedy ako katóda.

Príklad 1

Vzhľadom na nízku frekvenciu striedavého prúdu 0,01 Hz ktorému odpovedá časový úsek 100 sekúnd je možné použiť molybdénové elektródy. Korózia molybdénových elektród vzrastá s frekvenciou použitého prúdu a tiež s použitím čeriacieho činidla, ktoré pri vysokých teplotách uvoľňuje kyslík (kyslíčniky arsenitý As_2O_3 , a antimonitý Sb_2O_3 ...). Oba tieto faktory v našom prípade sú odstránené, pretože frekvencia striedavého prúdu je veľmi nízka a použitie elektrolytického pebublávania skloviny vylúči používanie čeriacich látok ktoré uvoľňujú pri vysokých teplotách kyslík. Prúdová hustota závisí na rôznych fyzikálnych vlastnostiach skloviny (vodivosť skla, viskozita, chemické zloženie, teploty tavenia...) a preto u každej skloviny môže byť rozličná. V našom prípade pri tavení boritokremičitého skla, ktorého charakteristickou črtou je práve nízka elektrická

vodivosť, by prúdová hustota mala byť 0,2 až 0,3 A.cm⁻².

Príklad 2

Podobne ako v príklade 1 sú použité molybdéno-

vé elektródy, frekvencia striedavého prúdu je 0,001 Hz čo odpovedá časovému úseku 1000 sekúnd. Prúdová hustota ostáva nezmenená 0,2 až 0,3 A.cm⁻².

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob premiešavania skloviny plynom vznikajúcim elektrolýzou skloviny vyznačujúci sa tým, že elektrolýza sa uskutočňuje striedavým prúdom.

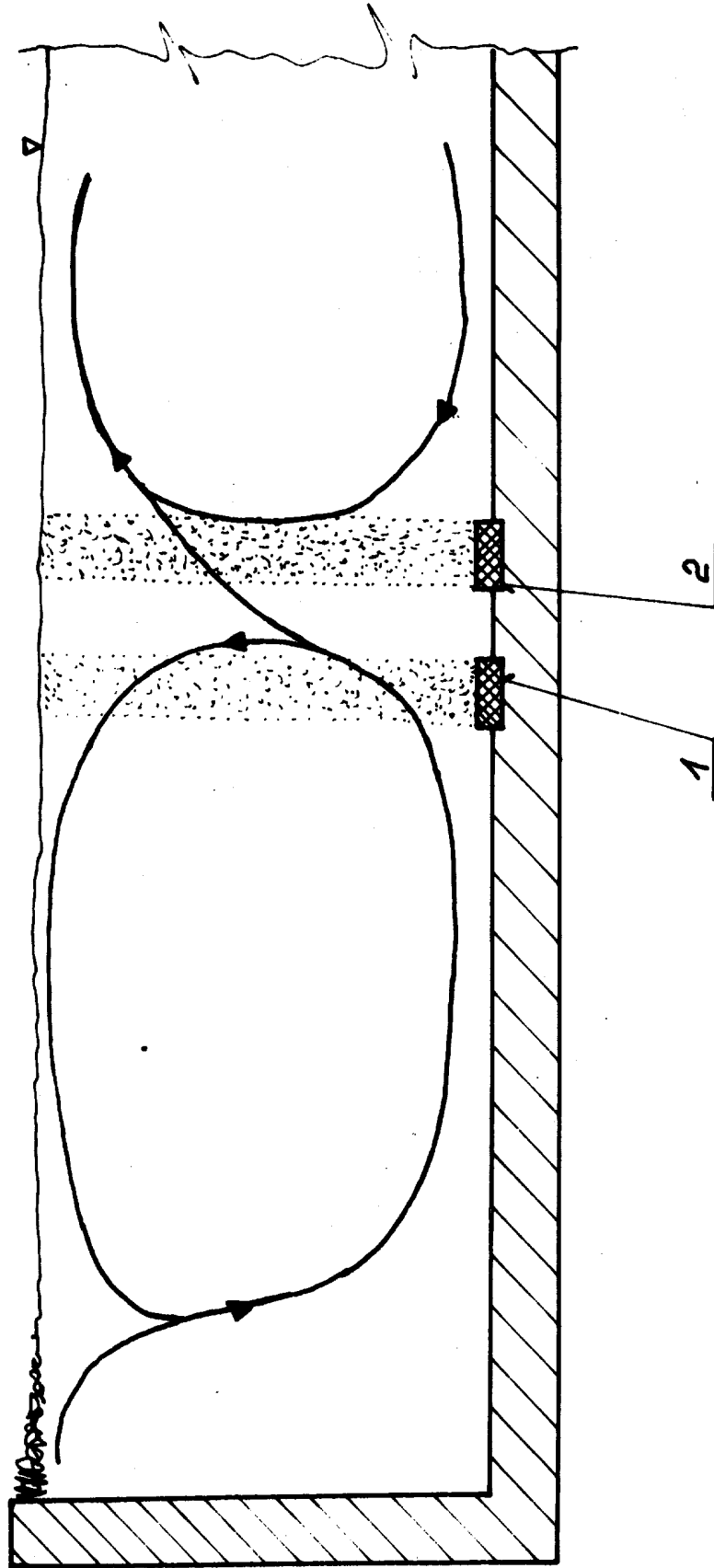
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že

striedavý prúd má frekvenciu 10⁻⁴ Hz až 1 Hz.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že elektrolýza sa uskutočňuje tak, aby vznikali plynové bubliny o priemere 1 až 50 milimetrov.

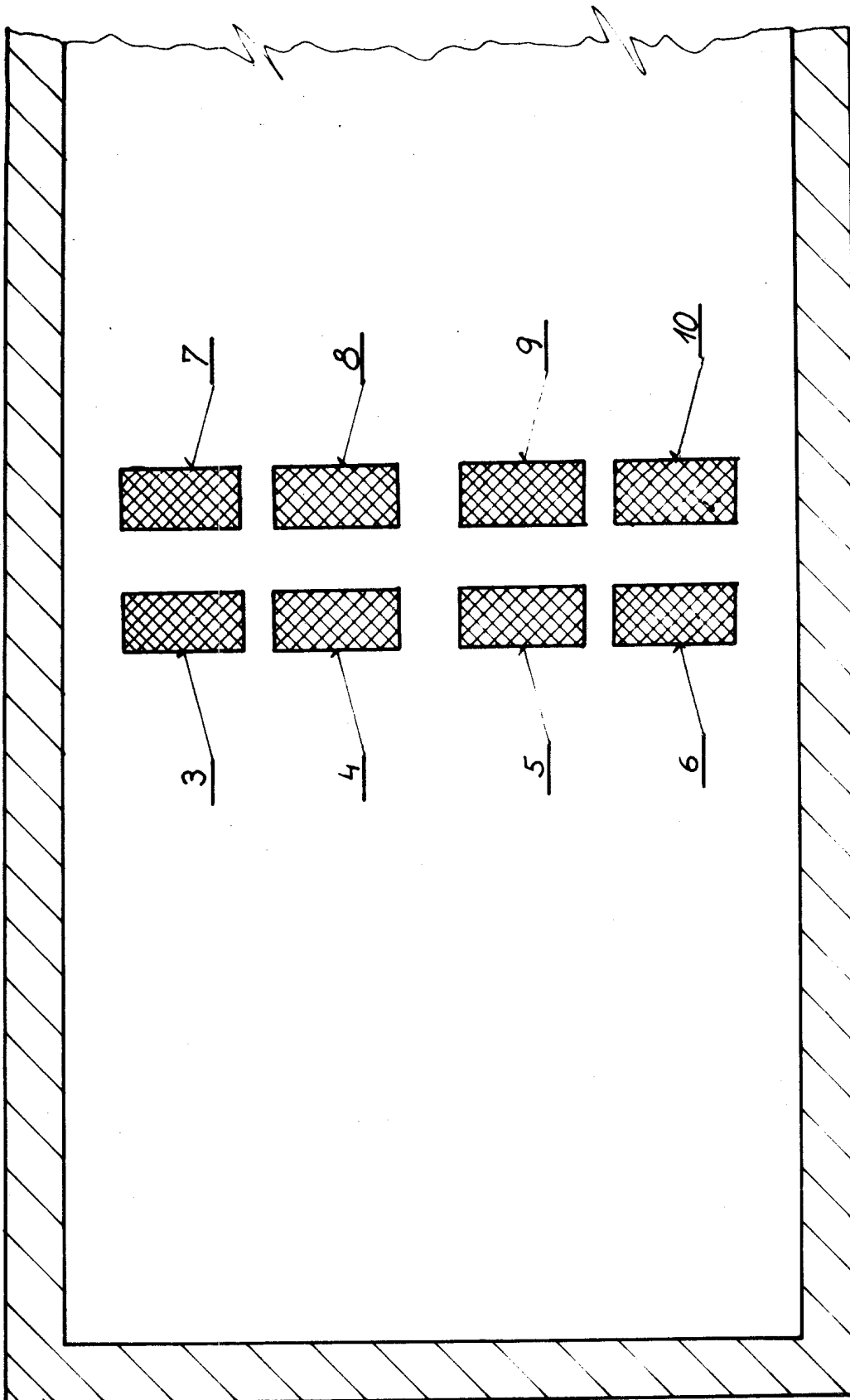
2 výkresy

219 681



OBR.1

219 681



OBR. 2