



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206301

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 25 09 75

(21) (PV 3424-76)

(40) Zveřejněno 28 02 79

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³
C 03 C 3/00

(75)

Autor vynálezu

NĚMEC LUBOMÍR ing. CSc., STANĚK JAROSLAV dr. ing.,
ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. CSc., ERDÖS EMERICH dr. ing. DrSc.,
MAREČEK JOSEF ing. CSc. a MOCEK KAREL ing. CSc., PRAHA

(54) Čerivo skloviny

Vynález se týká čeriva skloviny, řečeno podrobněji, týká se výrobního postupu, při kterém se k červení skloviny použije látek vyrobených s použitím plyných odpadů, unikajících při výrobě skla.

Jak je známo, odcházejí z výroby skla plynné zplodiny, které se z části vytvořily během spalování tekutých nebo pevných paliv, obsahujících určité množství síry. Proto obsahují kyslíčník siřičitý a pozůstatky rozkladu síranů, původně obsažených ve sklářském kmeni, které se z větší části přeměnily na kyslíčníky síry unikající do ovzduší, a z nepatrné části, odpovídající asi 0,3 % hmot, zůstaly vázány ve skle.

Nepříznivé účinky, které tyto exhalace mají na živočišné organismy i rostlinstvo, byly důvodem k zavedení způsobů práce se zmenšeným množstvím exhalací, popřípadě zcela prostých exhalací. Tak například je znám postup, který popsali H. Yamamoto a T. Uchino (Proc. X Int. Congress on Glass (1974) 4, 42) a podle kterého se kouřové plyny přivádějí ve styk se suspenzí hydroxidu sodného, čímž vzniká směs siřičitanu a kyselého siřičitanu sodného, která se potom zoxidyje na síran sodný. Ten

se po filtrování vykrystaluje a použije jako čerivo při výrobě skla.

Dále je známo, že uvolněné kyslíčníky síry projevují svůj škodlivý účinek také přímo ve hmotě skloviny.

Při běžné výrobě skla se hlavní složky vsázky, to jest uhličitán sodný ve formě sody, kyslíčník vápenatý jako vápenec a kyslíčník křemičitý ve formě písku, promíchají co nejstejně, a směs se zahřívá v peci až se výchozí látky roztaví nebo splynou v tekutinu o relativně velké viskozitě, obvykle kolem 10 Pa s nebo výše. Během tohoto spojení dojde k chemické reakci, při které se z taveniny uvolní plyny ve formě bublinek kyslíčníku uhličitého, vodní páry atd., jejichž převážná část se vznese v tavenině vzhůru a opustí tekutinu. Přesto však ještě určitý podíl zůstane v tekuté hmotě, v níž se při tuhnutí vytvoří kyšpy, které v konečném výrobku jsou z estetických důvodů nepříjemné. Mimoto, jsou-li přítomny ve větším množství, zhoršují strukturu a mechanické vlastnosti skla. Tavby ve sklářských pecích se proto řídí tak, aby při prakticky nejmenší možné pracovní teplotě se vytvořilo co největší množství skloviny s co nejmenším množstvím plyných vměstků.

Běžná technika výroby skla, kterou se výrobci snaží omezit co nejvíce množství kyšp, které se vyskytují ve skle, je založena například na zmenšování viskozity skloviny, což se docílí buď zvýšením teploty nebo foukáním skloviny nebo přidáváním různých sloučenin zvaných čefiva.

Při čefění skla, to jest v období tavení vsázky, při kterém panuje nejvyšší teplota v rozmezí přibližně 1400 až 1500 °C, se napomáhá odchodu bublinek kyslíčnicku uhličitého, vodní páry a podobných plynů, vzniklých tepelným rozkladem, přidáním čefiva, které se za vyšších teplot rozkládá a zvětšuje objem bublin nacházejících se v tavenině. Bubliny při stoupání míchají řidkou sklovinu a strhují s sebou další drobné a rozptýlené bublinky.

Mezi čefiva patří některé alkalické sloučeniny jako jsou chlorid a síran sodný, dusičnan draselný nebo sodný, popřípadě ve směsi s kyslíčkem arsenitým nebo antimonitým, některé fluoridy atd. A. R. Conray a kol. v US pat. č. 3,615,767 popsali také čefidlo sestávající ze siřičitanu sodného, s případnou příměsí síranu sodného.

Výsledky z praxe však ukázaly jako účelné opatření, aby byla nalezena další čefiva, kterými by bylo možno problémy ve výrobě skla řešit komplexně. To znamená, aby ve vzájemné návaznosti bylo zajištěno zmenšení nebo odstranění škodlivých exhalací a snížení počtu bublinek nebo kyšp přítomných ve sklovině.

Uvedené cíle jsou dosaženy tímto vynálezem, jehož podstatou je použití 0,01 až 5 % hmot., přepočteno na kyslíčnick vápenatý ve sklovině, látky zvolené ze skupiny zahrnující směs 10 až 95 % hmot. siřičitanu vápenatého a 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého, směs 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého a 10 až 95 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, směs 5 až 95 % hmot. siřičitanu vápenatého a směs 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého, 5 až 90 % hmot. siřičitanu vápenatého a 5 až 90 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, jako čefiva skloviny.

Vynález je založen na zkušenosti, že na rozdíl od dřívějších způsobů práce, při kterých se jako čefiva používalo chemicky izolovaných siřičitanů nebo síranů alkalických kovů, mohou být podle tohoto vynálezu používány surové směsi obsahující neizolované siřičitany, kyselý siřičitan a sírany vápenaté, získané zachycením směsi plyných zplodin ze sklářských pecí a provozů uhličitánem vápenatým.

Jako výchozích látek pro přípravu čefiv podle vynálezu se může použít například aktivních zplodin tepelného rozkladu kyselého uhličitánu vápenatého nebo uhličitánu vápenatého (E. Erdős a kol., aut. osv. č. 171 524), které se přivedou ve styk s odplynými sklářských výrob obsahujícími kyslíčnický síry.

Ve srovnání se síranem sodným přísady podle tohoto vynálezu snadno odstraňují bubliny z taveniny. Účinnost siřičitanu vápenatého je přitom při nejmenším rovna účinku siřičitanu sodného. Zároveň u normálních solí alkalických kovů použitelná koncentrace přísad je v rozmezí 0,1 až 2,5 % hmot., vyjádřeno jako příslušný kyslíčnick, s optimem v rozmezí 1 až 1,5 % hmot., u směsí, které obsahují kyselý siřičitan vápenatý, mohou být směsi surového technického siřičitanu, kyselého siřičitanu a síranu vápenatého použity v rozmezí 0,01 až 5 % hmot. kyslíčnicku sodného s optimálními hodnotami v rozmezí 2 až 4 % hmot.

Mechanismus čefění je založen na reakci probíhající při teplotách většinou nad 700 °C, přičemž siřičitan vápenatý se mění na směs sirníku a síranu vápenatého, které až do poměrně vysokých pracovních teplot zůstávají ve vsázce v podstatě v nezměněné formě. Z hodnot růstu bublin vytvořených po přidavku siřičitanu vápenatého vyplývá, že kvalitativní účinnost se nemění.

Na základě tohoto vynálezu lze výrobu ve sklárnách uskutečnit jako výrobu cyklickou, při které se z odpadních plynů zachytí kyslíčnický síry, načež takto vzniklé meziprodukty se při další výrobě použijí jako čefivo.

Schematicky lze tento technologický cyklus znázornit takto:

A – příprava sklářského kmene:

(Při přípravě vsázky se jako čefiva použije surového produktu získaného zachycením odpadních plyných sirných zplodin v práškovém uhličitánu vápenatém.)

B – sklářská vana:

(Z procesu spalování a z roztavené skloviny unikají plyný kyslíčnick siřičitý a sírový)

→ C (konečný výrobek)

→ D (uhličitánový filtr)

C – konečný výrobek:

(Asi 0,3 % hmot. kyslíčnicku sírového zůstane zachyceno ve finálním skleněném výrobku)

→ E (prodej)

D – uhličitánový filtr ve formě pevného nebo nebo fluidního lože:

(Kyslíčnický sírový a siřičitý se zachytí v pevné filtrační směsi sestávající z aktivního uhličitánu, která – podle druhu výchozí suroviny a technologického postupu – po použití obsahuje v různém poměru siřičitan, kyselý siřičitan, síran a uhličitán vápníku

→ A (příprava sklářského kmene).

A – příprava sklářského kmene:

(Použitá pevná filtrační směs se po zanalyzování

převeďte do sklářské vsázky jako čeridlo)

----> B (sklářská vana) atd.

Cyklický způsob výroby podle vynálezu má výhodu v tom, že je to postup na suché cestě, který nevyžaduje náklady na investice, jako jsou skrápěcí věže, čerpadla, potrubí, krystalizátory a jiné.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Práce ve sklárně na výrobu dutého skla, sestávající z šesti tavicích pecí o hrubé výrobě 600 tun skloviny/24 hodin.

Sklářský kmen sestává z 61 % hmot. písku, 19,9 % hmot. sody, 16,6 % hmot. dolomitu, 1,9 % hmot. Glauberovy soli a 0,6 % hmot. hydrátu hlinitého. Celkové množství odpadních plynů vzniklých spalováním oleje s rozkladem sklářského kmene při tavbě je 100 000 Nm³/h. Protože obsah síry v topném oleji je 1,1 % hmot. a spotřeba oleje činí 7 t/h, spalováním síry obsažené v oleji vzniká 154 kg kyslíčnicku siřičitého za hodinu a rozkladem při tavení skloviny a při jejím čerění se navíc vytváří 60 kg kyslíčnicku siřičitého za hodinu, celkem tedy 214 kg kyslíčnicku siřičitého za hodinu, což odpovídá koncentraci 0,075 % kyslíčnicku siřičitého. Odpadní plyny se vedou do chladicí věže, ve které proudí proti vodní sprše, přičemž jsou chlazeny na teplotu asi 60 °C. Takto chlazené plyny se vedou potom do absorpční věže, kde se kyslíčnick siřičitý zachycuje vodnou suspenzí hydroxidu vápenatého, přičemž vznikne směs siřičitanu vápenatého a dihydrátu síranu vápenatého v přibližném poměru 3 : 1. Vytvoří se směs krystalků síranu a siřičitanu vápenatého, která se oddělí na síť u dna absorpční věže a vysuší se.

Odpadní plyny se tak asi z 90 % hmot. zbaví kyslíčnicku siřičitého, načež se vypustí do atmosféry. Odtah plynů se urychluje použitím přídavného hořáku vytápěného palivem s velmi nízkým obsahem kyslíčnicku síry, nepřevyšujícím 0,1 % hmot. Celkem se v absorpční věži zachytí 192,6 kg kyslíčnicku siřičitého za hodinu, to jest 271 kg (počítáno na bezvodý) a 103 kg síranu vápenatého (počítáno na bezvodý), přičemž se spotřebuje cca 274 kg hydroxydu vápenatého. Směs síranu a siřičitanu se po vysušení převede do zásobníku pro přípravu sklářského kmene a použije se jako čerivo.

K vsázce kmene nebo k roztavené sklovině – podle technologie výroby – se čeridlo přidává ve formě směsi siřičitanu vápenatého a síranu vápenatého v množství odpovídajícím 0,67 % kyslíčnicku vápenatého. Při hrubé výrobě sklárny v množství cca 600 tun skloviny za 24 hodin se tedy za hodinu

přidává 126,4 kg kyslíčnicku vápenatého ve formě siřičitanu vápenatého a 42 kg kyslíčnicku vápenatého ve tvaru síranu vápenatého, což odpovídá všemu zachycenému kyslíčnicku siřičitému.

Pokusně se v laboratoři zjistí, že při uvedené koncentraci čeridla doba čerění činí přibližně 35 minut.

Příklad 2

Pracuje se na sklářské lince typu Float na plynulou výrobu 330 tun plochého skla za 24 hodin, vytápěné 3,5 tuny oleje za hodinu. Vsázka se vyrobí ze sklářského písku, živce, dolomitu, vápence 72,3 % hmot. kyslíčnicku křemičitého, 0,6 % hmot. kyslíčnicku hlinitého, 8,3 % hmot. kyslíčnicku vápenatého, 3,9 % hmot. kyslíčnicku hořečnatého, 14,3 % hmot. kyslíčnicku sodného a 0,6 % hmot. kyslíčnicku draselného. Při tavení se dosahuje maximální teploty skloviny 1490 °C. Jako čeriva se použije směs 0,5 % hmot. síranu vápenatého a 0,4 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, vše přepočteno na kyslíčnick vápenatý. Doba tavby a čerění vsázky při teplotě 1480 °C je cca 23 minut.

Příklad 3

Pracuje se za stejných podmínek, jako je uvedeno v příkladě 2, avšak s tou změnou, že jako čeriva se použije směs 1 % hmot. siřičitanu vápenatého a 0,6 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, to vše přepočteno na kyslíčnick vápenatý. Doba tavby a čerění této vsázky při teplotě 1480 °C činí 25 minut.

Příklad 4

Pracuje se se sklářskou linkou na kontinuální výrobu plochého skla na bázi soustavy Fourcaultovy, přičemž na dvou vanách se produkuje 200 tun plochého skla za 24 hodin. Vany jsou vytápěny olejem, jehož spotřeba činí 2,5 tuny za hodinu. Na obou agregátech se taví výchozí surovina sestávající ze sklářského písku, žnělce, dolomitu, vápence a sody při maximální teplotě 1500 °C, takže sklovina obsahuje 72 % hmot. kyslíčnicku křemičitého, 1,3 % hmot. kyslíčnicku hlinitého, 7,8 % hmot. kyslíčnicku vápenatého, 14,6 % hmot. kyslíčnicku sodného a 4,3 % hmot. kyslíčnicku hořečnatého. Jako čerící přísady se použije směs 0,2 % hmot. síranu vápenatého, 0,3 % hmot. siřičitanu vápenatého a 0,3 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, vše přepočteno na kyslíčnick vápenatý, 1480 °C činí asi 25 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití 0,01 až 5 % hmot., přepočteno na kyslíčnick vápenatý, ve sklovině látky, zvolené ze skupiny

206 301

zahrnující směs 10 až 95 % hmot. siřičitanu vápenatého a 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého, směs 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého a 10 až 95 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, směs 5 až 95 % hmot. siřičitanu vápenatého a 5 až

95 % hmot. kyselého siřičitanu vápenatého, a směs 5 až 90 % hmot. síranu vápenatého, 5 až 90 % hmot. siřičitanu vápenatého a 5 až 90 % hmot. kyselého siřičitanu, jako čeriva skloviny.