

170

คุณพหุศาสตร์และจุลพหุศาสตร์ของการหลอมส่วนผสมแก้ว



นางสาว นิ่ง สาม คำ

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538


ISBN 974-632-851-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

16347432

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF GLASS

BATCH MELTING



Miss Nang Sam Kham

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-851-4

Thesis Title Thermodynamics and Kinetics of Glass Batch Melting
By Miss Nang Sam Kham
Department Materials Science
Thesis Adviser Dr. Reinhard Conradt
Thesis Co-adviser Assoc. Prof. Supatra Jinawath



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

Santi Thoongsuwan

..... Dean of Graduate School
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D)

Thesis Committee

Udom Udomkitchdecha

..... Chairman
(Assoc. Prof. Werasak Udomkitchdecha, Ph.D.)

Reinhard Conradt

..... Thesis Adviser
(Reinhard Conradt, Ph.D.)

Supatra Jinawath

..... Thesis Co-adviser
(Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph.D.)

Charussri Lorprayoon

..... Member
(Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.)

P. Pimkhaokham

..... Member
(Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นาง สาม คำ : อุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ของการหลอมส่วนผสมแก้ว

(THERMODYNAMICS AND KINETICS OF GLASS BATCH MELTING)

อ.ที่ปรึกษา : คร.โรนัซาร์ค คอนราท อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.สุัทธา จินาวัดน์

125 หน้า. ISBN 974-632-851-4

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ การศึกษาถึงกลไกหลักในการหลอมเหลวส่วนผสมของแบทช์ (batch) แก้ว โดยวิธีวัดค่าความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิ, ทิศเพอเรนเซียลเทอร์มอลแอนาไลซิส(DTA), วัดค่าออกซิเจนแอคทีวิตี (oxygen activity) ที่ผิวรอยต่อระหว่างส่วนผสมกับแก้วหลอมและซอทสเทจเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (hot stage XRD)

วิธีตั้งไว้กล่าวมาข้างต้นนี้ ได้ถูกนำมาดัดแปลงจนสามารถใช้วัดค่าอุณหภูมิในการเกิดของเหลวเริ่มแรก (primary liquid phase) ในส่วนผสมของแบทช์ได้

ขอบเขตของการศึกษาครอบคลุมถึงระบบย่อยที่มีองค์ประกอบเดียว สองและสามองค์ประกอบ รวมถึงระบบแก้วทั้งแบทช์ โดยเน้นที่ขนาดของอนุภาค, อัตราการให้ความร้อน, สถานะรีดอกซ์ เศษแก้วและตัวเร่งการหลอม-เกลือโซเดียมคลอไรด์

ผลการทดลองพบว่า อนุภาคขนาดเล็กจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาโซลิดสเตท (solid state reaction) ก่อนหน้าการหลอม แต่ไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาในการหลอม อัตราให้ความร้อนที่สูงส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาการหลอมเหลวเริ่มแรกของคาร์บอเนต (primary carbonate melt) แทนการหลอมเริ่มแรกของซิลิเกต (primary silicate melt) เศษแก้วไม่ได้เป็นวัสดุเฉื่อย แต่เป็นตัวทำปฏิกิริยาเคมีในการหลอมของแบทช์แก้ว การเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ปริมาณ 0.3% ลดอุณหภูมิการหลอมเริ่มแรกได้ถึง 100 เคลวิน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา.....2538

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

C626064 : MAJOR CERAMICS TECHNOLOGY

KEY WORD: GLASS BATCH / PRIMARY MELT / OXYGEN PARTIAL PRESSURE

NANG SAM KHAM : THERMODYNAMICS AND KINETICS OF GLASS BATCH MELTING

THESIS ADVISOR : REINHARD CONRADT, Ph. D. , THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.

PROF. SUPATRA JINAWATH 125 pp ISBN 974-632-851-4

It is the objective of the presented work to investigate the key mechanisms involved in the melting of commercial glass batches. The experimental methods applied are local electrical resistivity and temperature measurement, differential thermal analysis, electrochemical determination of oxygen activities at the interface batch/melt, and hot-stage X-ray diffraction.

The method mentioned first is perfected in such a way that it can be used to reliably identify the temperature of primary liquid phase formation in the batch.

Mechanisms are studied on one-, two-, and three-component sub-systems as well as on complete batches. Emphasis is laid on the role of grain size, heating rate, redox state, cullet, and the melting accelerator NaCl.

Small grain sizes enhance the solid state reactions which occur prior to primary melt formation, but do not influence the latter event. High heating rates tend to shift the reaction path away from the formation of primary silicate towards primary carbonate melts. Cullet does not act as an inert material, but is involved chemically in batch melting. The presence of NaCl as little as 0.3% lower the temperature of primary melt formation by 100 K.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา..... เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต..... *Samkham*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Reinhard Conradt*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Supatra*

Acknowledgement

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to those who have helped me in many ways:

- * to my advisor Dr. Reinhard Conradt, who introduced me to the field of glass science and continuously gave valuable advice in a very frank and friendly attitude; this thesis could not have been accomplished without his guidance and encouragement,
- * to my co-advisor, Assoc. Prof. Supatra Jinawath for her comments and continued interest in my research work,
- * to all lecturers that gave me knowledge from different fields,
- * to Mr. R. Bartholome and family for their financial support,
- * to Mrs. Marianne Conradt for her love and encouragement,
- * to Mr. Pisit Geasee for challenging, guiding and helping in a very friendly way,
- * to Mr. Chatchavit Eiumonoh's help in using electronic devices,
- * to my parents, my uncle Leo, my sisters and my brother for their love and encouragement; I am grateful beyond expression.

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai)	IV
Abstract (English)	V
Acknowledgment	VI
List of Tables	IX
List of Figures	X
Chapter	
1 Introduction	
1.1 Motivation, objective, and scope.....	1
1.2 Literature survey.....	3
2 Theoretical part	
2.1 Thermodynamics of batch melting	6
2.2 Further generation of liquid phase	12
2.3 Effect of minor additions	15
2.4 Stabilized zirconia probes and oxygen activity measurement	18
3 Experimental part	
3.1 Description and scope	24
3.2 Preparation of equipment and tools	26
3.3 Sample preparation	31
3.4 Resistivity measurement	36
3.5 DTA measurement	37
3.6 Oxygen activity measurement	37
3.7 Hot-stage X-ray diffraction measurement	40
4 Results and Discussion	
4.1 Resistivity measurement at low heating rate.....	41

Chapter	Page
4.1.1 One component	41
4.1.2 Two components	47
4.1.3 Effect of cullet on batch melting	54
4.1.4 Three components	57
4.1.5 Multicomponent	60
4.2 Resistivity measurement at high heating rate	
4.2.1 Soda-lime-sand system	65
4.2.2 Soda-dolomite-sand system	66
4.3 DTA measurement at low heating rate	
4.3.1 Low heating rate test of one component	67
4.3.2 Low heating rate test of two and three components	69
4.4 DTA measurement at high heating rate	
4.4.1 High heating rate test of one component	71
4.4.2 High heating rate test of two and three components	72
4.5 Oxygen activity measurement	74
4.6 Hot-stage X-ray diffraction measurement	76
4.6.1 Soda-lime-sand system	76
4.6.2 Glass batch composition at R=-20	77
4.6.3 Glass batch composition at R=-20 with 1 wt. % NaCl	78
5 Conclusion	81
References	83
Appendices	86
Vita.....	113

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Redox factors R_j of redox active batch addition	23
3.1 Composition of clay crucible	31
3.2 Chemical composition of raw materials	32
3.3 Glass batch composition	32
3.4 Raw materials, ratios and heating rate for DTA measurement	
3.5 Different particle size of raw materials in mm	34
3.6 Raw materials, ratios and heating rate used in resistivity measurement	35



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Liquidus curves of the binary systems	7
2.2 Diffusion-temperature plot for KCl	11
2.3 Ternary phase diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	13
2.4 Electrical conductivities and thermal diffusivities	14
2.5 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ phase diagram	15
2.6 Rate of mass change against temperature for $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ mixture with and without addition of NaCl	17
3.1 Chart of experiments	25
3.2 Small study furnace	26
3.3 The sketch of probes	27
3.4 Construction of controller	28
3.5 External wiring of the controller	29
3.6 Power circuit of small study furnace	29
3.7 Clay crucible and reference tube	30
3.8 Sketch of yttria-stabilized zirconia sensors	38
3.9 Laboratory set-up for the oxygen activity measurement	39
4.1 High-T behavior of soda ash	42
4.2 Phase diagram of $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system	43
4.3 High-T behavior of sand	44
4.4 High-T behavior of sand (double test)	44
4.5 High-T behavior of limestone	45
4.6 High-T behavior of limestone with 5 wt. % NaCl	46
4.7 High-T behavior of dolomite	47
4.8 High-T behavior of soda-sand system	48

Figure	Page
4.9 Effect of particle size on CO ₂ release	49
4.10 Batch temperature of soda-sand system	50
4.11 High-T behavior of soda-lime system	51
4.12 Phase diagram of NaCl-Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ system	52
4.13 High-T behavior of soda-dolomite system	53
4.14 High-T behavior of cullet-soda system	54
4.15 Melting behavior of cullet-dolomite system	55
4.16 Melting behavior of cullet-lime system	56
4.17 Effect of particle size of cullet on melting behavior	57
4.18 Comparison of soda-lime-sand and soda-dolomite-sand system in industrial particle size distribution	58
4.19 Size effect of limestone on soda-lime-sand system	59
4.20 Size effect of dolomite on soda-dolomite-sand system	60
4.21 Effect of redox number on glass batch melting	61
4.22 Effect of NaCl additions on glass batch melting	62
4.23 Different amount of NaCl on glass batch melting	62
4.24 High T behavior of limestone with 5 %NaCl	63
4.25 High-T behavior of dolomite with 5 % NaCl	64
4.26 High-T behavior of sand with 5 %NaCl	64
4.27 High-T behavior of soda-sand with 5 % NaCl	65
4.28 High heating rate of soda-lime-sand system	63
4.29 High heating rate of soda-dolomite-sand system	64
4.30 DTA traces of batch raw materials	65
4.31 DTA traces of pairs of raw materials	67
4.32 DTA traces of high heating rate	69
4.33 DTA traces of pairs of high heating rate	71

Figure	Page
4.34 Development of the redox conditions test by zirconia probe.	72
4.35 Hot-stage XRD peaks of soda-lime-sand	74
4.36 Hot-stage XRD peaks of batch R=-20	76
4.37 Hot-stage XRD of batch with NaCl addition	77
4.38 Comparison of the phases which are identified for three series of batches by hot-stage XRD	80



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย