

无碱高铝硼硅酸盐玻璃澄清工艺研究

李青^{1,2}, 王世岚^{1,2*}, 周波^{1,2}, 王丽红^{1,2}

(1.东旭集团有限公司, 河北石家庄 050021;

2.平板显示玻璃技术和装备国家工程实验室, 河北石家庄 050035)

摘要:根据无碱高铝硼硅酸盐玻璃的黏度-温度曲线确定了澄清温度范围1 630~1 650℃,结合各澄清剂的澄清机理,选定满足该温度范围的SnO₂作为澄清剂,分析了SnO₂的热历史进程,选取了SnO₂最佳添加量;针对现有耐火材料无法长时间满足澄清温度,对澄清段材质进行了研究,选取了铂铑合金;针对铂铑合金的特点,并结合物理澄清理论,分别研究了气泡尺寸、玻璃液黏度对气泡上浮速度的影响,选择提升仓的最佳上倾角度为45~60°;澄清仓的长度为4~5 m等技术参数,为澄清段结构设计提供依据。

关键词:无碱高铝硼硅酸盐玻璃; SnO₂; 澄清; 铂铑合金

中图分类号: TQ171.1+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0155-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.09.036

Study on clarification process for alkali free high alumina borosilicate glass

LI Qing^{1,2}, WANG Shi-lan^{1,2*}, ZHOU Bo^{1,2}, WANG Li-hong^{1,2}

(1.Tungshu Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050021, China; 2.National Engineering

Laboratory of Flat Panel Display Glass Technology and Equipment, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: According to the viscosity temperature curve of alkali free high alumina borosilicate glass, the clarification temperature is confirmed in the range of 1 630–1 650°C. Combining with the clarification mechanism of clarifiers, SnO₂ is selected as the clarifier. The thermal history of SnO₂ is analyzed, and the optimum adding amount of SnO₂ is settled down. Because the existing refractory materials cannot meet the clarification temperature for long time, clarification materials are studied, and hence platinum rhodium alloy is selected. According to the characteristics of platinum rhodium alloy and combining with the theory of physical clarification, the effects of bubble size and viscosity of molten glass on the buoyancy velocity of bubble are studied. The technical parameters are selected to provide the basis for designing the structure of clarification section; the optimum angle of inclination of the lifting section is 45–60°; the length of the clarification section is 4–5 m.

Key words: alkali free high alumina borosilicate glass; SnO₂; clarification; platinum rhodium alloy

随着平板显示行业的飞速发展,对组成显示器各个关键材料的品质要求也越来越高,其中,对于作为基础材料的基板玻璃的品质要求更为严苛,其必须具有良好的表面质量,足够小的内部气泡和其他玻璃缺陷,成形后的基板玻璃条纹、气泡、结石、应力等在规定的范围内,不能影响玻璃的品质^[1]。而通常,基板玻璃由无碱高铝硼硅酸盐组成,以该组分基础形成的玻璃熔点高、表面张力大、高温黏度大,澄清、均化过程困难^[2]。在传统的窑炉结构中,无论是同时兼顾熔制、澄清、均化作用的单池炉^[3],亦或是按熔制、澄清作用严格分开的双池炉,都受到耐火材料耐火性、荷重软化温度、抗热震性等使用性能的

限制。传统的耐火材料已不能满足要求,因此必须重新进行材质的选取,这就使得玻璃的澄清均化阶段从窑炉中分离出来成为必然。

玻璃液的澄清过程通常由高温段和低温段2个阶段构成,首先为高温排泡段,即大气泡逸出阶段^[4],其次为低温吸收段,即小气泡吸收的阶段。在高温段,随着温度的增加,玻璃液黏度会大幅降低,气体在玻璃中的溶解度也随之下降,玻璃体中析出气泡增多,气泡之间彼此会发生融合增长,多个小气泡聚合成为大气泡,使得气泡尺寸变大,促使气泡排出玻璃液表面的时间大幅缩短^[5]。高温段结束后,进入第二阶段,随着玻璃液温度的下

收稿日期:2017-05-11;修回日期:2017-07-04

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFB0303705)

作者简介:李青(1965-),女,硕士,教授级高级工程师,主要从事机械设计方面的研究;王世岚(1986-),女,硕士,工程师,主要从事无机非金属材料方面的研究,通讯联系人,kejichengguobu@163.com。

降,气体在玻璃液中的溶解度变大,玻璃液中尺寸较小的气泡被玻璃液吸收^[6],最终形成高品位的基板玻璃。

1 无碱高铝硼硅酸盐玻璃黏度-温度曲线研究

使用 Orton 公司 GMF-1700 型号高温黏度计对无碱高铝硼硅酸盐玻璃进行黏度-温度测试,图 1 为黏温曲线趋势图。从图 1 中可以看出,无碱高铝硼硅酸盐玻璃熔融温度较高,因此澄清温度也较高,澄清阶段需要加热到 1 630℃ 及以上温度,以降低玻璃液黏度,促进熔融玻璃澄清均化,继续增加温度,玻璃液黏度下降趋势不明显,但功耗会大大增加,澄清段材质的寿命也会受很大影响。因此,选定澄清段的温度为 1 630~1 650℃。

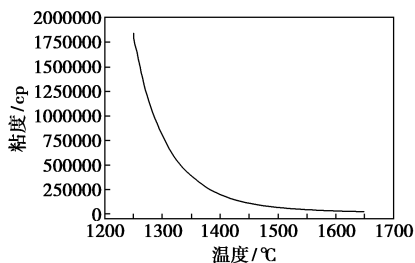


图 1 基板玻璃的黏温曲线趋势图

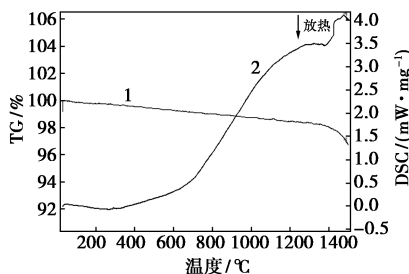
2 基板玻璃化学澄清剂的选择

基板玻璃生产过程中,通常为了缩短澄清时间,提高澄清效果,会在配合料中加入少量化学澄清剂^[7],化学澄清剂的作用是通过高温时自身气化或分解放出气体,促进排除玻璃中气泡以实现澄清的目的^[8],在无碱高铝硼硅酸盐玻璃中要求在 1 630~1 650℃ 温度范围可以放出气体或自身气化。常用的化学澄清剂主要有高价氧化物、过氧化物、盐类、卤化物、CeO₂^[9] 及它们之间相互组合的复合澄清剂^[10]等。

由于基板玻璃对碱含量要求苛刻,因为若组分中存在碱金属离子,其受热会发生扩散,扩散后的碱金属离子沉积到半导体材料中,使半导体薄膜劣化,缩短显示器的寿命^[11],因此在澄清剂选择上就有了诸多限制。另外,基板玻璃气泡的成分主要为 CO₂、N₂、H₂O,为了增大熔体与气泡中澄清气体分压,要求澄清剂析出的气体成分与气泡中所含气体不同,同时,结合基板玻璃要求的澄清温度范围最终确定可以析出氧的多价氧化物为适宜的化学澄清剂。

多价澄清剂中 As 澄清效果最好,Sb 次之,因不符合环保的要求这 2 种澄清剂逐渐被舍弃,Sn 以次之,锑澄清效果而逐渐成为基板玻璃的主流澄清剂。锡的氧化物主要有氧化亚锡(SnO)和氧化锡(SnO₂)^[12]。由于 SnO 在高温下显著挥发^[13],挥发后的氧化亚锡冷凝时易产生锡结石缺陷影响玻璃品质,此外,SnO 在高温下呈碱性,易与基板玻璃中主要组分酸性氧化物 SiO₂ 作用生成硅酸盐;而 SnO₂ 在高温下稳定,挥发性较 SnO 小很多,且高温下呈酸性,因此通常选用 SnO₂ 作为基板玻璃的化学澄清剂。

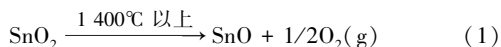
为了更好地研究 SnO₂ 的澄清机理,探讨了其热历史进程,使用耐驰公司 STA449-F3 型号的 DSC-TG 热分析仪对 SnO₂ 进行测试:称量 10~30 mg 无任何处理的 SnO₂ 粉末于氧化铝坩埚,同时与作为基准物质的氧化铝粉末进行平行测试,从室温开始,以 10℃/min 的速率升温至 1 500℃,停止采集,实验结束。图 2 为测试的 DSC-TG 结果曲线图。



1—TG;2—DSC

图 2 SnO₂ 粉末 DSC-TG 结果曲线图

从图 2 中可以看出,SnO₂ 在 1 400℃ 以上有明显的放热峰,且伴随着质量的急剧下降,该特征表明,在 1 400℃ 以上 SnO₂ 存在明显的分解反应,质量减小。使用该特征可用于高温玻璃的澄清,即 SnO₂ 在高温阶段分解释放氧气,氧气进入到玻璃液的气泡中,降低了气泡中气体的分压,使其继续吸收气体,最终气泡因体积增大而大幅提高上升速率^[14],缩短气泡上升至玻璃液面的时间,从而促进玻璃液的澄清。



作为澄清剂的 SnO₂ 添加量过低时,排泡澄清效果不佳,基板玻璃透光性差,甚至还会新产生许多气泡,添加量过高时,会导致基板玻璃失透,综合考虑 SnO₂ 的用量与玻璃品质的关系,确定 SnO₂ 的添加量为摩尔分数 0.1%~1.0%,通过上述化学方程式预计可释放出摩尔分数 0.05%~0.50% 的氧气以促

进基板玻璃中小气泡的长大及排除,达到澄清的目的。

3 基板玻璃澄清段的设计

熔融完全的玻璃液从窑炉进入到玻璃液的澄清阶段,即进一步改善为无泡玻璃液^[15]。无碱高铝硼硅酸盐玻璃熔融温度范围为1 630~1 650℃,在如此高的温度下,澄清均化槽中的耐火材料面临着极大的挑战,即使可短时间承受高温,但随着高温玻璃液长时间的冲刷其使用寿命也会大打折扣。因此需要寻求新的材质代替传统的澄清池对高温玻璃液进行澄清。

3.1 澄清段材质的选择

基板玻璃生产中澄清段材质必须具备以下几个特点:①不与玻璃液发生反应,不污染玻璃;②耐高温侵蚀,良好的抗高温蠕变性^[16];③对电阻和温度分布稳定不变;④高温下具有良好的抗氧化性;⑤良好的高温延展性;⑥优异的成形性和可焊接性。以铂为代表的贵金属大体满足上述要求,其以优异的性能被誉为“现代工业的维他命”^[17],广泛应用于化学、石油等各个领域^[18],但纯铂相当软,在高温下极易变形,而且纯铂在高温下晶粒易发生长大,大大降低高温强度和抗蠕变等性能,因此,纯铂制品不适合在高温条件下使用^[19]。但在铂中加入一定含量的铑形成铂铑合金会大大提高硬度、电阻率和抗拉强度^[20],改善高温蠕变性等性能^[21]。因此选定一定含量的铂铑合金作为澄清段的材质。

3.2 澄清段设计

基于氧化锡的澄清特点,并结合物理澄清理论、流体力学运动原理设计了一种基板玻璃澄清段结构。该结构主要包括以下几个部分:提升仓、澄清仓、冷却仓。

3.2.1 提升仓

在窑炉出口端、玻璃液滞留层上部设计提升仓,以此为过渡仓连接熔化段及澄清段,该仓的设计机理主要有以下2个方面具体原因:①将熔融完全的玻璃液温度提升至澄清所需温度,无碱高铝硼硅酸盐熔制温度为1 500℃左右,澄清段温度为1 630~1 650℃,提高玻璃液的温度会极大地降低玻璃液的黏度,有利于气泡的排除,即玻璃液的澄清过程,提升仓的设置可通过不同温度段的控制使得连接熔制和澄清两端的温度适中;②促进玻璃液中气泡上升,为澄清仓提供优异的玻璃液。

结合以上2个方面的具体原因,提升仓宜采用

有效的上倾式结构实现玻璃液中气泡的上升爬行和逸出^[22-23]。以360 kg/h流量,2.5 g/cm³密度,400 cm²管径截面积计算,玻璃液流速约为0.1 cm/s,表1为不同角度的上倾角结构对应的玻璃液及玻璃液中气泡垂直上升的分速度。

表1 不同上倾角对应气泡垂直上升的速度

倾角角度/(°)	角度对应正弦值	气泡垂直上升的分速度/(cm·s ⁻¹)
0	0	0
15	0.26	0.026
30	0.50	0.050
45	0.71	0.071
60	0.87	0.087
75	0.97	0.097
90	1.000	0.100

从表1可以看出,提升仓上倾角的角度越大,玻璃液中气泡垂直上升的分速度越大,越有利于气泡的排除。倾角由15°变化为60°时分速度显著增加,而60°变化为90°时分速度增速变缓。此外,考虑澄清仓液位与窑炉液位的关系,即提升仓要将玻璃液提升至相同的高度时,倾角越小,长度越长,并结合电阻和功率的计算公式:

$$R = \rho(L/S) \quad (2)$$

$$P = I^2 R \quad (3)$$

式中, R 为电阻, Ω ; ρ 为物质的电阻率, $\Omega \cdot m$; L 为长度, m ; S 为截面积, m^2 ; P 为功率, W ; I 为电流, A 。

由公式(2)可知,不同倾角的提升仓提升至相同的高度所需的长度不同,具有15°与75°倾角对应的长度比可达3.8:1,在铂铑合金提升仓横截面积相同的情况下,提升仓的电阻阻值和提升仓的长度呈正比,即15°与75°倾角提升仓电阻比也为3.8:1;由公式(3)可知,达到相同功率电阻越小,电流越大,具有15°与75°倾角提升仓达到相同的功率施加的电流比达1.95:1。综合考虑实际生产过程能耗等因素选定最佳的上倾角度为45°~60°。

3.2.2 澄清仓

澄清仓是排除玻璃液气泡的重要阶段,澄清效果直接影响后续基板玻璃的品质,结合斯托克斯定律,气泡上升速度与气泡半径的平方呈正比^[24],而与玻璃黏度呈反比。

以150 mm玻璃液面深度为例,分别得到黏度和气泡尺寸与气泡上浮速度的关系,见表2、表3。

表 2 气泡处于不同玻璃液黏度时上升 150 mm 液位深度所需时间(气泡直径 $d=0.10$ mm)

玻璃液温度/ ℃	玻璃黏度/ cp	气泡上浮速度/ ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)	气泡上浮 150 mm 所需的时间/h
1450	107174	1.78	8.42
1500	62036	3.07	4.88
1550	37651	5.06	2.96
1600	23820	8.01	1.87
1650	15630	12.2	1.23

表 3 不同尺寸气泡处于相同玻璃液黏度时上升 150 mm 液位深度所需时间($\eta=156.30\text{p}$)

气泡直径/ mm	气泡上浮速度/ ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)	气泡上浮 150 mm 所需的时间/h
0.01	0.122	122.95
0.02	0.488	30.73
0.05	3.050	4.92
0.08	7.808	1.92
0.10	12.200	1.23
0.15	27.450	0.55
0.20	48.800	0.31

从表 2、表 3 可以得出,无任何化学澄清剂的状态下,无碱高铝硼硅酸盐中尺寸为 0.01 mm 气泡上浮 150 mm 所需的时间约为 122.95 h;增加 SnO_2 作为基板玻璃的澄清剂使用时, SnO_2 高温放出氧气,氧气泡作为气籽与玻璃液中气泡结合,气泡尺寸增大,以尺寸增大到 0.1 mm 为例,气泡上浮相同高度所需时间约为 1.23 h。比较 2 组数据,可以得出使用化学澄清剂 SnO_2 后,澄清效率有了大幅提升。结合实际能耗方面,设计澄清仓的长度为 4~5 m,根据上述 0.1 cm/s 的流量计算,则有足够的时间可以排除尺寸 0.1 mm 以上的气泡。

结合物理澄清的特点,澄清仓的结构可不局限于圆形结构,为了增大玻璃液面气体的分压、玻璃熔体自由表面和脱气性,可以适当调整澄清仓截面形状,以圆形截面为例,在中轴下端可设置为半圆形、椭圆形、卵形、长方形、多边形,在中轴上端可设置为半圆形,长方形,倒梯形、多边形。在非圆形截面中,横截面长轴为水平方向,短轴为垂直方向,通常设置玻璃熔体液面深度为截面积的 $1/2 \sim 2/3$ 位置。

3.2.3 冷却仓

设计冷却仓的目的主要有以下 2 个原因:①冷

却低温吸泡,随着玻璃液温度降低,玻璃液黏度会增大,气体在玻璃中的溶解度也相应增加,尺寸较小的气泡会被玻璃液吸收而消失。②过渡仓,为下一工序提供冷却至所需合适温度且澄清效果完好的玻璃液,即将 1 650℃ 玻璃液冷却至 1 400℃ 左右,在该仓的设计过程中,考虑到防止二次气泡的产生,该仓玻璃液的液位应低于澄清仓,即该仓玻璃液一直为充满状态,为实现该状态,将仓开口设置于澄清仓末端中下部,结构设计为水平放置的圆柱形,防止水平状态下玻璃液中气泡的析出,同时为了增大气泡的分压使其破裂进入玻璃液中,可以将该仓设计为具有一定角度的下倾角结构。

4 结论

(1)通过对无碱高铝硼硅酸盐玻璃黏度-温度曲线的分析探讨,选取了最佳的澄清温度为 1 630~1 650℃。

(2)通过对基板玻璃澄清剂的研究探讨及机理分析,选取了最佳的澄清剂 SnO_2 及添加量摩尔分数 0.1%~1.0%;根据澄清段的作用与功能,对澄清段材质进行了研究,选取了铂铑合金材质。

(3)研究了气泡上升速度与能耗的关系,并根据 SnO_2 澄清剂的澄清机理,选择提升仓的上倾角度为 $45^\circ \sim 60^\circ$ 。

(4)基于斯托克斯定律,分析了气泡尺寸-气泡上浮速率、玻璃液黏度-气泡上浮速率之间的变化规律,选择澄清仓的长度为 4~5 m,可满足 0.1 mm 以上的大气泡全部排除,为澄清段结构设计提供了理论依据。

参考文献

- [1] 田英良,张磊,戴琳,等.TFT-LCD 基板玻璃化学组成的发展状况与展望[J].硅酸盐通报,2010,29(6):1348-1352.
- [2] 张军峰,王志安.基板玻璃澄清过程中一种氧气泡产生的机理及其控制方法[J].玻璃,2015,42(1):23-25.
- [3] 黄利光,任志威,吴加锋.负压澄清浮法玻璃熔窑设计探讨[J].玻璃,2013,40(6):13-15.
- [4] 鲁鹏.浮法玻璃熔窑火焰空间气氛对玻璃液澄清影响的研究[J].玻璃,2009,36(10):10-12.
- [5] 李兆廷,王保平,斯沿阳,等.铂金通道中玻璃液的处理方法:CN,201010130700.4[P].2012-07-04.
- [6] 沈锋颖,徐晓雯.燃煤气浮法线的玻璃缺陷与熔制制度[J].玻璃,2004,31(4):32-34.
- [7] 赵彦钊,殷海荣.玻璃工艺学[M].北京:化学工业出版社,2010:197-198.

添加选择性氧化催化剂,直接将尾气中的硫化氢氧化成单质硫。该工艺的主要问题在于,虽然经过专利商多年的研究和开发,但是选择性氧化催化剂的转化率提高程度有限,仍有约 1% 的硫化物混入到尾气中排放,使得尾气中的二氧化硫含量不能满足新标准的要求。

2 满足新标准的硫回收尾气处理技术介绍

随着新标准的发布,在硫磺回收尾气处理技术领域掀起了一场革命性风暴,为迎合新标准规范的“苛刻要求”,越来越多的专利专有技术供应商开始关注新型尾气处理技术的开发和应用,同时,一些早期因装置投资大、运行成本高、操作流程复杂却能够达标排放的工艺也技术也重现,促使尾气处理技术市场的竞争日趋白热化,为了确保硫磺回收装置尾气能够达标排放,同时考虑到未来环保要求将越来越严格,众多专利技术供应商纷纷按照尾气二氧化硫 100 mg/m^3 的指标要求,开发新工艺。目前国内能够满足新标准的硫回收尾气处理技术主要有以下几种。

(1) 加氢还原吸收+尾气焚烧+氢氧化钠吸收组合工艺技术

该组合工艺是在加氢还原吸收及尾气焚烧工艺后面增加氢氧化钠吸收工艺。氢氧化钠吸收法主要是利用烟气中的二氧化硫与氢氧化钠反应,生成亚硫酸钠,并将亚硫酸钠作为循环吸收浆液,吸收烟气中的二氧化硫。部分亚硫酸钠经氧化反应,生成硫酸钠后排出界区^[1-2]。该组合工艺已由山东三维石化工程股份有限公司申请专利。

该工艺的基本流程是:硫磺尾气和氢气在燃烧炉混合室与燃料气燃烧的高温烟气混合至 300°C 左右进入加氢还原反应器,在加氢催化剂的作用下,使尾气中的单质硫及硫化物 (SO_2 、 COS 、 CS_2 、 S_x) 几乎全部转化为硫化氢,该过程气经冷却后进入脱硫吸收塔脱除绝大多数的硫化氢及部分二氧化碳,吸收了硫化氢、二氧化碳的溶剂(富液)进入再生塔,再生塔顶的硫化氢气体返回至克劳斯装置作为原料,再生后的溶剂(贫液)返回吸收塔循环使用。自吸收塔顶排放的净化尾气进入尾气炉焚烧,将净化尾气中剩余的硫化氢和氧硫化碳全部转化为二氧化硫,烟气经换热器回收部分热量后进入氢氧化钠吸收塔进行急冷和吸收二氧化硫,吸收二氧化硫后的净化烟气经吸收塔塔顶排气筒排空^[3-4]。

加氢还原吸收工艺是利用 MDEA 吸收硫化氢,但是由于 MDEA 与硫化氢是络合反应,受反应平衡的限制,通过增加胺液的循环量和提高胺液的贫度,可以在一定程度上降低尾气二氧化硫的排放,但是增加的投资和能耗相当大,并且不能保证生产波动时尾气二氧化硫含量能够低于 400 mg/m^3 ,更是无法达到 100 mg/m^3 环保标准。而氢氧化钠吸收是酸碱中和反应,反应机理简单,速度快,而且比较彻底,通过将这 2 种工艺进行组合,既能够发挥 2 种工艺成熟可靠的优势,又能够满足环保标准的排放要求。

(2) 氨法脱硫工艺技术

氨法脱硫是以碱性强、活性高的液氨(或氨水)作吸收剂,吸收烟气中的二氧化硫,最终转化为硫酸铵化肥的湿法烟气脱硫工艺。目前国内外

(上接第 158 页)

[8] 杨剑,姜宏,赵会峰.超白浮法玻璃生产过程中气泡与液流的特征及其相互关系[J].玻璃与搪瓷,2015,43(2):10-16.

[9] 田英良,张港,孙诗兵.铝硅酸盐玻璃的澄清研究[J].武汉理工大学学报,2009,31(22):117-119.

[10] 王倩,应浩,韩高荣.高硼硅玻璃的复合澄清剂研究[J].玻璃,2006,33(1):6-10.

[11] 彭寿,张冲.平板玻璃在光电显示领域的应用及发展趋势[J].中国玻璃,2012,(2):3-8.

[12] 彭容秋.锡冶金[M].长沙:中南大学出版社,2005:4-6.

[13] 黄位森.锡[M].北京:冶金工业出版社,2000:8-10.

[14] 养尊先,岳爱文,敬承斌,等.芒硝及玻璃 REDOX 对玻璃液澄清效果的影响[J].硅酸盐通报,2001,20(6):43-46.

[15] 田英良,孙诗兵.新编玻璃工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2009:235-237.

[16] 吴喜龙,王欢,贺小塘,等.玻纤工业用铂铑合金漏板的提纯工

艺[J].贵金属,2013,34(2):46-50.

[17] 施苾寒.铂、钯材料 ICP 分析方法的研究[J].上海计量测试,2009,36(5):25-27.

[18] 朱若华,邹洪,贺闰娟.贵金属元素铂、铑、钯的分析进展[J].分析实验室,2004,23(2):82-92.

[19] 李小甫.铂材料的强化及其应用[J].有色金属,2004,56(3):21-25.

[20] 毛利权,韩吉庆,唐进,等.铂铑合金性能研究[J].铸造技术,2010,31(11):1439-1440.

[21] 高建枢.玻璃纤维工业与铂铑金属[J].玻璃纤维,2009,(5):34-40.

[22] 田英良,孙诗兵,梁新辉,等.TFT-LCD 基板玻璃熔窑与供料道设计原理与结构浅析[J].玻璃与搪瓷,2010,38(4):4-7.

[23] 黄利光,任志威,吴加锋.负压澄清浮法玻璃熔窑设计探讨[J].玻璃,2013,40(6):13-15.

[24] 杨凤翔.玻璃电熔技术[J].玻璃与搪瓷,1991,(3):37-44. ■