

BATCH PREPARATION.

La composizione del vetro prodotto nell'antichità non è molto diversa da quella del vetro prodotto adesso. C'era qualche limitazione dovuta alla purezza delle materie prime il cui reperimento era legato ai trattati commerciali e ai dazi d'importazione.

-Materie prime. Nella scelta delle materie prime le linee bisogna considerare che queste devono:

- Avere composizione costante nel tempo
- Avere dimensione, forma e densità costanti nel tempo
- Contenere meno impurezze possibile (soprattutto Fe e Cr)

Le materie prime impiegate sono:

- Sabbia. Costituita di solito da quarzo (SiO_2) è l'agente vetrificante. La sabbia è molto abbondante sulla terra. Le sue caratteristiche principali sono la purezza (SiO_2 tra il 99 e il 99,5%) e la distribuzione dimensionale (bisogna scartare le frazioni più fini perché contengono impurezze e quelle più grosse perché potrebbero dare problemi durante la fusione).
- Soda. E' l'agente fondente e costituisce la maggiore voce di costo delle materie prime. Di solito è usato il bicarbonato di sodio (Na_2CO_3) prodotto artificialmente con il processo Solvay. In alternativa come agenti fondenti possono essere utilizzati anche la potassa e il bicarbonato di litio.
- Dolomite. E' l'agente stabilizzante. Costituita da carbonato di calcio e magnesio è una materia prima facilmente reperibile ed economica.
- Solfati. Sono gli agenti affinati. In alternativa si possono usare anche l'ossido di arsenico e di antimonio nonché la loppa di altoforno.
- Rottame. Si divide in interno (se è costituito dagli scarti di produzione dell'impianto stesso) o esterno (se è costituito da vetro riciclato appositamente acquistato). Numerosi sono i benefici apportati dall'impiego del rottame: per quanto riguarda il processo si ha un minore consumo di materie prime e di carburante e per quanto riguarda l'ambiente si ha una minore degradazione del suolo (in una discarica infatti il vetro impiegherebbe diverse migliaia di anni prima di degradarsi e negli inceneritori municipali le temperature raggiunte non consentono al vetro di fondere).
- Altre sostanze. Possono essere aggiunte materie prime che forniscono allumina e alcali (p. es. allumina idrata e loppa d'altoforno), agenti coloranti, decoloranti e opacizzanti (fluorite). Particolare attenzione va posta alla presenza di impurezze, soprattutto alla cromite del ferro e ai minerali alluminosi che non riuscirebbero a fondersi (andalusite e sillimanite).

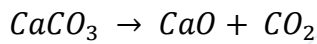
Tipicamente il batch è costituito dal 40 ÷ 60 % di materia prima fine e dal 40 ÷ 60 % di materia prima grossolana. La frazione più grossa è costituita di solito dal rottame di vetro e consente ai gas sviluppati durante la fusione di essere eliminati più rapidamente. La frazione più fine invece consente di ottenere la fase liquida più facilmente e a temperature più basse.

-Preparazione del batch. Una volta che è stata scelta la composizione del vetro da produrre bisogna fare i calcoli per capire quante e quali materie prime devono essere introdotte. Di solito la composizione di un vetro è data sotto forma di percentuali ponderali (o molari) di ossidi. Il problema è che le materie prime disponibili non sono tutte ossidi. E' pertanto necessario definire due fattori:

- Fattore di rendimento. Mi dice quanto ossido si ottiene da una certa quantità di materia prima. Esiste sia il fattore di rendimento teorico che quello sperimentale. I valori di quest'ultimo sono disponibili in letteratura.
- Fattore d'impiego. Mi dice quanta materia prima deve essere impiegata per ottenere una certa quantità di ossido.

Vale la relazione $F_{impiego} = \frac{1}{F_{rendimento}}$.

Esempio: Carbonato di calcio



$$PM_{CaCO_3} = 100,09 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,08 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CO_2} = 44,01 \frac{g}{mol}$$

Fattore di rendimento (quanto CaO da $CaCO_3$): $F_{rendimento,CaO} = \frac{PM_{CaO}}{PM_{CaCO_3}} = \frac{56,08}{100,09} = 0,56$

Fattore d'impiego (quanto $CaCO_3$ per ottenere CaO): $F_{impiego} = \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CaO}} = \frac{100,09}{56,08} = 1,785$

Riassumendo quindi i passaggi da seguire sono tre:

1. Scelta della composizione (teorica) del vetro in termini di percentuale ponderale di ossidi presenti.
2. Calcolo del batch dalla composizione teorica del vetro.
3. Formulazione di diversi batch per la stessa composizione del vetro.

Una volta terminati questi calcoli bisogna procedere con la preparazione del batch. Le operazioni da eseguire sono molte:

1. Raccolta, trasporto e stoccaggio delle materie prime.
2. Pesa delle materie prime che costituiranno il batch.
3. Miscelazione nelle giuste quantità. Di solito le materie prime sono umidificate con un 3 ÷ 4 % di acqua per assicurare una migliore omogeneizzazione ed evitare effetti segregativi o di polverizzazione.
4. Eventuale consolidamento o pre-trattamento delle materie prime. Può essere fatta una compattazione (bricchettatura, pellettizzazione, granulazione, estrusione) e una pre-sinterizzazione. I vantaggi ottenuti sono molti: minore segregazione all'atto dell'inserimento nel forno, meno polvere generata e aumento della vita dei refrattari, ridotta segregazione durante la fusione, maggiore stabilità delle materie prime consolidate che possono essere stoccate per un periodo più lungo, possibilità di usare materie prime più fini con conseguente diminuzione dei costi (sia perché costano meno, sia perché fondono prima), etc...
5. Trasporto della miscela, introduzione nel forno e fusione.

Fusione del batch. Una volta che la miscela è nel forno, questa va incontro a numerose trasformazioni:

- Eliminazione dell'umidità
- Reazioni di decomposizione dei costituenti della miscela
- Reazioni tra i costituenti della miscela
- Formazione di fase liquida perché alcuni componenti della miscela fondono
- Evaporazione di elementi volatili dalla superficie (p. es. Na_2O , K_2O , B_2O_3 , PbO e F_2)
- Dissoluzione di gas dell'atmosfera nel vetro fuso

- Eliminazione di gas contenuti nel bagno
- Reazioni tra il vetro fuso e i refrattari

Come si vede le trasformazioni che avvengono sono molte. Bisogna sottolineare che la formazione di fase liquida (dovuta alla fusione degli eutettici e del rottame di vetro) consente alle reazioni di avvenire più velocemente e alla silice di solubilizzarsi a temperature intorno ai $1100 \div 1200$ °C. In questo modo si può ottenere una miscela completamente liquida a temperature basse e ben inferiori a quelle di fusione della silice (1710 °C).

Come tante sono le trasformazioni che avvengono nel forno, tanti sono anche i parametri da tenere sotto controllo:

- Il trasferimento di calore influenza la temperatura dalla quale poi dipendono la viscosità, l'energia superficiale, la velocità delle reazioni chimiche e la formazione di gas.
- L'agitazione del bagno che può essere dovuta ai moti convettivi e all'agitazione meccanica.
- Il tempo di permanenza del fuso nel forno.
- L'esposizione all'atmosfera e ai refrattari.

Data la complessità dei fenomeni per valutare flussi e temperature nelle varie zone del forno bisogna ricorrere a simulazioni numeriche.

L'obiettivo del processo di fusione è ottenere un sistema completamente liquido alla temperatura più bassa possibile e nel minore tempo possibile. Il tempo necessario ad avere un sistema completamente fuso si chiama batch free time e dipende dal contenuto di silice, da quello dei fondenti, dalla dimensione delle particelle e dalla quantità di rottame. In generale più breve è il batch free time maggiore sarà la velocità di produzione e minori saranno il consumo di energia e il rilascio di CO₂ nell'atmosfera. Tuttavia il fuso ottenuto subito dopo la fusione non è adatto per produrre un oggetto perché:

- Non è omogeneo nella composizione
- Non è omogeneo nella temperatura
- Presenta bolle di gas

Sono pertanto necessari, oltre alla fusione, altri due trattamenti:

1. Omogeneizzazione. Per rendere più omogenee la composizione e la temperatura bisogna aumentare l'agitazione. Ciò è possibile insufflando gas, riscaldando in diverse zone del forno in modo da aumentare i moti convettivi e utilizzando degli agitatori in metallo o in ceramica.
2. Affinaggio. Il processo di affinaggio consiste nella rimozione delle bolle di gas (soprattutto CO₂) che sono presenti nel fuso. Queste si sono formate a causa delle reazioni di combustione e di decomposizione delle materie prime oppure derivano dai gas che erano presenti sulla superficie delle particelle. Per eliminare le bolle queste devono risalire fino all'interfaccia fuso - atmosfera. La velocità di risalita delle bolle è proporzionale al quadrato del loro raggio e inversamente proporzionale alla viscosità del fuso. Se si aumenta la temperatura, la viscosità diminuisce e le bolle risalgono più rapidamente. L'introduzione di composti che decompongono ad alta temperatura (quando cioè tutte le altre reazioni nel batch sono concluse) porta alla formazione di gas che creano bolle più larghe. Queste si mangiano quelle più piccole e, avendo un raggio grande, risalgono anche molto più rapidamente. Tali sostanze (dette fining agents) sono nitrati (di sodio e potassio), solfati, ossidi di AS e Sb, etc... Tutto ciò se le bolle presenti sono comunque non troppo piccole. Se, infatti, le bolle sono troppo piccole, queste non riescono a risalire perché la loro velocità di ascesa è cento volte più piccola di quella delle

correnti presenti. In questo caso l'unica possibilità è dissolvere queste bolle nel vetro utilizzando per esempio l'ossido di arsenico (As_2O_3).

L'ultimo trattamento che può essere fatto è la rimozione meccanica dello strato superficiale del fuso che potrebbe avere perso le specie più volatili come ossidi dei metalli alcalini, ossido di boro, ossido di piombo.