

KVANTITATIVNÍ VYHODNOCENÍ Vlivu CHEMICKÉHO SLOŽENÍ NA PRŮBĚH TAVÍCÍHO PROCESU OBALOVÝCH A PLOCHÝCH SKEL

LADISLAV ŠAŠEK, HANA MEISSNEROVÁ, JULIE KOVANDOVÁ

*Vysoká škola chemicko-technologická, katedra technologie silikátů, 166 28 Praha 6
Suchbátarova 5*

Došlo 25. 2. 1977

Z kinetiky rozpouštění zrn sklářského písku v postupně se tvořící sklovině byly stanoveny regresní koeficienty z rovnice, která vyjadřuje vztah mezi celkovou dobou tavení a obsahem jednotlivých kyslíčnicků obsažených v obalových a plochých sklech. Hodnoty faktorů $\Delta\tau$ [min] a $\Delta\tau$ [%], které udávají zkrácení celkové doby tavení při záměně 1 hmot. % SiO_2 za daný kyslíčnick, lze využít při technologii tavení k rychlé orientaci možného zákroku při změně chemického složení skla.

ÚVOD

Při technologii tavení skla probíhá v tavicích agregátech celá řada nejrozličnějších chemických a fyzikálně chemických reakcí, z nichž nejpomalejší, a tudíž řídicí reakcí je rozpouštění zbytků zrn sklářského písku ve sklovině s proměnnou koncentrací kyslíčnicku křemičitého. Cílem předložené práce proto bylo kvantitativně vyhodnotit vliv chemického složení skla na tento nejpomaleji probíhající proces, který převážně ovlivňuje celkovou dobu tavení skla. Ke kvantitativnímu určení uvedeného vlivu byla použita metoda plánovaných experimentů [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], zvláště s ohledem na použití krácených faktorových experimentů. K tomuto účelu byla stanovena rychlost rozpouštění zrn sklářského písku v osmi základních sklovinách, jejichž složení vyplynulo z rozpisu pro krácený faktorový experiment pro šest nezávisle proměnných složek, a ve čtyřech ověřovacích sklovinách při teplotách 1300 a 1400 °C. Pro určení celkové doby tavení bylo nutno zjistit i průběh závislosti teploty liquidus, ve shora uvedených sklovinách, na obsahu SiO_2 při zachování vzájemných poměrů mezi ostatními složkami.

TEORETICKÁ ČÁST

Vzhledem k tomu, že teploty tavení v průmyslových kontinuálních tavicích pecích jsou vždy mnohem vyšší než body tání vzniklých meziproduktů, můžeme si tavicí proces představit jako rozpouštění kyslíčnicku křemičitého v alkalických taveninách, ve kterých postupně vzrůstá obsah SiO_2 . Při těchto vysokých tavicích teplotách můžeme předpokládat, že jednotlivé složky reagující soustavy se nacházejí v různých fázích a že rychlost průběhu izotermních, heterogenních reakcí lze vyjádřit kinetickými rovnicemi I. řádu. Dále se dá předpokládat platnost prvního Fickova zákona a Arrheniova vztahu. Do jaké míry jsou tyto předpoklady pro danou soustavu oprávněny, bude ověřeno ve vlastní experimentální práci.

Heterogenními reakcemi nazýváme obecně takové reakce, při kterých reagující složky soustavy jsou v různých fázích a k reakci dochází na fázovém rozhraní. Vzhledem k charakteru heterogenních reakcí nabývá zvláštní důle-

žitosti především přenos látky z taveniny na tuhý povrch, reakce na rozhraní fází a přenos produktu této reakce do taveniny. Výsledná rychlost následných heterogenních reakcí je určena rychlostí nejpomalejšího děje. Tento děj se pak stává dějem řídicím. Naším cílem bude tedy stanovit, který děj ve sledované soustavě je dějem řídicím, ovlivňujícím nejvíce průběh tavicího procesu. Kinetické rovnice pro rozpouštění pevných látek v taveninách jsou odvozeny v dřívější práci [8].

Z obecného vztahu pro rychlost rozpouštění pevné látky v tavenině vyplývá, že děj bude probíhat konstantní rychlostí pouze v tom případě, když nebude měnit koncentrační gradient, plocha rozhraní fází, tloušťka difúzní vrstvy a difúzní koeficient. Při tavení sklářského kmene se však mění jak velikost povrchu pevné látky rozpouštěné v tavenině, tak i koncentrační gradient v závislosti na době tavení. Vzhledem k tomu, že produkt reakce se v tavenině rozpouští, lze předpokládat, kromě počátečního krátkého stadia, konstantní tloušťku difúzní vrstvy a konstantní hodnotu difúzního koeficientu. Abychom mohli určit výslednou konstantu rozpouštěcího procesu, je třeba vyjádřit změnu koncentračního gradientu a změnu plochy rozhraní fází jako funkce nezreagovaného množství rozpouštěné pevné látky. Základní diferenciální tvar [8] pak přejde na vztah (1)

$$-\frac{dm}{dt} = -\frac{k_v}{V} \frac{S_0}{m_0^{2/3}} (m_s - m_0 + m) \cdot m^{2/3}, \quad (1)$$

$$\text{kde } k_v = \frac{k \frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}} \text{ je výsledná rychlostní konstanta rozpouštěcího procesu,}$$

k — rychlostní konstanta pro chemickou reakci na rozhraní fází,
 $\frac{D}{\delta}$ — rychlostní konstanta pro difúzní pochod,

V — objem taveniny, ve kterém rozpouštění probíhá,
 S_0 — počáteční povrch rozpouštěné pevné látky v čase $t = 0$,
 m_0 — počáteční množství rozpouštěné pevné látky v čase $t = 0$,
 m — množství nezreagované pevné látky v čase t ,
 m_s — množství rozpouštěné pevné látky potřebné k nasycení taveniny touto látkou.

$$\text{Položíme-li } \frac{k_v}{V} \frac{S_0}{m_0^{2/3}} = b; \quad m_s - m_0 = a \quad (2)$$

a provedeme-li integraci od m_0 při $t = 0$ do m v čase t , dojdeme k integrovanému tvaru rychlostní rovnice pro rozpouštění pevné látky v tavenině za proměnného koncentračního gradientu a velikosti povrchu rozpouštěné pevné látky

$$bt = \left[\frac{1,1515}{a^{2/3}} \log \frac{\left(\frac{m_0}{a}\right)^{2/3} + 2\left(\frac{m_0}{a}\right)^{1/3} + 1}{\left(\frac{m_0}{a}\right)^{2/3} - \left(\frac{m_0}{a}\right)^{1/3} + 1} + \frac{\sqrt{3}}{a^{2/3}} \arctg \frac{2\left(\frac{m_0}{a}\right)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} \right] -$$

$$- \left[\frac{1,1515}{a^{2/3}} \log \frac{\left(\frac{1}{a}\right)^{2/3} + 2 \left(\frac{m}{a}\right)^{1/3} + 1}{\left(\frac{m}{a}\right)^{2/3} \left(\frac{m}{a}\right)^{1/3} + 1} + \frac{\sqrt{3}}{a^{2/3}} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(\frac{m}{a}\right)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} \right] \quad (3)$$

Položíme-li výraz v hranaté závorce pro $m = m_0$ roven konstantě A_0 a funkci $f(m)$ v druhé závorce symbolu A , je možno uvedenou rychlostní rovnici napsat obecně ve tvaru

$$f(m) = A = A_0 - bt, \quad (4)$$

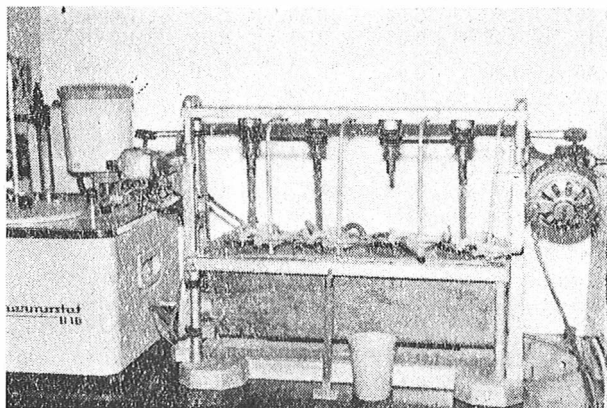
který je obecnou rovnicí přímky, z jejíž směrnice b lze vypočítat výslednou konstantu k_v probíhajícího děje. Vynesením funkce $\log k_v$ proti $1/T$ lze stanovit zdánlivou aktivační energii rozpouštěcího procesu, z jejíž hodnoty lze dále určit, je-li děj řízen difúzí nebo chemickou reakcí na rozhraní fází.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Popis použité metodiky a zařízení

Hmotnostní množství kysličníku křemičitého, které při dané teplotě a době tavení zůstalo ve sklovině nezreagováno, bylo stanoveno metodou chemickou, založenou na selektivním rozpouštění skloviny kyselinou fluorokřemičitou [9].

Selektivní rozpouštění v kyselině fluorokřemičité bylo prováděno při konstantní teplotě v kelímcích z polyetylenu. Požadovaná teplota byla udržována termostatem. Celkový pohled na přístroj je vidět z obr. 1.



Obr. 1. Celkový pohled na přístroj pro stanovení nezreagovaného křemičitého písku ve sklovině.

Popis stanovení nezreagovaného křemičitého písku
ve sklovině

Vzorek tavený na požadovanou teplotu a definovanou časovou prodlevu se kvantitativně vyjme z PtRh kelímku a rozdrtí na velikost pod 0,1 mm. Po dokonalém zhomogenizování se naváží 2 g vzorku a podrobí se selektivnímu rozpouštění v kyselině fluorokřemičité při teplotě 45 °C za stálého míchání po dobu 5 h (hodnota závislá na druhu použité kyseliny fluorokřemičité a na chemickém složení skloviny). Poté se vzorek kvantitativně převede na filtr a promývá horkou destilovanou vodou. Po odkapání se filtr vloží do předem zváženého porcelánového kelímku a spálí. Množství nezreagovaného křemičitého písku je pak dáno hmotnostním zbytkem, který se upraví o příslušnou korekci vyplývající z kalibrace. Naměřené hodnoty lze dále použít k vyhodnocení kinetiky rozpouštění křemičitého písku ve sklovině.

Tabulka I
Kyslíčnickové složení měřených skel

Označení skla	kyslíčniky							Pozn.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg●	Na ₂ O	K ₂ O	
1	76,00	0,50	0,50	7,00	2,50	13,00	0,50	předpokl.
	76,76	0,57	0,50	7,04	1,95	12,70	0,50	analýza
2	71,00	3,00	0,50	7,00	2,50	16,00	—	předpokl.
	71,21	2,81	0,52	7,04	2,63	15,79	0,01	analýza
3	71,45	0,50	0,05	7,00	4,50	16,00	0,50	předpokl.
	71,74	0,61	0,06	7,08	4,26	15,77	0,47	analýza
4	72,45	3,00	0,05	7,00	4,50	13,00	—	předpokl.
	73,10	2,83	0,07	6,95	4,10	12,95	—	analýza
5	75,45	0,50	0,05	0,50	2,50	13,00	—	předpokl.
	75,12	0,16	0,07	8,77	2,39	13,03	0,01	analýza
6	69,45	3,00	0,05	8,50	2,50	16,00	0,50	předpokl.
	69,68	2,93	0,07	8,74	2,42	15,97	0,47	analýza
7	70,00	0,50	0,50	8,50	4,50	16,00	—	předpokl.
	70,66	0,61	0,54	8,84	4,04	15,65	0,01	analýza
8	70,00	3,00	0,50	8,50	4,50	13,00	0,50	předpokl.
	70,80	2,82	0,53	8,41	4,00	12,95	0,49	analýza
Ověřovací skla:								
Středové	71,98	1,75	0,275	7,75	3,50	14,50	0,25	předpokl.
	71,98	1,80	0,32	7,73	3,27	14,72	0,25	analýza
Provozní 1	72,90	1,31	0,11	8,38	3,80	13,04	0,46	předpokl.
	73,06	1,39	0,14	8,40	3,40	13,14	0,48	analýza
Provozní 2	72,46	0,76	0,05	7,00	4,28	15,45	—	předpokl.
	72,65	0,78	0,075	7,09	3,93	15,48	—	analýza
Provozní 3	71,26	0,50	0,059	8,19	3,95	16,00	—	předpokl.
	71,33	0,68	0,08	8,26	3,59	16,05	0,01	analýza

Příprava vzorků

Sklo požadovaného chemického složení bylo taveno při konstantních teplotách 1300 a 1400 °C po dobu 10—65 minut. Tavení se provádělo v kelímcích z PtRh slitiny v silitové peci s automatickou regulací teploty. Po utavení byly vzorky prudce ochlazeny na teplotu místnosti studenou vodou. Sklo se zbytky neprotaveného sklářského písku bylo kvantitativně vyjmuto z kelímku, rozdrceno na velikost zrn pod 0,1 mm a dokonale zhomogenizováno. V takto připravených vzorcích bylo potom stanoveno hmotnostní množství nezreagovaného kyslíčnicku křemičitého metodou selektivního rozpouštění v kyselině fluorokřemičité.

Určení vlivu chemického složení na rychlost rozpouštění SiO_2 v postupně se tvořící sklovině bylo prováděno metodou plánovaných faktorových pokusů, jak je uvedeno v teoretické části. Chemické složení pokusných skel 1—8, která sloužila k určení regresních koeficientů a skel ověřovacích, je uvedeno v tab. I. Suroviny byly použity v jakosti p.a., sklářský písek byl z lokality Střeleč, o velikosti zrn 0,6—0,7 mm. Použití polydisperzního písku nebylo vhodné pro další zpracování naměřených hodnot. Použití větších zrn sklářského písku bylo výhodnější i z hlediska přesnosti stanovení nezreagovaných zbytků SiO_2 , zvláště při vyšších tavicích teplotách, při kterých jde o určování již poměrně malých zbytků SiO_2 .

Naměřené hodnoty a jejich vyhodnocení

Naměřené hodnoty nezreagovaného kyslíčnicku křemičitého jsou uvedeny v tabulce II a III. Nezreagované hmotnostní množství kyslíčnicku křemičitého m bylo dosazeno do vztahu (3) a určena hodnota funkce $f(m)$. Její hodnoty pro teplotu 1300 a 1400 °C v závislosti na době tavení jsou uvedeny v tab. IV a V. Hodnoty m_s , potřebné k vyhodnocení vztahu (3) pro teploty 1300 a 1400 °C byly odečteny z grafických závislostí teploty liquidus na obsahu SiO_2 v jednotlivých měřených sklovinách a jsou uvedeny v tab. VI. Teplota liquidus byla stanovena gradientovou metodou na platinovém můstku.

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Při tavení skla probíhá celá řada chemických reakcí, z nichž rozpouštění zrn sklářského písku, která zůstala ve vzniklé sklovině nezreagována, je děj nejpomalejší, a proto nejvíce ovlivňuje celkovou dobu tavení [8]. Ze sledování vlivu zrnitosti písku na průběh tavicího procesu v alkalicko-křemičitých sklech vyplynulo, že celkovou dobu tavení ovlivňuje největší frakce písku, bez ohledu na její procentuální zastoupení [11], [12]. Z tohoto důvodu byla k vyhodnocení vlivu chemického složení skla na celkovou dobu tavení použita frakce písku 0,6—0,7 mm, která by měla být mezní hodnotou sklářského písku s upravovanou zrnitostí. Použití úzké frakce písku bylo dále výhodné i z hlediska dalšího vyhodnocení naměřených dat kinetickou rovnicí (3), která je popsána v úvodní části.

Naměřené hodnoty m (množství nezreagovaného SiO_2 (g) při teplotách 1300 a 1400 °C) byly dosazeny do kinetické rovnice spolu s hodnotou m_s (množství SiO_2 (g) obsažené ve sklovině, která má teplotu liquidus shodnou s teplotou tavení — 1300 a 1400 °C). Tato veličina byla experimentálně stanovena řadou

Tabulka II

Zbytek nezreagovaného křemičitého písku (g) v 10 g skla při teplotě 1 300 °C

Označení skla	Doba tavyby v minutách					
	15	25	35	45	55	65
1	1,534	1,129	0,927	0,777	0,689	0,601
2	1,176	0,777	0,544	0,440	0,352	0,332
3	1,155	0,839	0,674	0,549	0,446	0,389
4	1,648	1,161	0,938	0,803	0,699	0,622
5	1,554	1,155	0,933	0,788	0,694	0,627
6	0,984	0,642	0,487	0,389	0,326	0,275
7	1,181	0,699	0,544	0,466	0,414	0,378
8	1,741	1,150	0,829	0,668	0,575	0,528
Ověřovací skla:						
Středové 1	1,290	0,958	0,767	0,637	0,554	0,492
Středové 2	1,354	1,006	0,816	0,670	0,554	0,456
Středové 3	1,290	0,953	0,756	0,622	0,528	0,463
Středové 4	1,448	1,044	0,830	0,674	0,560	0,446
Provozní 1	1,476	1,197	0,990	0,829	0,684	0,570
Provozní 2	1,249	0,892	0,730	0,601	0,497	0,414
Provozní 3	1,098	0,844	0,596	0,518	0,425	0,357

měření teploty liquidus sklovin s rostoucím obsahem SiO_2 při zachování konstantního vzájemného poměru ostatních složek skla.

Z vyhodnocení kinetické rovnice (3) vyplynulo, že předpokládaný lineární průběh je splněn až do 15–20 minut tavení vzorku. Do této doby nejsou splněny předpoklady, za kterých byl vztah (3) odvozen, neboť v počátečním intervalu tavení skla vznikají a postupně narůstají difúzní vrstvy kolem rozpouštěných křemičitých zrn. Tento nárůst difúzních vrstev se po tomto časovém období ustaluje na určité hodnotě a tloušťka difúzních vrstev se již dále nemění [13].

Vzhledem k tomu, že vztah (3) nevykazuje v celém časovém intervalu lineární charakter, nebylo možno přímo z tohoto vztahu stanovit celkovou dobu tavení skla. Celková doba tavení byla určena lineární extrapolací funkce $f(m)$ tak, že hodnoty funkce $f(m)$ nad 15–20 minut byly proloženy metodou nejmenších čtverců přímkou obecného tvaru

$$f(m) = a + b\tau. \quad (5)$$

Konstanty a a b byly vyčísleny z experimentálních dat a celková doba tavení τ byla po dosazení $f(m)$ pro $m = 0$ vypočtena. Hodnoty konstant a a b jsou uvedeny v tab. VII. Vypočtené hodnoty celkové doby tavení pro faktorová skla

Tabulka III

Zbytek nezreagovaného křemičitého písku (g) v 10 g skla při teplotě 1400 °C

Označení skla	Doba tavby v minutách					
	10	20	30	40	50	60
1	0,7450	0,5315	0,3980	0,3210	0,2690	0,2015
2	0,5345	0,3165	0,3030	0,1070	0,1015	0,0515
3	0,5680	0,3980	0,3025	0,2095	0,0985	0,0615
4	0,7390	0,4970	0,3145	0,2530	0,1595	0,1125
5	0,8085	0,5900	0,4690	0,4115	0,3580	0,2520
6	0,4395	0,2160	0,1465	0,1000	0,0845	0,0520
7	0,5200	0,3180	0,2420	0,1660	0,1325	0,0890
8	0,6340	0,4315	0,2865	0,1585	0,1430	0,1205
Ověřovací skla:						
Středové	0,7620	0,4795	0,3220	0,2370	0,1825	0,1205
Provozní 1	0,8650	0,5725	0,4100	0,3505	0,2345	0,1465
Provozní 2	0,5550	0,3745	0,2810	0,1915	0,1605	0,1450
Provozní 3	0,6620	0,4490	0,2810	0,1860	0,1500	0,1150

1—8 a skla ověřovací jsou uvedeny v tab. VIII. Při teplotě 1300 °C byla stanovena chyba v určení celkové doby tavení na středovém skle, ve kterém se všechny složky skla nacházely na střední hodnotě uvažovaného rozpětí.

Z hodnot celkové doby tavení faktorových skel 1—8 byly stanoveny hodnoty regresních koeficientů lineárního rozvoje pro výpočet celkové doby tavení τ z chemického složení skla (6)

$$\tau = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6, \quad (6)$$

kde $b_0, b_1, \dots, b_6$ jsou příslušné regresní koeficienty,

$x_1, x_2, \dots, x_6$ — hodnoty jednotlivých složek skla v transformovaných souřadnicích.

Hodnoty transformovaných souřadnic $x_1, \dots, x_6$ lze vypočíst ze vztahu (7)

$$x_j = \frac{X_j - \bar{X}_j}{h_j}, \quad (7)$$

kde X_j je hodnota jednotlivé složky skla ve hmot. %, $\bar{X}_j$ — střední hodnota uvažovaného rozpětí obsahu j -té složky skla,

h_j — krok j -tého faktoru, neboli vzdálenost mezních hodnot obsahu složky skla od její střední hodnoty.

Vliv chemického složení na celkovou dobu tavení skla byl vyšetřován metodou plánovaných experimentů, což umožnilo vypočítat hodnoty jednotlivých regresních koeficientů podle následujících jednoduchých vztahů

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^8 y_i}{8}; \quad b_j = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{ji}y_i}{8}; \quad j = 1, 2, \dots, 6.$$

Tabulka IV

Hodnoty funkce $f(m) = A = A_c - bt$ v závislosti na množství nezreagovaného SiO_2 (g) v 10 g skloviny při teplotě 1 300 °C

Sklo 1		Sklo 2		Sklo 3		Sklo 4	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
1,534	3,489	1,166	2,002	1,155	2,393	1,648	8,530
1,129	3,301	0,777	1,774	0,839	2,202	1,161	3,319
0,927	3,168	0,544	1,565	0,674	2,063	0,938	3,176
0,777	3,041	0,440	1,439	0,549	1,928	0,803	3,065
0,689	2,951	0,352	1,305	0,446	1,788	0,699	2,962
0,601	2,845	0,332	1,270	0,389	1,695	0,622	2,872
0,000	-1,500	0,000	-1,026	0,000	-1,172	0,000	-1,500
Sklo 5		Sklo 6		Sklo 7		Sklo 8	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
1,554	4,076	0,984	1,822	1,181	1,842	1,741	2,947
1,155	3,887	0,642	1,585	0,699	1,692	1,150	2,750
0,933	3,735	0,487	1,426	0,544	1,546	0,829	2,508
0,788	3,607	0,389	1,295	0,466	1,454	0,668	2,361
0,694	3,505	0,326	1,193	0,414	1,384	0,575	2,256
0,627	3,421	0,275	1,096	0,378	1,137	0,528	2,150
0,000	-1,698	0,000	-0,995	0,000	-1,018	0,000	-1,289
Středové 1		Středové 2		Středové 3		Středové 4	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
1,290	2,591	1,354	2,618	1,290	2,591	1,448	2,655
0,958	2,415	1,006	2,445	0,953	2,412	1,044	2,467
0,767	2,274	1,816	2,314	0,756	2,264	0,830	2,325
0,637	2,151	0,670	2,185	0,622	2,135	0,674	2,189
0,554	2,056	0,554	2,056	0,528	2,023	0,560	2,063
0,492	1,974	0,456	1,920	0,463	1,931	0,446	1,905
0,000	-1,221	0,000	-1,221	0,000	-1,221	0,000	-1,221
Provozní 1		Provozní 2		Provozní 3			
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$		
1,476	3,529	1,249	3,035	1,098	2,771		
1,197	3,401	0,892	2,819	0,844	2,602		
0,990	3,275	0,730	2,680	0,596	2,359		
0,829	3,149	0,601	2,538	0,518	2,257		
0,684	3,005	0,497	2,393	0,425	2,109		
0,570	2,861	0,414	2,251	0,257	1,976		
0,000	-1,521	0,000	-1,284	0,000	-1,319		

Tabulka V

Hodnoty funkce $f(m) = A = A_0 - bt$ v závislosti na množství nezreagovaného SiO_2 (g) v 10 g skloviny při teplotě 1400 °C

Sklo 1		Sklo 2		Sklo 3.		Sklo 4	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
0,7450	2,361	0,5345	1,394	0,5680	1,790	0,7390	2,605
0,5315	2,127	0,3165	1,102	0,3980	1,562	0,4970	2,439
0,3980	1,919	0,2030	0,863	0,3025	1,385	0,3145	2,073
0,3210	1,761	0,1070	0,547	0,2095	1,151	0,2530	1,895
0,2690	1,631	0,1015	0,522	0,0985	0,841	0,1595	1,600
0,2015	1,420	0,0515	0,238	0,0615	0,705	0,1125	1,452
0,0000	-1,260	0,0000	-0,958	0,0000	-1,108	0 0000	-1,402
Sklo 5		Sklo 6		Sklo 7		Sklo 8	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
0,8085	2,452	0,4395	1,140	0,5200	1,363	0,6340	2,053
0,5900	2,237	0,2160	0,884	0,3180	1,091	0,4315	1,793
0,4690	2,072	0,1465	0,687	0,2420	0,944	0,2865	1,511
0,4115	1,977	0,1000	0,507	0,1660	0,749	0,1585	1,203
0,3580	1,874	0,0845	0,372	0,1325	0,638	0,1430	1,045
0,2520	1,613	0,0520	0,235	0,0890	0,455	0,1205	0,936
0,0000	-1,274	0,0000	-0,951	0,0000	-0,951	0,0000	-1,184
Středové		Provozní 1		Provozní 2		Provozní 3	
m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$	m	$f(m)$
0,7620	1,875	0,8650	2,459	0,5550	1,964	0,6620	2,010
0,4795	1,659	0,5725	2,180	0,3745	1,696	0,4490	1,821
0,3220	1,404	0,4100	1,940	0,2810	1,498	0,2810	1,498
0,2370	1,210	0,3505	1,826	0,1915	1,237	0,1860	1,217
0,1825	1,048	0,2345	1,531	0,1605	1,120	0,1500	1,076
0,1205	0,804	0,1465	1,310	0,1450	1,020	0,1150	0,907
0,0000	-1,098	0,0000	-1,260	0,0000	-1,184	0,0000	-1,184

Regresní rovnice pro výpočet celkové doby tavení z chemického složení skla pro teplotu 1300 °C má tvar:

$$\tau_{1300^\circ\text{C}} = 308,9 - 29,1x_1 - 13,4x_2 - 15,1x_3 - 81,1x_4 - 14,1x_5 - 25,9x_6$$

a pro teplotu 1400 °C rovnice pro výpočet celkové doby tavení skla z jeho chemického složení nabývá tvaru:

$$\tau_{1400^\circ\text{C}} = 167,0 - 23,0x_1 - 8,0x_2 - 5,5x_3 - 37,5x_4 - 8,0x_5 - 12,5x_6.$$

Adekvátnost použitých lineárních rozvojů byla přehodnocena testem významnosti rozdílu mezi dvěma rozptyly vypočtením podílu F

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad (8)$$

Tabulka VI

Maximální koncentrace SiO_2 [%] (m_s) obsaženého při rovnovážném stavu ve sklovinách při teplotách 1300 a 1400 °C

Rovnovážná teplota	Označení skel							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1300	80,7	79,3	78,3	77,3	79,3	78,2	78,4	75,9
1400	82,1	80,2	78,8	77,7	81,4	78,7	79,3	76,7
	Středové		Provozní 1		Provozní 2		Provozní 3	
1300	78,4		77,5		77,7		77,0	
1400	79,5		79,0		79,1		78,0	

Tabulka VII

Hodnoty konstant a a b z rovnice $f(m) = a + b\tau$ pro faktorová skla 1—8 a ověřovacích skel

Označení skla	Teplota 1300 °C		Teplota 1400 °C	
	a	b	a	b
1	3,6354	—0,012 56	2,4580	—0,016 80
2	2,1529	—0,014 83	1,5360	—0,021 64
3	2,5679	—0,013 90	1,9480	—0,019 80
4	3,6653	—0,012 77	2,7480	—0,020 80
5	4,2252	—0,012 99	2,5762	—0,015 37
6	1,9675	—0,014 10	1,2700	—0,019 50
7	2,0539	—0,014 10	1,4800	—0,018 00
8	3,1019	—0,015 11	2,2100	—0,023 00
Ověřovací skla:				
Středové 1	2,7337	—0,012 25	1,9520	—0,018 20
Středové 2	2,8035	—0,013 67	—	—
Středové 3	2,7516	—0,013 13	—	—
Středové 4	2,8504	—0,014 57	—	—
Provozní 1	3,7357	—0,013 30	3,0400	—0,022 08
Provozní 2	3,2304	—0,015 27	2,0940	—0,019 40
Provozní 3	2,9809	—0,015 87	2,1360	—0,020 60

kde S je reziduální rozptyl s $(n-m)$ stupni volnosti, který lze vypočíst ze vztahu

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (y_i - Y_i)^2}{n - m}, \quad (9)$$

Tabulka VIII

Celková doba tavení stanovená experimentálně a zpětně vypočtená z regresních rovnic pro teplotu 1300 a 1400 °C

Označení skla	Teplota 1300 °C			Teplota 1400 °C		
	exp. [min]	vyp. [min]	dif. [%]	exp. [min]	vyp. [min]	dif. [%]
1	409	407,6	0,30	221	220,5	0,2
2	214	215,4	0,60	115	115,5	0,4
3	269	270,4	0,50	154	154,5	0,3
4	404	402,6	0,30	200	199,5	0,2
5	456	457,4	0,30	250	250,5	0,2
6	210	208,6	0,70	114	113,5	0,4
7	218	216,6	0,60	135	134,5	0,4
8	291	292,4	0,50	147	147,5	0,3
Ověřovací skla:						
Středové 1	323	294,1	8,90	167	160,0	0,3
Středové 2	294	294,1	0,03	—	—	—
Středové 3	302	294,1	2,60	—	—	—
Středové 4	279	294,1	—5,40	—	—	—
Provozní 1	395	394,9	0,03	200	211,8	5,9
Provozní 2	302	306,8	—1,60	169	174,9	3,5
Provozní 3	271	274,5	—1,30	161	162,0	0,6

Tabulka IX

Hodnoty faktorů, vyjadřujících zkrácení celkové doby tavení o $\Delta\tau$ [min] a $\Delta\tau$ [%] při náhradě 1 hmot. % SiO₂ za daný kyslíčník ve středovém skle

Kyslíčník	Teplota 1300 °C <i>f</i>		Teplota 1400 °C <i>f</i>	
	$\Delta\tau$ [min]	$\Delta\tau$ [%]	$\Delta\tau$ [min]	$\Delta\tau$ [%]
Al ₂ O ₃	—23,2	—7,9	—18,4	—11,5
MgO	—13,4	—4,5	—8,0	—5,0
CaO	—20,4	—6,9	—7,3	—4,6
Na ₂ O	—54,0	—18,4	—25,0	—15,6
K ₂ O	—56,9	—19,4	—32,0	—20,0
Fe ₂ O ₃	—115,5	—39,0	—55,5	—34,7

kde n je počet měření (v uvedeném případě $n = 8$),

m — počet konstant v odhadované regresní rovnici, pro $\tau_{1300}^{\circ}\text{C}$ je $m = 7$,

y_i — hodnoty $\tau_{i1300}^{\circ}\text{C}$, získané výpočtem z experimentálních dat při teplotě 1300 °C,

Y_i — hodnoty $\tau_{i1300}^{\circ}\text{C}$, vypočtené z regresní rovnice pro teplotu tavení 1300 °C.

Nezávislý odhad S_2 experimentální chyby σ byl určen čtyřnásobným opakováním měření středového skla (sklo obsahující všechny složky na střední hodnotě uvažovaného rozpětí), který je možno vypočíst ze vztahu (10)

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (y_i - Y_i)^2}{4 - 1}, \quad (10)$$

Hodnoty $y_i(\tau_{i1300}^\circ\text{C})$ pro skla faktorového rozpisu 1—8, jakož i hodnoty $y_i(\tau_{i1300}^\circ\text{C})$ pro středová skla 1—4 jsou uvedeny v tab. VIII. Hodnota podílu (8) pro testovaný rozvoj $\tau_{i1300}^\circ\text{C}$ nabývá hodnoty:

$$F = \frac{15,68}{375} = 0,04.$$

Kritická hodnota F pro $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 1$ a $\nu_2 = 3$ se rovná 10,1.

Vzhledem k tomu, že hodnota podílu F z experimentu je nižší než hodnota kritická, lze konstatovat, že použitý lineární rozvoj pro výpočet $\tau_{1300}^\circ\text{C}$ je dostatečný.

Z hodnot uvedených v tabulce VIII vyplývá, že odchylka celkové doby tavení stanovené experimentálně je prakticky shodná s hodnotou zpětně vypočtenou pro skla z faktorového rozpisu 1—8 jak pro teplotu 1300, tak i teplotu 1400 °C. U ověřovacích skel nepřesáhla odchylka celkové doby tavení od zpětně vypočtené z regresní rovnice hodnotu 6 % jak při teplotě 1300 °C, tak při teplotě 1400 °C. Průměrná odchylka u středových skel při teplotě 1300 °C je 4,2 % (při čemž maximální odchylka je 8,9 % a minimální odchylka 0,03 %). Z provedeného porovnání celkové doby tavení ověřovacích skel určené experimentálně a vypočtené z regresních rovnic pro $\tau_{1300}^\circ\text{C}$ a $\tau_{1400}^\circ\text{C}$ vyplývá, že uvedené lineární rozvoje lze využít pro výpočet celkové doby tavení z chemického složení skel s dostatečnou přesností.

Z regresních koeficientů lineárních rozvojů $\tau_{1300}^\circ\text{C}$ a $\tau_{1400}^\circ\text{C}$ byly dále vypočteny faktory, udávající zkrácení celkové doby tavení v minutách $\Delta\tau$ [min]) a v procentech $\Delta\tau$ [%]) při náhradě 1 hmot. % SiO_2 za daný kysličník ve středovém skle. Při opačné náhradě je účinek co do absolutní hodnoty stejný, mění se pouze znaménko u příslušného faktoru. Vypočtené hodnoty faktorů pro jednotlivé kysličníky obsažené v obalových sklech jsou uvedeny v tab. IX. jak pro teplotu 1300 °C, tak i teplotu 1400 °C. Relativní zkrácení celkové doby tavení vyjádřené veličinou $\Delta\tau$ [%] je srovnatelné pro obě tavicí teploty 1300 a 1400 °C a je možno je proto použít i pro teploty vyšší, při kterých použitá metoda již nedávala spolehlivé výsledky následkem velmi malých zbytků SiO_2 v analyzovaných vzorcích. Z hodnot uvedených v tab. IX je názorně vidět, že největší vliv na zkrácení celkové doby tavení má kysličník sodný a draselný. Značný vliv má i kysličník železitý, který však vzhledem k nízkým obsahům v obalových a plochých sklech se příliš v praxi neuplatní. Poměrně velký vliv na zkrácení celkové doby tavení má i nahrazení kysličníku křemičitého kysličníkem hlinitým. Kysličník vápenatý a hořečnatý při záměně za SiO_2 nemá výrazný vliv na zkrácení celkové doby tavení skla.

Z Á V Ě R

1. Pro oblast obalových a plochých skel lze využít regresní rovnice pro výpočet celkové doby tavení z chemického složení skla jako jeden z dalších parametrů pro optimalizaci tavicího procesu obalových a plochých skel [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]. Regresní rovnice pro výpočet celkové doby tavení

z chemického složení skla v laboratorních podmínkách při teplotě 1300 °C má tvar

$\tau_{1300^\circ\text{C}} = 308,9 - 29,1x_1 - 13,4x_2 - 15,1x_3 - 81,1x_4 - 14,1x_5 - 25,9x_6$
a pro teplotu 1400 °C tvar

$$\tau_{1400^\circ\text{C}} = 167,0 - 23,0x_1 - 8,0x_2 - 5,5x_3 - 37,5x_4 - 8,0x_5 - 12,5x_6.$$

Hodnoty transformovaných souřadnic $x_1, \dots, x_6$ jsou s obsahem jednotlivých složek skla spojeny vztahy:

$$x_1 = \frac{X_1 - 1,75}{1,25}; \quad X_1 = \text{hmot. \% Al}_2\text{O}_3,$$

$$x_2 = X_2 - 3,5; \quad X_2 = \text{hmot. \% MgO},$$

$$x_3 = \frac{X_3 - 7,75}{0,75}; \quad X_3 = \text{hmot. \% CaO},$$

$$x_4 = \frac{X_4 - 14,5}{1,5}; \quad X_4 = \text{hmot. \% Na}_2\text{O},$$

$$x_5 = \frac{X_5 - 0,25}{0,25}; \quad X_5 = \text{hmot. \% K}_2\text{O},$$

$$x_6 = \frac{X_6 - 0,275}{0,225}; \quad X_6 = \text{hmot. \% Fe}_2\text{O}_3.$$

2. Hodnoty faktorů udávající zkrácení celkové doby tavení $\Delta\tau$ [min] a $\Delta\tau$ [%] při teplotách 1300 °C a 1400 °C lze využít při tavení skla k rychlé orientaci možného zákroku při změně chemického složení taveného skla, nebo při požadavku zvýšení tavicí kapacity vanového agregátu. Hodnoty jednotlivých faktorů jsou uvedeny v tab. IX. Hodnoty faktorů $\Delta\tau$ [%], které vyjadřují relativní vliv na celkovou dobu tavení při záměně kyslíčnicku křemičitého za daný kyslíčnick, lze využít i pro jinou tavicí teplotu vzhledem k tomu, že tyto hodnoty při teplotách 1300 a 1400 °C mají prakticky stejnou hodnotu.

3. Regresní rovnice pro výpočet celkové doby tavení se vztahují na podmínky tavení v laboratorních podmínkách v poměrně malém množství. Pro převod na provozní podmínky je třeba zjistit relaci mezi celkovou dobou tavení na provozní peci s hodnotou zjištěnou v laboratorním měřítku. Tím se získá převodní koeficient, kterým je možno vypočtené hodnoty z chemického složení skla pro laboratorní podmínky převést na hodnoty provozní. Tento převod předpokládá, že tavení skla bude probíhat za stejných podmínek, které byly u skloviny provozní, z jejíž celkové doby tavení byl vypočten příslušný převodní koeficient.

4. Relativní údaje $\Delta\tau$ [%], zjištěné laboratorně, by měly být převoditelné i na provozní podmínky tavení skla. Mohou být proto v tomto smyslu v praxi využívány.

Literatura

- [1] Šašek L.: *Silikáty* 16, 209 (1972).
- [2] Šašek L., Bartuška M., Vu Van Thong: *Silikáty* 17, 207 (1973).
- [3], [4] Šašek L., Meissnerová H.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, L 5, 85, 111 (1974).

- [5] Šašek L., Houser M.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, L 5, 49 (1974).
- [6] Šašek L., Meissnerová H., Kovandová J.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, L 6 (1976) (v tisku).
- [7] Šašek L.: *Szklo i ceramika* 27, 282 (1976).
- [8] Šašek L.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, B 10, 27 (1967).
- [9] Šašek L.: *Silikáty* 6, 281 (1962).
- [10] Šašek L., Daníček J., Kopáček J.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, L 3, 229 (1973).
- [11] [12] Šašek L., Med L.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze*, L 3, 167, 201 (1973).
- [13] Šašek L.: *Silikáty* 7, 302 (1963).

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ХОД ПРОЦЕССА ВАРКИ ТАРНОГО И ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Ладислав Шашек, Гана Мейсснерова, Юлие Ковандова

Кафедра технологии силикатов ХТИ, Прага

При варке стекла протекает в варочных агрегатах ряд различных химических и физико-химических реакций, из которых самой медленной и поэтому управляющей является растворение остатков зерен кварцевого песка в стекломассе с нарастающей концентрацией двуокиси кремния. В приводимой работе проводится количественная оценка влияния химического состава стекла на рассматриваемый процесс, протекающий медленнее всех. Для количественной оценки пользовались методом запланированных экспериментов, именно с применением сокращенных факторных экспериментов.

Из проведенных измерений можно вывести:

1. В области тарных и листовых стекол можно использовать уравнения регрессии для расчета общего времени варки стекла на основании химического состава стекла в качестве одного из дальнейших параметров, служащих для оптимизации процесса варки приводимых стекол (1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7). Уравнение регрессии, служащее для расчета общего времени варки на основании химического состава стекла при температуре 1300 °C имеет вид

$$\tau_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 308,9 - 29,1x_1 - 13,4x_2 - 15,1x_3 - 81,1x_4 - 14,1x_5 - 25,9x_6$$

и при температуре 1400 °C

$$\tau_{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 167,0 - 23,0x_1 - 8,0x_2 - 5,5x_3 - 37,5x_4 - 8,0x_5 - 12,5x_6.$$

Величины трансформированных координат $x_1, \dots, x_6$ приводятся в заключении работы.

2. Величины факторов, определяющих сокращение общего времени плавки $\Delta\tau$ (мин) и $\Delta\tau$ (%) при температурах 1300 и 1400 °C можно с успехом использовать при технологии варки для быстрой ориентации и проведения изменений в технологии варки тарного и листового стекол или для повышения варочной емкости вапного агрегата. Величины отдельных факторов приводятся в таблице IX. Величины факторов $\Delta\tau$ (%), выражающие относительное влияние на общее время варки при замене двуокиси кремния данным окислом, можно использовать даже для другой температуры варки, так как эти величины при температурах 1300 и 1400 °C практически одинаковы.

3. Относительные данные $\Delta\tau$ (%), установленные лабораторным путем переводимы даже на производственные условия варки стекла и поэтому их можно использовать с успехом в промышленности.

Рис. 1. Общий вид прибора, служащего для определения непрореагировавшего кварцевого стекла в стекломассе.

QUANTITATIVE EVALUATION OF THE EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE COURSE OF THE MELTING PROCESS IN CONTAINER AND SHEET GLASS MANUFACTURE

Ladislav Šášek, Hana Meissnerová, Julie Kovandová

Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, Prague

Industrial melting of glass involves a number of diverse chemical and physico-chemical reactions, among which dissolving of the residual sand grains in the glass melt exhibiting rising concentration of silica represents the slowest reaction, and thus also the controlling one. The paper presents a quantitative evaluation of the effect of chemical composition of glass on this slowest process. The quantitative evaluation was carried out by the method of planned experiments, in particular with respect to the use of reduced factor experiments. The experimental results allow to formulate the following conclusions:

1. For the field of container and sheet glass use can be made of the regression equation for calculating the total time of melting from the chemical composition of glass as still another parameter for the optimalization of the melting process [1], [2], [3], [4], [5], [6] and [7]. The regression equation for the calculation of the total time of melting from the chemical composition of glass at 1300 °C has the form

$$\tau_{1300^{\circ}\text{C}} = 308.9 - 29.1x_1 - 13.4x_2 - 15.1x_3 - 81.1x_4 - 14.1x_5 - 25.9x_6$$

and for 1400 °C the form

$$\tau_{1400^{\circ}\text{C}} = 167.0 - 23.0x_1 - 8.0x_2 - 5.5x_3 - 37.5x_4 - 8.0x_5 - 12.5x_6.$$

The values of transformed ordinates $x_1, \dots, x_6$ are listed in the conclusion.

2. The values of factors specifying the cutting down of the total time of melting $\Delta\tau$ [min] and $\Delta\tau$ [%] at the respective temperatures of 1300 °C and 1400 °C can be utilized in the melting technology for rapid orientation with respect to possible technological measures to be undertaken in the melting of container and sheet glass when changing the glass composition or when having to meet a requirement for raising the tank furnace throughput. The values of the individual factors are listed in Table IX. The values of factors $\Delta\tau$ [%], which express the relative effect on the total time of melting when replacing silica for a given oxide, can likewise be utilized for other melting temperatures as the values for 1300 and 1400 °C are virtually identical.

3. The relative $\Delta\tau$ [%] data determined by laboratory methods should be applicable for industrial glassmelting conditions. In this sense they can also be made use of in practice.

Fig. 1. Overall view of the apparatus for the determination of unreacted silica sand in glass melt.