# TĚKÁNÍ SLOŽEK OPÁLOVÉ SKLOVINY KALENÉ FLUORIDY

### JAROSLAVA HŘEBÍČKOVÁ, MILAN HŘEBÍČEK

SKLO UNION Osvětlovací sklo, koncernový podnik, 757 25 Valašské Meziříčí

#### Došlo 12. 9. 1978

Byly zjištěny časové závislosti ztrát těkání vzorků předem utaveného skla při konstantní teplotě v proudícím suchém a vlhkém dusíku a statické vzduchové atmosféře. K největším úbytkům docházelo v suchém médiu, nejnižší nastávaly ve vlhkém prostředí. Z chemických rozborů vzorků byly vyhodnocovány ztráty jednotlivých prvků. Ze skloviny obsahující Ši, Al, Ca, Ba, K a F prokazatelně těkají v suchém dusíku Na, K a F, ve vlhkém prostředí pouze fluór. Ztráty fluóru lze přičíst fluoridům Na a K, ve vlhkém prostředí hydrolýze skloviny za vzniku HF. Jejich velikost je pro zkoumaná prostředí a za stejných podmínek podobná a úměrná teplotě a času. Ztráty se mohou blížit původnímu obsahu fluóru ve sklovině a jsou v první fázi těkání přímo úměrné druhé odmocnině času.

## ÚVOD

Při tavení fluoridových opálových skel klesá obsah fluóru. Protože jde o složku, která podstatně zvyšuje náklady na přípravu sklářského kmene, snižuje životnost tavicích agregátů i forem a ovlivňuje životní prostředí, je tomuto jevu věnována značná pozornost. Většina autorů odborných prací zkoumala ztráty fluóru v celém procesu tavení. Ze ztrát hmotností vzorků při tavení a výsledků chemických rozborů usuzovala, na kterých faktorech závisí velikost ztrát fluóru, popř. jaké mechanismy těkání se mohou uplatňovat. Úbytky fluóru jsou předpokládány ve formě fluoridů Si, B, Al, Ca, Na, K, F<sub>2</sub>, HF a F<sub>2</sub>O, přičemž závěry jednotlivých prací se značně liší [1], [2].

Těkání předem utavené skloviny obsahující  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO, ZnO, MgO a F je uvažováno ve formě NaF,  $SiF_4$ ,  $ZnF_2$  a  $AlF_3$ , přičemž je poukazováno na nutnost definované atmosféry při experimentech [3].

Závislost ztrát těkáním fluoridů z utavené skloviny nebo při jejím tavení na tenzi par čistých fluoridů nebyla prokázána a je nevýrazná zejména u SiF<sub>4</sub> [1], [3].

Časová závislost ztrát těkáním utavené skloviny je nelineární [3].

Za přítomnosti vodní páry může docházet k hydrolýze taveniny a vzniku HF [4]. Teoretický model těkání lze složit z těchto pochodů [5]:

a) transport těkavých složek kapalnou fází k fázovému rozhraní,

b) převod hmoty z fáze kapalné do plynné,

c) transport těkavých složek plynnou fází směrem od fázového rozhraní, tj. od hladiny skloviny.

Poznámka: Práce byla provedena v rámci postgraduálního studia na katedře technologie silikátů VŠCHT v Praze.

#### J. Hřebíčková, M. Hřebíček:

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

# Výběr skla

Všechny pokusy byly prováděny se sklem používaným pro výrobu vrstveného opálového skla tohoto složení v hmot. %:  $SiO_2 - 66,9 \pm 0.2$ ;  $Al_2O_3 - 6.9 \pm 0.05$ ;  $CaO - 4.5 \pm 0.05$ ;  $BaO - 1.5 \pm 0.1$ ;  $Na_2O - 13.9 \pm 0.1$ ;  $K_2O - 2.2 \pm 0.05$ ;  $F - 6.9 \pm 0.1$ . Obsah  $Fe_2O_3$  a MgO v množstvích 0.08 a 0.1 hmot. % nebyl při dalších rozborech uvažován.

### Měřicí aparatura a pracovní postup

K experimentům byla použita horizontální trubková pec udržující teplotu s přesností  $\pm 2$  °C. Na jednom konci trubky byl zabudován přívod plynu a platinový držák vzorků opatřený termočlánkem. Na druhém konci byl nástavec pro odvod plynu. Délka trubky činila 0,65 m, její světlost 0,025 m. Pro měření ztrát v proudu vlhkého dusíku byla aparatura rozšířena o termostat se dvěma promývačkami. Měření ve statické vzduchové atmosféře byla prováděna na téže aparatuře bez přívodu dusíku a vodní páry.

Rozdrcené sklo hmotnosti 2,1-2,3 g bylo během 5 minut nataveno při teplotě 1000 °C v platinové lodičce o rozměrech  $0,01 \times 0,03 \times 0,005$  m. Po zchlazení vzorku v exikátoru byl vzorek zvážen a zasunut do pásma konstantní teploty pece (1150, 1300 a 1400 °C). Po expozici byl vzorek opět zchlazen, zvážen a použit k dalšímu experimentu nebo k chemickému rozboru. Rychlost



Obr. 1. Závislost relativních ztrát  $m_r$  skloviny těkáním na čase  $\tau$  při konstantní teplotě v prostředí proudícího suchého dusíku.

Silikáty č. 3, 1979

### Těkání složek opálové skloviny kalené fluoridy

proudění suchého dusíku byla udržována na hodnotě 0.5 l/min. Průtok dusíku obohaceného vodní parou parciálního tlaku 19,6 kPa byl rovněž 0,5 l/min. Odhadovaný parciální tlak vodní páry ve statické vzduchové atmosféře byl 1 kPa.



Obr. 2. Závislost relativních ztrát  $m_r$  skloviny těkáním na čase  $\tau$  při konstantní teplotě v prostředí proudícího vlhkého dusíku.



Obr. 3. Závislost relativních ztrát  $m_r$  skloviny těkáním na čase  $\tau$  při konstantní teplotě v prostředí statické vzduchové atmosféry.

U vybraných vzorků skel byl proveden chemický rozbor těmito metodami: SiO<sub>2</sub> a BaO – vážkově; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO – komplexometricky; Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O – plamennou fotometrií; fluór - pyrohydrolýzou a titrací vzniklé HF. Podrobnější údaje týkající se této práce jsou uvedeny v diplomním úkolu [6].

Silikáty č. 3, 1979

### Výsledky měření

Naměřené hodnoty hmotových úbytků vzorků byly přepočteny na relativní ztráty těkáním podle vzorce:

$$m_{\rm r} = \frac{G_0 - G_t}{G_0 S},\tag{1}$$

kde  $m_{\rm r}$  — relativní ztráta těkáním [g/g cm<sup>2</sup>],

 $G_0$  — počáteční hmotnost skla [g],

 $G_t$  — hmotnost skla po expozici [g],

S — plocha vzorku skla [cm<sup>2</sup>].

Přepočet na relativní ztráty těkáním místo obvyklých ztrát těkáním v g/cm<sup>2</sup> byl proveden z důvodu nestejné počáteční hmotnosti vzorku, velkých ztrát (až 12 % původní hmotnosti) a podrobení celého vzorku analýze.

V grafech 1—3 jsou zobrazeny časové závislosti relativních ztrát těkáním vzorků v prostředí proudícího suchého a vlhkého dusíku a statické vzduchové atmosféry při konstantních teplotách 1150, 1400 a popř. 1300 °C.

V tabulkách I a II jsou uvedeny výsledky chemických rozborů vybraných vzorků, jejichž relativní ztráty těkáním jsou znázorněny v grafech 1—3.

# DISKUSE VÝSLEDKŮ

Výsledky měření lze rozdělit do tří skupin podle atmosféry, ve které byl vzorek tepelně exponován.

Z grafů 1, 2 a 3 je patrno, že největší relativní ztráty těkáním vykazuje prostředí proudícího suchého dusíku. Ve vlhkém dusíku se při teplotě 1400 °C snižují ztráty až 2,5násobně. Ve statické vzduchové atmosféře jsou tyto ztráty pouze  $1,3 \times$  nižší. Při teplotě 1150 °C jsou ztráty ve vlhkém dusíku a ve vzduchové atmosféře téměř shodné, ale  $2,8 \times$  nižší než v suchém dusíku. Tato srovnání platí pro čtyřhodinovou expozici.

Teplota [°C]			1150				1400			
Čas {h]	0	1	2	4	14	22*)	0,25	1	2	22
SiO <sub>2</sub>	66,9	68,6	69,5	70,7	71,5	_	69,4	72,9	73,5	74,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9	. 7,1	7,2	7,3	7,5		7,1	7,3	7,5	7,5
CaO	4,5	4,4	4,6	4,5	4,8		4,7	4,9	5,1	5,1
BaO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	—	1,5	1,5	1,5	1,6
Na <sub>2</sub> O	13,9	13,4	13,2	13,0	12,7	10,4	12,3	10,3	9,6	9,3
K <sub>2</sub> O	2,2	2,1	1,9	2,0	1,9	1,6	1,9	1,7	1,5	1,4
F	6,9	4,7	3,3	1,9	0,8	0,0	4,9	2,8	1,7	0,0
Celkem	102,8	101,7	101,2	100,9	100,7	_	101,8	101,4	100,5	99,5

 $Tabulka \ I$ Změny chemického složení vzorků v hmot. % — proudící suchý dusík

\*) Rozbory ostatních složek nebyly provedeny.

Z grafů je dále zřejmé, že k největším ztrátám hmotnosti vzorků dochází v oblasti expozic do 1,5 až 4 hodin. Při delších expozicích nastává výrazná změna závislosti a ztráty vzrůstají nepatrně.

Vysvětlení těchto rozdílných ztrát, popř. i změny charakteru zkoumaných závislostí, nelze podat bez dalších údajů. Proto byly provedeny chemické rozbory vzorků (viz tabulky I a II).

Tabułka II Změny chemického složení vzorků v hmot. %. Proudící vlhký dusík (PVD); statická vzduchová atmosféra (SVA).

Atmosfé	ra	F	VD	SVA		
Teplota [	°C]	1150	1400	1150	1400	
Čas [h]	0	20	4	4*)	4*)	
SiO <sub>2</sub>	66,9	68,6	69,3	_	_	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9	7,2	7,2	—	_	
CaO	4,5	4,6	4,5	—		
BaO	1,5	1,6	1,5	—	_	
Na <sub>2</sub> O	13,9	14,1	14,3	14,0	9,8	
K <sub>2</sub> O	2,2	2,3	2,4	2,3	1,7	
F	6,9	1,8	1,4	3,8	1,9	
Celkem	102,8	100,2	100,6	_	_	

\*) Rozbory ostatních složek nebyly provedeny

Prostým porovnáním chemického složení jednotlivých vzorků není možné získat správné informace. Při teplotách 1400 i 1300 °C rychle klesá u všech vzorků obsah fluóru a po 22 hodinách téměř vymizí ze skloviny. Pokles obsahu alkálií je patrný pro všechny teploty v suchém dusíku a ve statické vzduchové atmosféře při 1400 °C. Ve vlhkém dusíku značně ubývá fluóru. Zdánlivé nárůsty některých kysličníků jsou vyvolány značným poklesem obsahu fluóru, popř. alkálií.

Pro zjištění skutečných úbytků všech složek jednotlivých vzorků byly tyto úbytky vypočítány z chemického složení skel před expozicí a po ní a z příslušného hmotového úbytku relativní ztráty těkáním jednotlivých prvků. Protože výsledný chemický rozbor skel obsahujících fluór přesahuje 100 hmot.% a není známo, jaké jeho množství je vázáno na jednotlivé prvky, byl zvolen způsob vyjadřování chemického složení v hmot. % jednotlivých prvků a obsah kyslíku byl získán dopočtením do 100 %.

# Proudící suchý dusík

Výpočet relativních ztrát těkáním jednotlivých prvků zkoumaných skel byl proveden pro teploty 1150 a 1400 °C. Protože se ukázalo, že ztráty těkáním Si, Al, Ca a Ba jsou v mezích přesnosti chemických rozborů, obsahuje graf 4 pouze relativní ztráty těkáním sodíku, draslíku a fluóru v závislosti na druhé odmocnině času. Křivky tohoto grafu jsou v prvé fázi lineární a směřují do počátku. V dalším stadiu se charakter závislosti mění pravděpodobně vlivem značného ochuzení skloviny o těkavé složky. Tato změna odpovídá poklesu obsahu fluóru ve vzorcích při obou teplotách z původních 6,9 na 2,4 hmot. % a souhlasí s ohybem křivek v grafu 1.

Z grafu 4 tedy vyplývá, že téměř veškeré ztráty těkáním vzorků skel jsou způsobeny úbytky fluóru, sodíku a draslíku pravděpodobně ve formě fluoridů těchto alkalických kovů.





### Proudící vlhký dusík

Aby bylo možné vysvětlit výrazný pokles ztrát těkáním v tomto prostředí, byl proveden podrobný rozbor ztrát jednotlivých prvků pro teplotu 1400 °C a expozici 4 hodiny spojený s přepočtem ztrát prvků na fluoridy a jimi vázaný fluór (viz tabulka III). Z tabulky III je patrno, že podobně jako v suchém dusíku jsou ztráty Al, Ca a Ba neprůkazné. V případě Si může jít o nepřesnost analýzy na úkor množství dopočteného kyslíku. Kromě toho jsou však zanedbatelné i ztráty, alkálií. Společně s nárůstem obsahu kyslíku je vysvětlenc, proč ztráty těkáním jsou ve vlhkém prostředí mnohem nižší. Prokazatelně těkající složkou je pouze fluór. Úbytek fluóru 0,128 g je ve shodě s vypočteným úbytkem fluóru 0,125 g vázaným na úbytky jednotlivých prvků.

Nárůst kyslíku ve sklovině je možno objasnit reakcí vodní páry se sklovinou dle rovnice

$$2 F^{-} + H_2 O = 2 HF + O^{-2}$$
 (2)

ve shodě s literaturou [4]. Dle této rovnice je fluór nahrazen ve sklovině kyslíkem a těká ve formě HF. Náhrada probíhá v poměru 2 F: 0 = 38: 16.

Silikáty č. 3, 1979

Celkový úbytek vzorku 0,112 g se shoduje s vypočteným úbytkem fluoridů jednotlivých prvků ve výši 0,109 g. Rozdíl 0,051 g mezi úbytkem fluóru a přírůstkem kyslíku je přičten ke ztrátě hmotnosti vypočtených fluoridů. Obdobné výsledky platí i pro časové expozice při 1150 °C (viz tabulka IV).

#### Tabulka III

Rozbor ztrát těkáním jednotlivých prvků vzorků při teplotě  $1400\,^{\circ}\mathrm{C}$ a času 4 h v prostředí proudícího vlhkého dusíku

Prvek	Hmotnos	t prvku [g]	Úbytek $\Delta$	Přepočet $\Delta$	Fluór vázaný	
	0 [h] 4 [h]		prvku [g]	na fluoridy [g]	na fluoridy [g]	
Si	0,715	0,705	0,010	0,037	0,027	
Al	0,085	0,083	0,002	0,006	0,004	
Ca	0,073	0,070	0,003	0,006	0,003	
Ba	0,030	0,028	0,002	0,002	0,000	
Na	0,235	0,231	0,004	0,007	0,003	
K	0,043	0,043	_		-	
F	0,158	0,030	0,128	_	_	
0	0,949	0,986	-0,037*)	0,051*)	0,088*)	
Celkem	2,288	2,176	0,112	0,109	0,125	

\*) Ze čtvrtého sloupce tabulky III je patrno, že ve vzorku dochází k přírůstku kyslíku ve výši 0,037 g odpovídajícímu úbytku 0,088 g fluóru (viz 6. sloupec) podle rovnice (2). Hodnota 0,051 g v pátém sloupci znamená, že úbytek hmotnosti vzorku 0,088 g způsobený úbytkem fluóru je snížen přírůstkem 0,037 g hmotnosti kyslíku.

#### Tabulka IV

Relativní ztráty těkáním  $[g/g \text{ cm}^2]$ . 10<sup>3</sup> v různém prostředí při teplotách 1150 a 1400 °C za 4 hodiny

Prostředí	Proudící suchý dusík		Proudící vlhký dusík		Statická vzduch. atmosféra	
Tepleta [°C] Prvek	1 150	1400*)	1150**)	1400	1150	1400
Na K F O	5,0 0,8 16,7 —	15,8 2,8 23,1 —	$ \begin{array}{r} 0,4\\ 16,4\\ -7,0\\ \end{array} $	0,7  6,1	$ \begin{array}{c} 0,6 \\ -11,6 \\ -3,5 \end{array} $	13,2 1,8 19,0 —1,8
Vzorek celkem	26,1	43,6	10,5	18,3	8,5	32,2

\*) Odečteno z grafu 4.

\*\*) Odhadnuto z grafu l a tab. II.

# Statická vzduchová atmosféra

V tomto prostředí prokazatelně těká při teplotě 1150 °C pouze fluór. Pravděpodobně jde o reakci mezi sklovinou a vodní parou obsaženou v atmosféře. Při teplotě 1400 °C značně těká fluór i alkálie. Údaje pro obě teploty uvádí tabulka IV. Těkání ostatních složek nebylo sledováno, lze však předpokládat, že nebude podstatné. Reakci taveniny se vzdušným kyslíkem literatura popírá [2].

# Srovnání ztrát těkáním

Relativní ztráty těkáním sodíku, draslíku, fluóru a přírůstky kyslíku při teplotách 1150 a 1400 °C v různém prostředí názorně ukazuje tabulka IV. Lze konstatovat, že ztráty uvedených prvků jsou rozhodující pro hmotové úbytky vzorků. Mechanismus těkání v prostředí proudícího suchého dusíku při teplotách 1150 a 1400 °C a statické vzduchové atmosféry při 1400 °C bude pravděpodobně shodně založen na těkání fluoridů alkalických kovů.

V prostředí proudícího vlhkého dusíku pro obě teploty a statické vzduchové atmosféry při 1150 °C bude převládat hydrolýza taveniny za úniku HF, a tím přírůstku obsahu kyslíku ve sklovině (2).

Ztráty fluóru ve zkoumaných prostředích se zřetelněji liší pouze při různých teplotách. Ztráty alkálií jsou z dříve uvedených důvodů značně rozdílné.

Při těkání fluoridových opálových skel se mohou uplatňovat i jiné mechanismy, jako např. malé ztráty kysličníků alkalických kovů [2], popř. i dalších složek. Tento jev je pravděpodobný, protože součty ztrát fluóru a alkálií v grafu 4 jsou menší než ztráty celého vzorku; obdobně viz údaje v tabulce IV.

## Časová závislost ztrát těkáním

Lineární průběh křivek grafů 1—3 v počáteční fázi těkání ukazuje, že relativní ztráty těkáním jsou přímo úměrné druhé odmocnině času a v poměrně malém časovém intervalu se podstatně sníží obsah fluóru (viz graf 4), převážně vypařováním fluoridu sodného, popř. fluorovodíku hydrolýzou taveniny. V této první fázi těkání dosahují hmotové úbytky vzorků až 80 % celkových měřených ztrát, tj. 10 % jeho původní hmotnosti.

Relativní ztráty těkáním vystihuje vztah:

$$m_{\rm r} = k \, / \tau, \tag{3}$$

kde  $m_{\rm r}$  — relativní ztráta těkáním [g/g cm<sup>2</sup>],

k — konstanta úměrnosti,

 $\tau$  — čas [h],

vyhovující difúznímu charakteru řídicího děje. Značné úbytky vzorků však nasvědčují tomu, že může jít o jiný mechanismus těkání.

Vztah (3) vyhovuje nejen těkání celých vzorků, nýbrž i úbytkům fluóru, popř. sodíku a draslíku. Z grafů 1—3 vyplývá, že pro určité sklo konstanta úměrnosti k závisí na teplotě a prostředí.

Značné ochuzení skloviny o těkavé složky zpomalí proces těkání projevující se výraznou změnou závislosti zvláště při vyšších teplotách (viz graf 1) a delších časových expozicích. V této přechodové fázi těkání se vypaří zbývající množství alkalických fluoridů, popř. fluóru ve formě fluorovodíku za přítomnosti vodní páry.

V druhé fázi těkají pouze složky matečné skloviny obsahující jen malé množství zbytkového fluóru. Protože jde o sklovinu obsahující alkálie, lze aplikovat údaje z literatury [5]. Těkání alkalických složek matečné skloviny lze očekávat i v první a přechodové fázi těkání fluoridových opálových sklovin a může částečně ovlivňovat přesnost výsledků.

# ZÁVĚR

V první fázi těkání jsou pro zkoumaná prostředí relativní ztráty těkáním fluoridové opálové skloviny přímo úměrné druhé odmocnině času. V prostředí proudícího suchého dusíku jsou podstatné úbytky těkáním fluóru, sodíku a draslíku pravděpodobně ve formě fluoridů, přičemž i pro tyto prvky platí stejná úměra časové závislosti. V prostředí proudícího vlhkého dusíku dochází k hydrolýze taveniny, úbytku fluóru ve formě fluorovodíku a přírůstku obsahu kyslíku. Těkání alkálií a ostatních prvků je nevýznamné. Celkové ztráty těkáním jsou tímto mnohem nižší než v suchém prostředí. V prostředí statické vzduchové atmosféry převládá při nižší teplotě hydrolýza taveniny charakteristická pro vlhké prostředí a při vyšší teplotě těkání alkalických fluoridů.

V přechodové fázi těkání dochází k náhlé změně závislosti, v níž je pokles obsahu fluóru a popř. alkálií zpomalen. Vytěkáním zbytkového fluóru nastává druhá fáze těkání, to je těkání alkalických složek matečné skloviny.

Velikost ztrát fluóru je pro zkoumaná prostředí při stejných podmínkách experimentů podobná.

#### Literatura

[1] Blau H. H., Silverman A., Hicks V.: JACS 19, 63 (1936).

[2] Range K. J., Willgallis A.: Radex Rdsch. 75 (1964).

[3] Barlow D. F.: VIII<sup>th</sup> International Congress on Glass, Bruxelles 1965.

[4] Kumar D., Ward R. G., Williams D. J.: Disc. Farad. Soc. 32, 147 (1961).

[5] Matoušek J., Hlaváč J.: Sklář a keram. 24, 258 (1974).

[6] Hřebíčková J.: Diplomní úkol postgraduálního studia, VŠCHT — KTS, Praha 1975.

## УЛЕТУЧИВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ОПАЛОВОЙ СТЕКЛОМАССЫ, ГЛУШЕННОЙ ФТОРИДАМИ

#### Ярослава Гржебичкова, Милан Гржебичек

#### Скло Унион Светотехническое стекло, объединенное предприятие, Валашске Мезиржичи

При варке фторидных опаловых стекол происходит значительное понижение содержания фтора. В предлагаемой работе рассматривается временная зависимость потерь улетучиванием варенного промышленного стекла в среде потока сухого и влажного азота и в статической среде воздуха. В следствие больших убылей проб потери вызванные улетучиванием пересчитывались на относительные потери улетучиванием согласно образцу (1). На графиках № 1—3 приводится зависимость упомянутых потерь от второго корня времени при температурах 1150, 1400 или 1300 °С. Наибольшей величины достигают потери в сухой среде, а наименьшей во влажной среде.

Для того, чтобы объяснить причины различий этих зависимостей, проводились химические анализы подобранных проб (сухой азот — табл. 1, влажный азот — табл. II — PVD, статическая среда воздуха — табл. II — SVA). На основании измеренных потерь улетучиванием и химических анализов соответствующих проб расчитали убыли отдельных элементов, причем содержание кислорода досчитали до 100 % по весу.

Из временных зависимостей следуст, что решающие относительные потери встречаются в первой фазе улетучнвания и находятся в прямом отношении к второму корню времени согласно отношению (З). Ввнду больших потерь массы не явияется правдеподобным транспорт летучих компонентов к пределу фаз только диффузией. В среде нотока сухого азота имеются существенные убыли улетучиванием фтора, натрия и калия (см. график № 1) в виде фторидов, причем даже для этих элементов действительна зависимость согласно отношению (З), которая видна из графика № 4. В среде потока влажного азота (см. график № 2) происходит гидролиз расплава, убыль фтора в виде фтористого водорода и прирост содержания кисморода согласно уравнению (2). Улетучивание остальных элементов незначительно или незаметно (см. табл. III). В статической среде воздуха при более низкой температуре преобладаст гидролиз расплава, характеристический для влажной среды, а при более высокой температуре улетучивание щелочных фторидов (см. табл. IV). В таблице IV приводится сопоставление относительных потерь улетучиванием натрия, калия, фтора, всей пробы н прирост кислорода во время четырех часов в исследуемой среде. Зависимость потерь фтора в среде незначительна.

В переходной части улетучивания под влиянием понижения содержания компонентов в стекломассе в результате предыдущего улетучивания происходит замедление улетучивания фтора и щелочей (см. график № 4) и всей пробы (см. график № 1), проявляющееся резким изменением зависимости.

Улетучиваннем остаточного фтора наступает вторая фаза улетучивания, в которой происходит улетучивание щелочных компонентов маточной стекломассы.

- Рис. 2. Зависимость относительных потерь т<sub>г</sub> стекломассы улетучиванием от времени т при постоянной температуре в среде потока влажного воздуха.
- Рис. 3. Зависимость относительных потерь т<sub>г</sub> стекломассы улетучиванием от времени τ при постоянной температуре в статической среде воздуха.
- Рис. 4. Зависимость относительных потерь  $m_r$  стекломассы улетучиванием от времени  $\tau$  при постоянной температуре в среде потока сухого азота для фтора —  $m_F$ , натрия  $m_{NB}$  и калия  $m_K$ .

# VOLATILIZATION OF THE COMPONENTS OF FLUORIDE-OPACI-FIED GLASS MELT

#### Jaroslava Hřebíčková, Milan Hřebíček

#### Sklo Union, Lighting Glass, Trust Management, Valašské Meziříčí

Melting of fluoride opal glasses brings about a considerable decrease in fluorine content. The present study was concerned with the time dependence of volatilization losses of industrial glass in a medium of flowing dry and moist nitrogen and in the medium of static air atmosphere. In view of large losses in sample weights the volatilization losses were expressed as relative volatilization losses according to formula (1). Diagrams No. 1—3 show the dependence of these losses on the second root of time at the respective temperatures of 1150 °C, 1400 °C and 1300 °C. The highest losses arise in the dry medium, the lowest in the moist one.

In order to elucidate the cause of differences between these dependences chemical analyses of selected samples were carried out (dry nitrogen — Table I, moist nitrogen — Table II, PVD, static air atmosphere — Table II — SVA). The losses of the individual elements were calculated from the experimentally determined volatilization losses and chemical analyses of the respective samples, while the oxygen content was derived by making up to 100 per cent by weight.

The time dependences indicate that the relative volatilization losses arise in the first volatilization stage and are directly proportional to the second root of time according to relation (3). In view of the high mass losses transport of volatile components to-wards the phase boudary by diffusion only is not probable. In the medium of flowing dry nitrogen there arise substantial losses due to volatilization of fluorine, sodium and potassium (cf. diagram No 1) in the form of fluorides, while the relationship (3) holds

Рис. 1. Зависимость относительных потерь т<sub>r</sub> стекломассы улетучиванием от времени т при постоянной температуре в среде потока сухого азота.

#### Těkání složek opálové sklovinu kalené fluoridu

even for these elements, as shown by Fig. 4. In the medium of flowing, moist nitrogen (cf. the diagram in Fig. 2) the melt is hydrolyzed, fluorine is lost in the form of hydrogen fluoride and the oxygen content increases according to equation (2). The volatilization of the other elements is either insignificant or undetectable (cf. Table III). In the medium of static air atmosphere at lower temperature there prevails melt hydrolysis characteristic for moist media while at higher temperature volatilization of alkaline fluorides predominates (cf. Table IV). Table IV shows a comparison of relative losses due to volatilization of sodium, potassium, fluorine, of the entire sample and the increment of oxygen content after 4 hours in the respective media. The dependence of fluorine losses on the type of medium is not significant.

As a result of depletion of the glass melt by the amount of the volatilized components the fluorine and alkali volatilization rate is slowed down within the transient stage of the volatilization process (cf. the diagram in Fig. 4); the same applies to the entire sample (cf. the diagram in Fig. 1), as indicated by a sudden change in the dependence. The second stage of volatilization starts as soon as the residual fluorine has excaped,

and involves volatilization of the alkaline components of the mother melt.

- Fig. 1. Relative volatilization losses  $m_{\rm r}$  of the glass melt vs. time  $\tau$  at constant temperature in the medium of flowing dry nitrogen.
- Fig. 2. Relative volatilization losses  $m_r$  of the glass melt vs. time  $\tau$  at constant temperature in the medium of flowing moist nitrogen.
- Fig. 3. Relative volatilization losses  $m_r$  of the glass melt vs. time  $\tau$  at constant temperature in the medium of static air atmosphere.
- Fig. 4. Relative volatilization losses  $m_r$  of the glass melt vs. time  $\tau$  at constant temperature in the medium of flowing dry nitrogen for fluorine —  $m_{\rm F}$ , sodium —  $m_{\rm Na}$ and potassium  $-m_{\rm H}$ .