

Přehledný referát

ČEŘENÍ SKLOVIN

LUBOMÍR NĚMEC

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT, 16 628 Praha, Suchbátarova 5

Je obecným faktem, že nové poznatky vyvíjejí tlak na výrobu. V některých případech, jako např. ve sklářské výrobě, je však situace složitější. Byl to pokrok v jiných oborech, který ukázal možnosti i sklářské technologii, avšak zde narazil na nedostačující úroveň poznání. Vznikl tedy nejprve tlak na výzkum v tomto oboru. Jedním z prvních kroků v takové situaci je rekapitulace dosavadních poznatků. Tento referátový článek se bude zabývat jednou z oblastí sklářské technologie nazvanou čeření. Cílem článku je stručně shrnutí některých poznatků a úvaha o možných cestách s cílem najít způsoby splňující požadavky kvality, co nejmenších nákladů a současně dát možnost uplatnění nových poznatků.

Čeřením lze rozumět celou skupinu dějů souvisejících s tvorbou, zánikem a pohybem bublin. Cílem v tomto případě je bubliny, neodvratně ve skle existující, co nejrychleji ze skloviny odstranit a zároveň zjistit co nejvíce o jejich existenci a historii. Úkol ovládnout tento pochod můžeme rozdělit na několik etap. Je tedy třeba:

- a) definovat možné děje,
- b) rozhodnout, které skutečně probíhají,
- c) najít ty, které jsou rozhodující, a popsat je,
- d) najít vazby mezi ději, pokud existují,
- e) vypracovat model, který odpovídá skutečnosti.

Tento úkol nemůžeme řešit na průmyslovém zařízení. Je třeba vyjít od jednoduchého případu. Zjednodušení spočívá v těchto bodech:

1. řešení problému za konstantní teploty a tlaku,
2. řešení problému za konstantního složení skloviny.

Na počátku není známo, jaké existují vazby mezi čeřícími a ostatními ději. Je tedy vhodné definovat nejprve všechny děje, které mohou probíhat při tavení skloviny. Zanedbáme-li vliv stěn zařízení a vliv přídatných faktorů, lze možné děje definovat např. z hlediska toho, které fáze sa daného děje účastní:

A. Děje v kapalně fázi:

- a) difúze,
- b) proudění,

B. Děje za účasti kapalně a plynné fáze:

- a) vzestup bublin a jejich aglomerátů,
- b) spojování bublin,
- c) vznik bublin,
- d) změny rozměrů bublin,
- e) homogenní nukleace bublin,
- f) tékání a rozpouštění složek atmosféry v tavenině.

D. Děje za účasti kapalně a dvou plynných fází:

- a) pění, praskání bublin na hladině.

E. Děje za účasti dvou pevných a jedné plynné fáze:

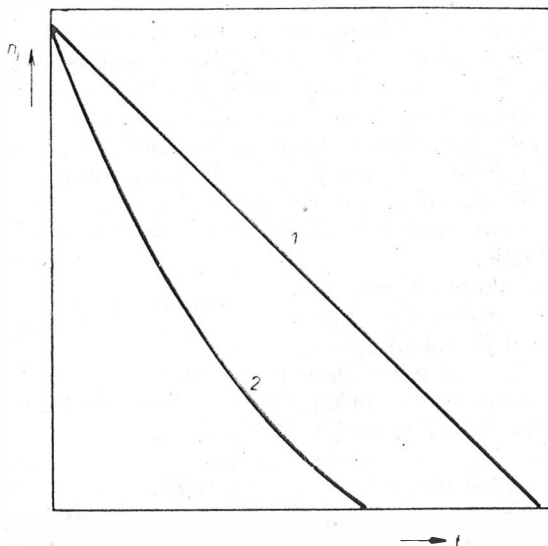
- a) rozpouštění zrn písku reakcí se vsázkou v pevném stavu.

F. Děje za účasti pevné, kapalně a plynné fáze:

- a) flotace zrn písku a jiných pevných částic,
- b) heterogenní nukleace bublin.

Oblast čerení zahrnuje v podstatě ty děje, jichž se účastní plynná fáze uvnitř taveniny. Při posuzování faktu, které z dějů skutečně probíhají a které jsou nejdůležitější, vycházíme z empirických poznatků. Je známo, že bubliny je z taveniny nutno nechat vystoupit vlivem vztahových sil a že minoritní přísady zvané čeřiva mohou při vhodném dávkování a za vhodné teploty značně výstup bublin urychlit. Soustředíme se proto na problém prostého výstupu izolovaných bublin. Účinky empiricky nalezených čeřiv byly již mnohokrát prokázány laboratorními testy. Jestliže uvažujeme výstup rovnoměrně rozptýlených bublin stejného rozměru a konstantní velikosti z objemu taveniny výšky h , platí jednoduchá rovnice:

$$n_{t\tau} = n_0(1 - 2gga_0^2\tau/9\eta h_R). \quad (1)$$

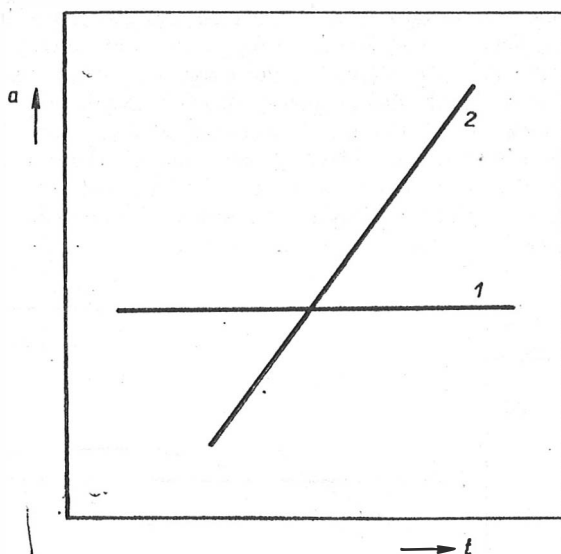


Obr. 1. Sumární znázornění výsledků laboratorních měření závislosti počtu bublin, na čase, 1 — bez čeřiv, 2 — s čeřivy.

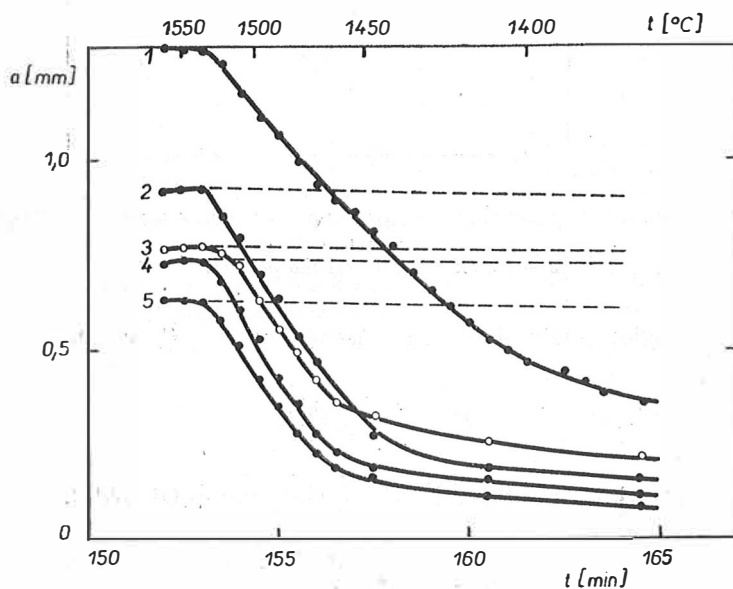
Za konstantní teploty a tlaku je vztah mezi n_t a τ přímkový. Výsledky četných laboratorních měření [1] poskytly výsledky, které jsou pouze sumárně znázorněny na obr. 1. Křivka 2 poskytuje důkaz o příznivém účinku čeřiv. Příznivý účinek lze vysvětlit pouze interakcí bubliny s taveninou, což dosvědčily i změny průměrného složení analyzovaných bublin [2], [3]. Hnací síla změn rozměrů bublin v případě difúze je určována faktorem $D(c_t - c_0)$; jestliže $c_t - c_0 > 0$, odstraňují se bubliny rozpouštěním, je-li $c_t - c_0 < 0$, urychluje se jejich výstup růstem. Otázku takto vzniklou lze zodpovědět teoreticky, avšak tomuto postupu brání neznalost hodnot c_0 a c_t , při čemž hodnota c_t je závislá nejen na složení skloviny, nýbrž i bublin za daných podmínek. Problém byl řešen experimentálně přímým pozorováním bublin během jejich výstupu k hladině [4]. Sumární výsledek takových pozorování ukazuje obrázek 2. Pozorování dokázala, že účinek čeřiv závisí v růstu bublin. Kromě toho bylo zjištěno, že výstup bublin probíhá podle Stokesova zákona (tuhé koule) a že se obecně uplatňuje spojování bublin. Dále bylo zřejmé, že se účinek čeřiv omezuje na oblast vyšších teplot a že při poklesu teploty probíhá částečná absorpce bublin, jak je zřejmé z obr. 3.

Výsledky ukazují, že difúze do bublin je:

a) silně teplotně závislá — teplotní závislosti difúzních koeficientů různých plynů se diametrálně neliší, teplotní závislost c_0 je zanedbatelná, významná je tedy teplotní



Obr. 2. Sumární znázornění výsledků laboratorního sledování závislosti rozměru bublin na čase; 1 — bez čeriv nebo s čerivý za nízkých teplot, 2 — s čerivý za vysokých teplot.

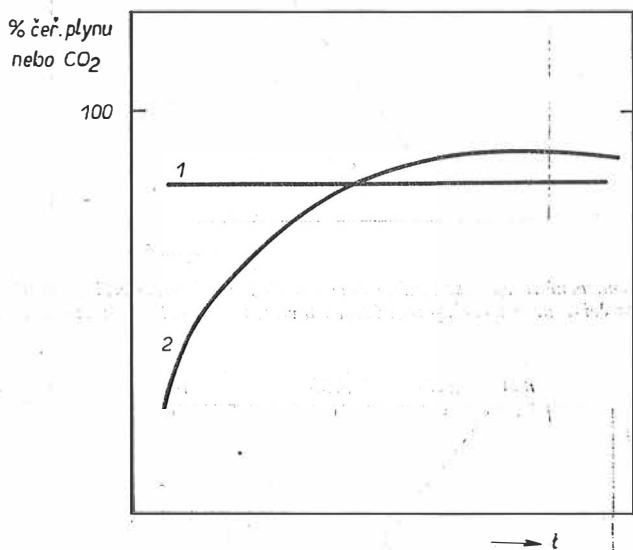


Obr. 3. Částečná absorpce bublin při poklesu teploty po 150 min tavení při 1560 °C ve sklovíně. Šimaz čerění chloridem sodným. Čárkované křivky vyznačují termickou kontrakci.

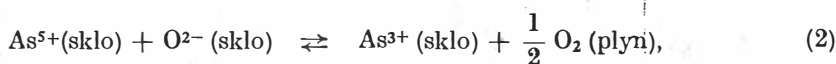
závislost c_i , z laboratorních měření je známo, že z plynů připadajících v úvahu vykazuje největší teplotní závislost c_i čeřiva [5];

b) způsobena poměrně vysokou koncentrací difundujícího plynu ve sklovině. Tuto podmínku splňují OH skupiny ve sklovině a čeřivo.

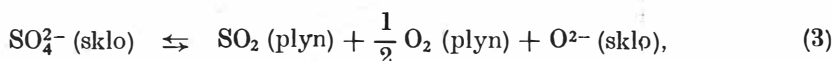
Teoreticky je tedy růst bublin způsoben čeřivem. V literatuře byly publikovány četné výsledky ukazující změny složení bublin v rychle ochlazených vzorcích skloviny během tavení a čeření [2], [3], [6], [7], jejichž výsledky jsou sumárně znázorněny na obr. 4. Při pomalém ochlazení (v průmyslových výrobcích) však čeřicí plyny prakticky nebyly nalezeny [8]. Obojí svědčí o tom, že čeřivo způsobuje růst bublin difúzí plynu jím uvolňovaného. Čeřivo je pak možno definovat jako minoritní přísadu sklářské vsázky, u které v úzkém a vhodném teplotním rozmezí dochází k přesunu rovnováhy za vzniku přesycení taveniny plynem vůči bublinám. Účinek nejběžnějších typů čeřiv lze tedy popsat rovnicemi:



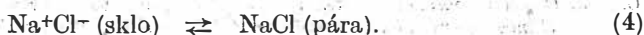
Obr. 4. Sumární znázornění výsledků laboratorního sledování složení bublin v závislosti na čase; 1 — bez čeřiv (obsah CO₂), 2 — s čeřivou (obsah čeřicího plynu).



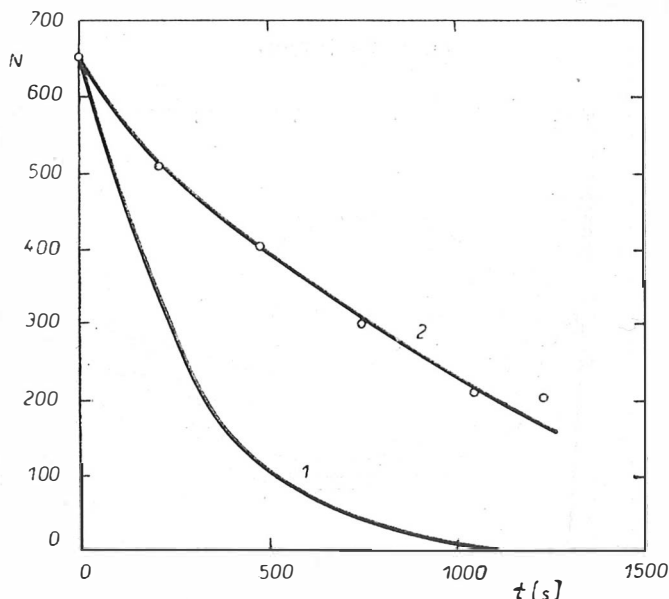
$$K = \frac{a_{\text{As}^{3+}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{As}^{5+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}$$



$$K = \frac{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$



Z uvedených rovnic plyne rovněž řešení otázky porovnatelnosti jednotlivých čerčiv a předpovědí jejich účinku. Známe-li hodnoty rovnovážných konstant, koncentrací popř. aktivit a parciálních tlaků plynů za daných podmínek, jakož i aktivity nebo koncentrace iontů čerčiva ve sklovině, lze zjistit hnací síly difúze a porovnávat jednotlivá čerčiva a skloviny. Skutečnost, že tyto hodnoty zatím běžně dostupné nejsou, je příčinou toho, že čerčiva nebo skloviny jsou vzhledem ke svým čerčícím schopnostem prozatím porovnávány pouze na základě čerčících experimentů. U chloridu sodného zatím není známo dosti o jeho vazbě ve sklovině, proto nemůžeme provádět přenos výsledků z jedné skloviny na druhou ani za předpokladu znalosti rozpustnostních dat v jedné ze sklovin.



Obr. 5. Srovnání teoretického a experimentálního průběhu závislosti počtu bublin na čase pro sodno-vápenatou sklovinu při 1400 °C obsahující 0,5 % As_2O_3 + Na_2O j. NaNO_3 .;
1 — teoretický průběh,
2 — experimentální průběh.

Protože se ukázalo, že každá vsázka může být za dané čerčící teploty charakterizována hodnotou průměrné rychlosti růstu bublin (9), bylo možno odvodit obdobnou rovnici pro úbytek rostoucích bublin z taveniny:

$$n_{t\tau} = n_{i0} \left(1 - \frac{\omega a_{i0}^2 \tau}{h_R} - \frac{\omega k a_{i0} \tau^2}{h_R} - \frac{\omega k^2 \tau^3}{3 h_R} \right), \quad (5)$$

kde

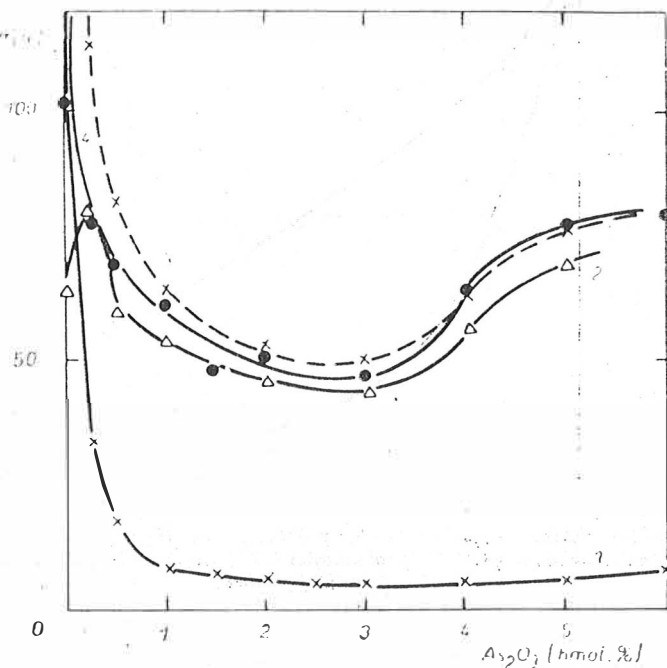
$$k = \frac{a_{t\tau} - a_{i0}}{\tau}, \quad (6)$$

Srovnání experimentálních výsledků s rovnicí (5) je uvedeno na obr. 5. Srovnání ukazuje, že ve skutečnosti je úbytek bublin mnohem pomalejší, než by odpovídalo rovnici (5); rozdíl nemůže být způsoben předpoklady přijatými při odvozování.

Vrátíme-li se k obr. 2, můžeme konstatovat, že typická přímková závislost mezi α a τ by neprocházela počátkem, což by mohlo svědčit o tvorbě těchto bublin až po začátku tavení.

Pro teoretické posouzení možné nukleace bublin nemáme opět potřebná data, avšak tuto otázku bylo možno rovněž řešit fotografickým sledováním taveniny za čerčích teplot. Byla zjištěna nukleace bublin na nerozpuštěných zrních písku ve sklovině za čerčích teplot a při použití čerčiv. Homogenní nukleace a nukleace ve sklovině bez čerčiv nebyly pozorovány. Důsledkem heterogenní nukleace bublin za čerčích teplot je skutečnost, že poslední bubliny v tavenině vznikají v okamžiku rozpuštění zrna písku, tj. že mezi časy potřebnými pro průběh určitých dějů existuje aditivní vztah (9):

$$\tau_M = \tau_D + \tau_{RN}. \quad (7)$$



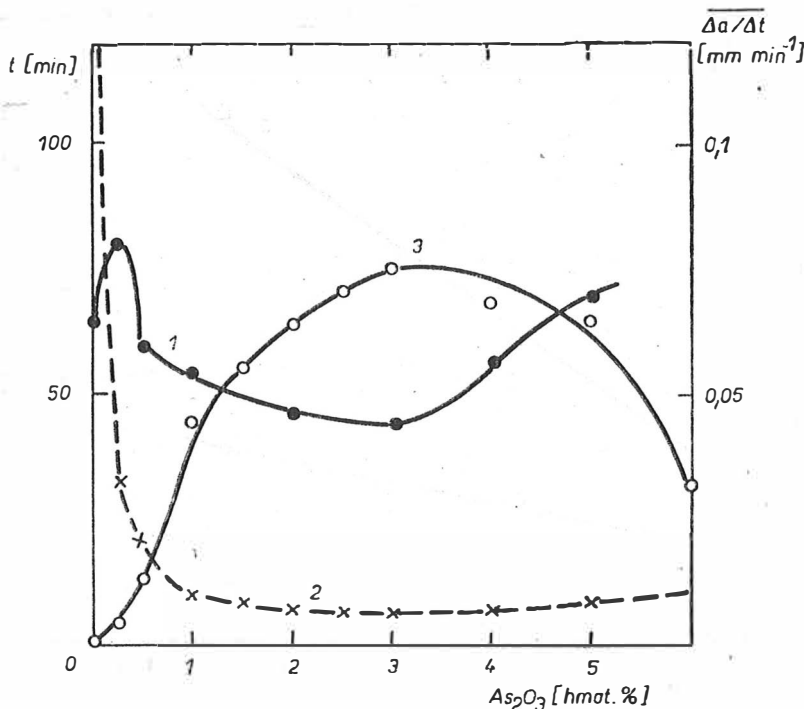
Obr. 6. Experimentální důkaz platnosti aditivního vztahu pro čerčivo $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$ při 1400°C
1 — τ_{RN} , 3 — $\tau_D + \tau_{RN}$, 2 — τ_D , 4 — τ_M .

Ze vztahu (7) vyplývá důležitá souvislost mezi čerčením a nejvýznamnějším z tavících dějů, tj. rozpouštěním písku. Za podmínek konstantní teploty lze tedy předpovědět hodnotu τ_M , známe-li τ_D a τ_{RN} . Hodnotu τ_{RN} můžeme získat z rovnice (5) za podmínky $n_i\tau = 0$, hodnotu τ_D lze s určitými avšak překonatelnými obtížemi zjistit experimentálně nebo z navržených teoretických rovnic. Těchto možností bylo využito při experimentálním důkazu platnosti aditivního vztahu (7), hodnota τ_M byla zjištěna rovněž experimentálně sledováním zářivosti vzorku roztažené skloviny (10) a porovnána se součtem τ_D a τ_{RN} . Důkaz platnosti aditivního

vztahu pro jedno z čeřiv za čeřící teploty je na obr. 6. Platnost aditivního vztahu začíná právě v oblasti koncentrace čeřiva, kde začíná i nukleace bublin na zrnech písku, jak bylo pozorováno při fotografických experimentech.

Závislosti v obr. 6 a obdobné závislosti pro ostatní běžná čeřiva (síran a chlorid sodný) umožňují zjištění dalších skutečností:

1. τ_{RN} je velmi malé ve srovnání s τ_D .
2. Existuje minimum na křivce závislosti τ_M versus koncentrace čeřiva.
3. Existuje minimum na křivce závislosti τ_D versus koncentrace čeřiva.



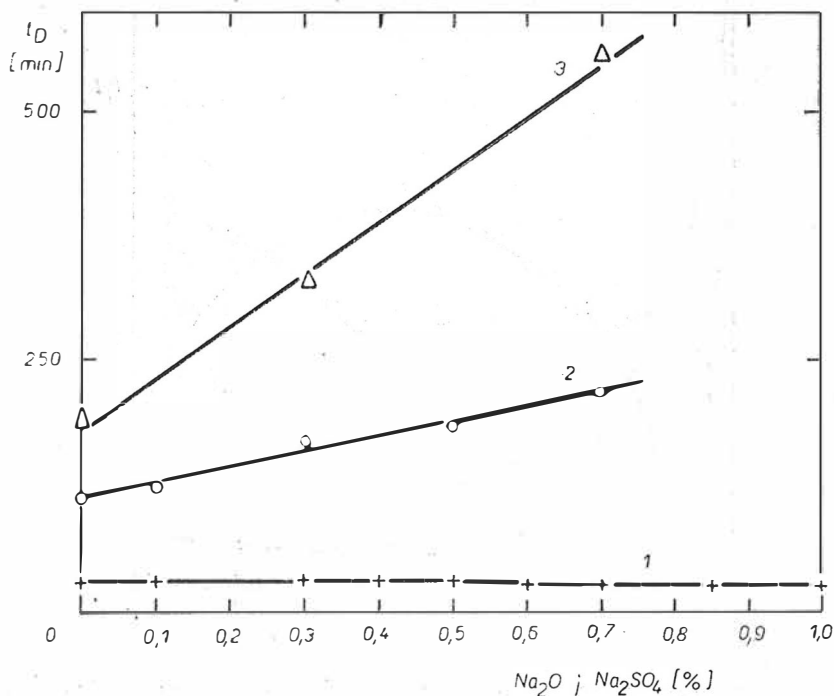
Obr. 7. Závislost hodnot průměrné rychlosti růstu bublin k a hodnot τ_D na koncentraci As_2O_3 v kombinaci s NaNO_3 ve vsázce při 1400°C .

1 — τ_D , 3 — k ; 2 — τ_{RN} .

Vzhledem k bodu 1 je zřejmé, že doba tavení a čeření τ_M je ovlivněna především rychlostí rozpouštění písku. Hledáme-li příčiny optima v koncentraci čeřiva, je nutno si všimnout ještě vztahu mezi rychlostí rozpouštění zrn písku a rychlostí růstu bublin za stejných podmínek, jak ukazuje obr. 7 na případě sodnovápenaté skloviny obsahující jako čeřivo $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$ ve vsázce. Tento obrázek názorně ilustruje, že minimální hodnota τ_D se nachází ve stejné oblasti jako maximální hodnota rychlosti růstu bublin k . Filmy tavení a čeření ukázaly, že příčinou této souvislosti je vznik intenzivního proudění v důsledku rychlého výstupu rostoucích bublin. Zde je zřejmý úzký vztah mezi rozpouštěním písku a průběhem čeření. Pokles průměrné rychlosti růstu bublin při extrémně vysokých koncentracích čeřiva je pravděpodobně způsoben změnami aktivity kyslíkových iontů v tavenině.

Na základě uvedených výsledků lze tedy vysvětlit pojem tzv. optimální koncentrace čeriva, byť je za vysoké teploty tato koncentrace mnohem vyšší, než bývá používána při tavení v průmyslovém zařízení.

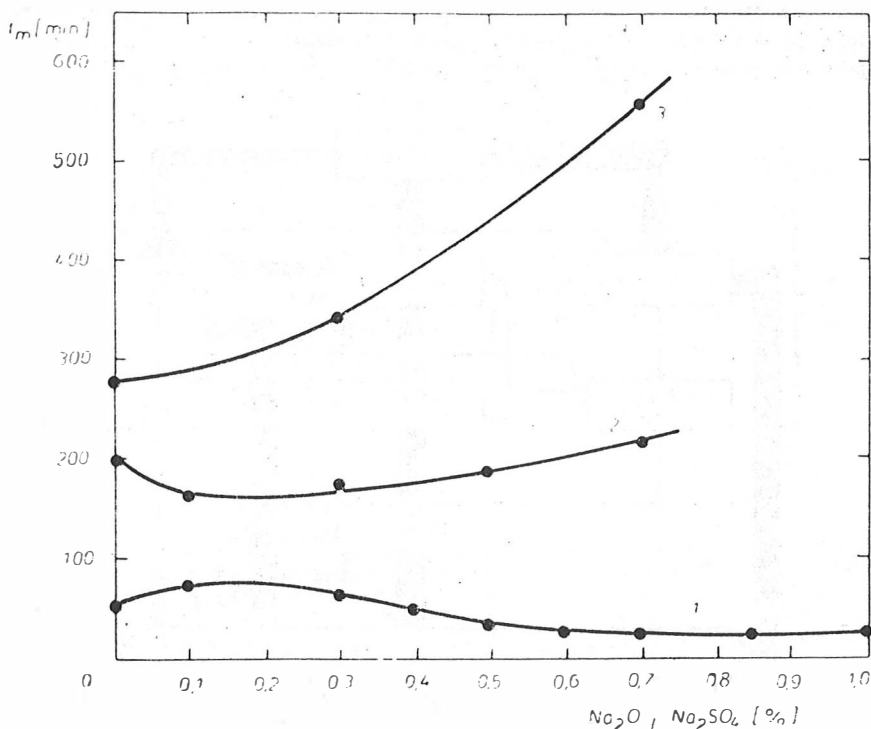
Na příkladu modelové sodnovápenaté skloviny a konstantních podmínek bylo takto možno vysvětlit hlavní pojmy kolem čerení a čeriv a provést kvalitativní popis. Teoreticky již není problémem přenášet výsledky i na jiné skloviny. Nyní bude třeba si všimnout čerení a jeho souvislosti za časově proměnných podmínek, tj. za časově proměnné teploty, jak odpovídá skutečnému průmyslovému tavení. Průmyslový režim je volen prakticky vždy tak, že teplotní křivka má jediné maximum, jež spadá do oblasti čerení. V oblasti nižších teplot budou čeriva prakticky



Obr. 8. Závislost doby rozpouštění písku τ_D na koncentraci Na_2SO_4 ve vsázce při různých teplotách tavení;
1 — 1470 °C, 3 — 1200 °C, 2 — 1300 °C.

neúčinná, jak odpovídá výsledkům získaným za konstantní teploty. Experimentálně bylo prokázáno, že tzv. aditivní vztah platí i za tavicího režimu s proměnnou teplotou, pokud čerení probíhá za teploty a při koncentraci čeriva, kdy dochází k heterogenní nukleaci bublin [11]. Lze ovšem očekávat, že se značně zvýší doby potřebné pro rozpouštění zrn písku vzhledem k nižším teplotám tavení [11]. Experimenty ukázaly, že doba rozpouštění písku je ovlivněna za nižších teplot i koncentrací čeriva, jak je zřejmé z obr. 8 [11]. Obrázek ukazuje, že za nižších teplot čeriva zpomalují rozpouštění zrn písku. Volíme-li nyní nejjednodušší teplotní režim jedné tavicí a jedné čerící teploty, dostáváme na základě platnosti aditivního vztahu závislosti mezi celkovou dobou tavení τ_M a koncentrací čeriva zachycené na obr. 9.

Uvedené křivky vysvětlují již lépe pojem optimální koncentrace čeřiva. Tato koncentrace je v podstatě kompromisem mezi nepříznivým působením čeřiva na rozpouštění zrn písku za nižších teplot a příznivým působením jak na rozpouštění písku, tak na výstup bublin za teplot vyšších. Přenos výsledků tavicích a čeřících zkoušek prováděných za jediné konstantní teploty v laboratorním uspořádání na skutečné zařízení není tedy spolehlivý. Uvedené nám ukazuje již třetí souvislost mezi hlavním tavicím dějem, tj. rozpouštěním písku a čeřením.

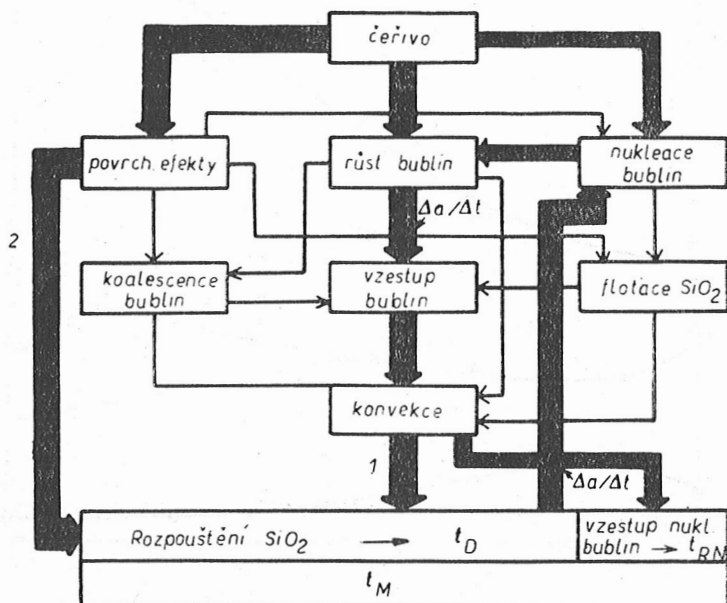


Obr. 9. Závislost celkové doby tavení τ_m na koncentraci Na_2SO_4 ve vsázce pro jednoduché teplotní režimy;
 1 — tavení i čeření při 1470 °C, 2 — tavení při 1300 °C, čeření při 1470 °C, 3 — tavení při 1200 °C, čeření při 1470 °C.

V podstatě lze účinek čeřiva na celkovou dobu tavení znázornit blokovým schématem na obrázku 10. Hlavní vztahy popsané v tomto článku jsou naznačeny silnými šipkami. Jak je zřejmé, doba výstupu nukleovaných bublin τ_{RN} je ovlivněna pouze růstem bublin (nukleace je podle fotografických sledování rychlá). Vliv ostatních dějů na průběh tavení pak můžeme zjišťovat sledováním rozpouštění písku za vhodně zjednodušených podmínek. V běžném tavicím zařízení s proměnnou teplotou je vlastně eliminován příznivý vliv míchání rostoucími bublinami na rozpouštění zrn písku, tj. neexistuje vztah označený číslem 1. Je tedy zřejmé, že nejvýhodnější by bylo tavení za vysokých čeřících teplot — to je pravděpodobně jedna z příčin vysokého měrného výkonu celoelektrických tavicích agregátů. Odtud však vede

ještě jiná cesta ke zvýšení výkonů při klasickém způsobu tavení. Vzhledem k tomu, že platí aditivní vztah (7) a dále že je τ_D prakticky vždy mnohem větší než τ_{RN} , lze podstatně zvýšit výkon agregátu mícháním tavené skloviny v tavicí části vany za nižších teplot — v cestě tomuto způsobu tavení stojí jen některé technické problémy.

Při současných znalostech můžeme uvažovat o jejich aplikaci na průmyslové zařízení. Víme již, že průběh čerení je za běžných tavicích podmínek neodlučně spjat s rozpouštěním zrn písku. Vzhledem ke komplikovaným podmínkám uvnitř zařízení jsme odkázáni na jeho modelování. Zatím ještě nemáme k dispozici takový matematický model, jenž by uvažoval při řešení bilančních rovnic i nehomogenity přítomné ve sklovině. Matematické a fyzikální modelování pracuje zatím se sklovinou jako s homogenní kapalinou, a tak především oblast počátku tavení může být



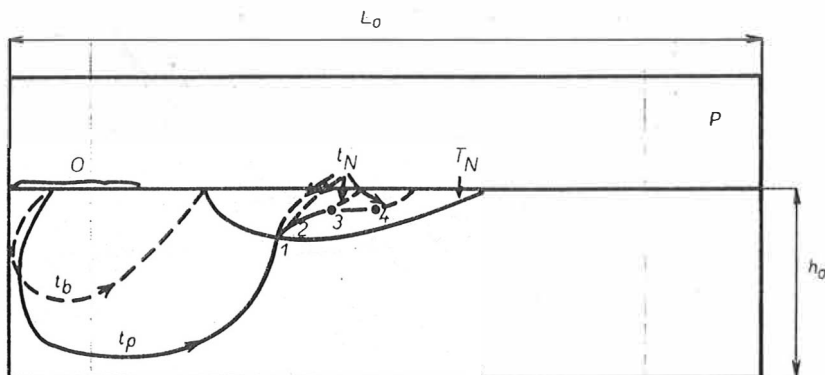
Obr. 10. Schéma vztahů mezi jednotlivými ději zahrnutými v čerení při použití čeriva;
1 — vztahy uplatňující se především za vysokých teplot, 2 — vztahy uplatňující se především za nízkých teplot,

zkreslena oproti skutečnosti. Průběh čerení — a také průběh tavení — v zařízení sledujeme tak, že do zvolených míst v zařízení umísťujeme hypotetické nehomogeneity — zrna písku nebo bubliny — a sledujeme jejich osudy během tavení. Tento způsob nám může přinejmenším dát kvalitativní obraz o schopnostech zařízení, poskytne možnost porovnání různých variant i aplikace laboratorních dat na zařízení a poměrně věrný obraz těch oblastí vany, kde koncentrace nehomogenit není vysoká.

Na základě uvedených poznatků o návaznosti mezi rozpouštěním zrn písku a výstupem bublin je třeba postupovat podle obrázku 11 [12]. Je tedy zřejmé, že při sledování průběhu čerení je nutno současně sledovat i rozpouštění zrn písku. Situace se zjednoduší, jestliže všechna odebíraná sklovina bude procházet oblastí čerících teplot (kde dochází k heterogenní nukleaci bublin). Pak poslední odstraňované

bubliny budou s nejvyšší pravděpodobností nukleované, k jejich popisu postačí zjistit laboratorně rychlost růstu nukleovaných bublin (vztah (5) a (6)). Ke sledování rozpouštění písku přibližně postačí např. laboratorně získaná teplotní závislost doby rozpouštění při zachování složení vsázky a poměru střeptů. Neprochází-li veškerá odebíraná sklovina nad nukleační izotermou, je třeba ve vaně modelovat i bubliny vzniklé rozkladem vsázky — zde prozatím víme jen velmi málo o počátečních velikostech vzniklých bublin. Protože účinek čeřiv na chování bublin je za nižších teplot nepatrný a doby setrvání v zařízení mohou být velké, je třeba brát v úvahu vliv dalších plynů obsažených ve sklovině na osud jednotlivých bublin, jakož i vliv místních podmínek. Řešit tento problém je možné dvojím způsobem:

a) Laboratorně sledovat rychlost změny rozměrů bublin v závislosti na teplotě — tento způsob je jednodušší, ale není vhodný v případě komplikovaného průběhu teplot podél dráhy bubliny. Příklad uvádí obr. 12.



Obr. 11. Schematický průběh rozpouštění zrnka písku na vybrané proudnici a sledování výstupu bubliny z téhož počátečního místa, P — sklářská pec v podélném osovém řezu, h_0 — výška vrstvy skloviny, L_0 — celková délka sklářské pece, O — jedno ze startovacích míst zrn písku a bublin, t_p — trajektorie rozpouštějícího se zrna písku, t_b — trajektorie bubliny, T_N — nukleační izoterma, 1 — místo, kde dojde k úplnému rozpouštění zrna písku, 4 — úsek dráhy zrna písku, na kterém může dojít k heterogenní nukleaci bublin.

b) Odvodit systém diferenciálních rovnic, které popisují změny rozměrů a složení bublin při existenci několika rozpouštěných plynů ve sklovině (11).

Systém diferenciálních rovnic zmíněných v bodu b) má pro případ difúze CO_2 , H_2O , N_2 a čeřivého plynu jakož i konstantní teploty tento tvar (obr. 13):

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{2g^2 \varrho^2 a^3}{27\eta(p_v + \varrho gh + 4\sigma/3a)} + \frac{0,381RTg^{\frac{1}{3}}\varrho^{\frac{1}{3}}}{M_r\eta^{\frac{1}{3}}(p_v + \varrho gh + 4\sigma/3a)} \left[\kappa D_r^{\frac{2}{3}}(m_{or} - m_{ir}) + \right. \\ \left. + \frac{M_r}{M_{\text{CO}_2}} D_{\text{CO}_2}^{\frac{2}{3}}(m_{0\text{CO}_2} - m_{i\text{CO}_2}) + \frac{M_r}{M_{\text{H}_2\text{O}}} D_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{2}{3}}(m_{0\text{H}_2\text{O}} - m_{i\text{H}_2\text{O}}) + \right. \\ \left. + \frac{M_r}{M_{\text{N}_2}} D_{\text{N}_2}^{\frac{2}{3}}(m_{0\text{N}_2} - m_{i\text{N}_2}) \right], \quad (8)$$

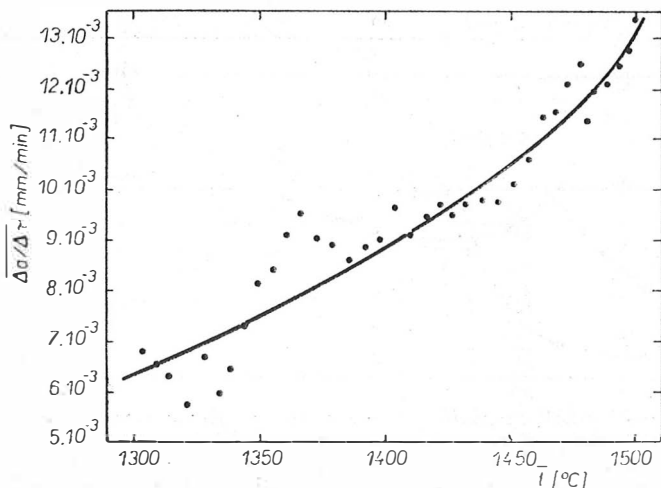
$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{1,14RTD_{\text{CO}_2}^{\frac{2}{3}}g^{\frac{1}{3}}\varrho^{\frac{1}{3}}(m_{0\text{CO}_2} - m_{i\text{CO}_2})}{M_{\text{CO}_2}\eta^{\frac{1}{3}}a} - \frac{3p_{\text{H}_2\text{O}}}{a} \frac{da}{d\tau}, \quad (9)$$

$$\frac{dp_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = \frac{1,14RTD_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{3}}g^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{2}{3}}(m_{o\text{H}_2\text{O}} - m_{i\text{H}_2\text{O}})}{M_{\text{H}_2\text{O}}\eta^{\frac{1}{3}}a} - \frac{3p_{\text{H}_2\text{O}}}{a} \frac{da}{d\tau}, \quad (10)$$

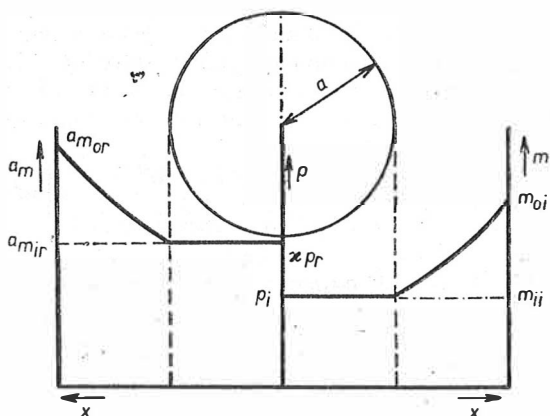
$$\frac{dp_{\text{N}_2}}{d\tau} = \frac{1,14RTD_{\text{N}_2}^{\frac{1}{3}}g^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{2}{3}}(m_{o\text{N}_2} - m_{i\text{N}_2})}{M_{\text{N}_2}\eta^{\frac{1}{3}}a} - \frac{3p_{\text{N}_2}}{a} \frac{da}{d\tau}, \quad (11)$$

$$\frac{dh}{d\tau} = - \frac{2g\rho a^2}{9\eta}, \quad (12)$$

kde hodnoty m_{ii} , tj. rovnovážné koncentrace plynů na fázovém rozhraní bublina — tavenina lze získat za vztahů (2) — (4) a podobných rovnovážných vztahů pro ostatní rozpuštěné plyny [11].



Obr. 12. Závislost průměrné rychlosti růstu bublin v bílé obalové sklovině na teplotě.

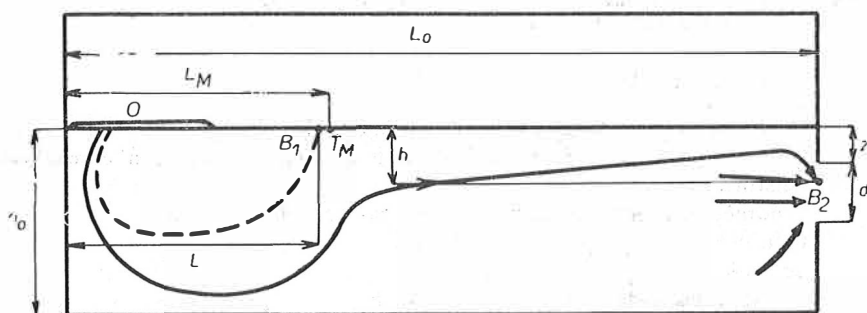


Obr. 13. Průběh koncentrací difundujících složek v bublině a jejím okolí, je-li chování bubliny řízeno difúzí plynů.

Je-li systém rovnic (8) — (12) řešen postupně v různých místech sklářské vany, tj. za proměnné teploty, je možno získat dráhy bublin v zařízení i kvalitativní vyhodnocení čerících schopností vany. Z rovnic je zřejmé, že k řešení je třeba množství experimentálních dat, zejména o rozpustnostech plynů; tato data jsou ovšem nezbytná i při porovnávání různých sklovín z hlediska čeření, jak již bylo řečeno. Jestliže maximálně zjednodušíme systém rovnic (8) — (12), tj. zanedbáme difúzi všech plynů s výjimkou čerícího plynu a zanedbáme vliv povrchového napětí a hydrostatického tlaku (odpovídá podmínkám v tenké vrstvě za čerících teplot), dostaneme systém pouze dvou rovnic, zjednodušené rovnice (8) a rovnice (12). Rovnice (8) pak bude mít tvar:

$$a = a_0 + \frac{0,381 \kappa D_r^{\frac{2}{3}} g^{\frac{1}{3}} \varrho^{\frac{1}{3}}}{\varrho_r' \eta^{\frac{1}{3}}} (m_{0r} - m_{1r}) \tau. \quad (13)$$

Vztah (13) odpovídá rovnici (6), jejíž průběh byl v čerící oblasti mnohokrát experimentálně prokázán.



Obr. 14. Odvození čerícího kritéria K_c .

Pro názorné vyhodnocení čerících schopností vany bývají používána různá čerící kritéria. Je možno např. navrhnout toto čerící kritérium [12] (obr. 14):

$$K_c = \frac{L}{L_0} + f(h); L < L_0; f(h) = 0, \quad (14)$$

$$L = L_0 : f(h) = \frac{h - z}{d}.$$

Zde $K_c < 1$, jestliže bublina nevyplave z vany a $K_c > 1$, jestliže bublina odchází s odebranou sklovinou.

V současné době je tedy poznání o čeření na takové úrovni, že úkoly dané na počátku této přednášky jsou přibližně splněny a můžeme činit opatrné pokusy o řízení tohoto pochodu ve sklářské peci. Zejména však můžeme provádět porovnání různých variant a zdokonalit přenos laboratorních dat na konkrétní zařízení. Přesnějšímu popisu se zatím staví do cesty malá znalost poměrů v počátečních stadiích tavení, zejména pak ve stadiu reakcí vsázky.

Uvedená cesta je cestou klasickou, která je založena na poznání běžného tavícího zařízení a intenzifikaci na základě tohoto poznání. Můžeme však vyjít z dané úrovně

poznatků a volit cestu netradiční, např. hledat nová čeriva, jiné způsoby čerení, jiné teplotní a tlakové podmínky a jiné typy zařízení. Tato cesta je zatím v počátcích, ale zdá se, že v blízké budoucnosti nebude bez dobrých výsledků.

Literatura

- [1] Cable M.: Glass Technol. 2. 60. (1961).
- [2] Cable M., Clarke A. R., Haroon M. A.: Glass Technol. 10, 15 (1969).
- [3] Cable M., Clarke A. R., Haroon M. A.: Glass Technol. 9, 101 (1968).
- [4] Němec L.: Glass Technol. 15, 153 (1974).
- [5] Götz J., Němec L., Žlutický J.: Intenzifikace tavení a čerení, zpráva o práci prováděné v rámci smlouvy o VHČ, Praha (1975).
- [6] Cable M., Haroon M. A.: Glass Technol. 11, 48 (1970).
- [7] Appen A. A., Poljakova L. B.: Stěkol. Prom. [7] 18 (1938).
- [8] Žlutický J.: Soukromé sdělení.
- [9] Němec L.: Jour. Am. Ceram. Soc. 60, 436 (1977).
- [10] Žlutický J., Němec L.: Provozní zařízení pro sledování čerení sklovin při teplotách jejího tavení: A. O. 182 536 (1977).
- [11] Götz J., Němec L., Žlutický J.: Dílčí závěrečná zpráva úkolu IV - 5 - 3/4: Fyzikálně - chemická interakce v silikátových taveninách, Praha (1978).
- [12] Götz J., Němec L., Žlutický J.: Intenzifikace tavení a čerení. Zpráva o práci prováděné v rámci smlouvy o VHČ, Praha (1977).

SEZNAM SYMBOLŮ

$n_{i\tau}$	počet bublin i -té třídy velikostí v objemu skloviny
n_{i0}	počet bublin i -té třídy velikostí v objemu skloviny na počátku sledování
ρ	hustota skloviny
a_{i0}	poloměr bubliny i -té třídy velikostí na počátku sledování
$a_{i\tau}$	poloměr bubliny i -té třídy velikostí
a	poloměr bubliny
a_i	aktivita rozpuštěné složky ve sklovině
h_R	výška čerené vrstvy skloviny
h	vzdálenost bubliny od hladiny
η	viskozita skloviny
τ_t	čas
D_i	difúzní koeficient
c_i	rovnovážná koncentrace plynu na fázovém rozhraní
c_0	koncentrace plynu rozpuštěného ve sklovině
ω	$= 2g\rho/9\eta$
k	průměrná rychlost růstu bublin
τ_M, t_M	celková doba nutná k rozpuštění písku a odstranění bublin
τ_D, t_D	doba nutná k rozpuštění písku
τ_{RN}, t_{RN}	doba nutná pro vyčerení nukleovaných bublin
M_i	molekulová hmotnost
R	univerzální plynová konstanta
κ	změna počtu molů difundujícího plynu, dochází-li k jeho disociaci
m_{0i}	hmotová koncentrace difundujícího plynu ve sklovině
m_{ii}	hmotová rovnovážná koncentrace difundujícího plynu ve sklovině na fázovém rozhraní
T	absolutní teplota
p_v	vnější tlak
σ	povrchové napětí skloviny

p_i	parciální tlaky difundujících plynů v bublině
r	index označující čeřící plyn
ρ_i	hustota plynu
K_c	čeřicí kritérium
L_0	celková délka vany
L_M	vzdálenost mezi čelní stěnou a maximem teplot
T_M	teplotní maximum
B_1, B_2	dráhy bublin
O	počátek sledování zrna písku nebo bubliny
h_0	celková výška skloviny ve vaně
L	vzdálenost od čelní stěny, ve které bublina vyplave k hladině nebo odchází z vany
d	výška odběrového otvoru (průtoky)
z	vzdálenost mezi horní hranou odběrového otvoru (průtoky) a hladinou skloviny
