

VLIV CHEMICKÝCH URYCHLOVAČŮ NA ROZPOUŠTĚNÍ SiO_2 PŘI TAVENÍ OBALOVÉHO SKLA

MIROSLAV RADA

Katedra technologie silikátů VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 19. 1. 1981

V práci byl sledován vliv chemických urychlovačů (síranu sodného a kombinace síranu sodný–fluorid sodný, resp. vápenatý) na kinetiku tavení a celkovou dobu tavení obalové skloviny. Stanovení nezreagovaného množství SiO_2 v tavenině bylo provedeno metodou chemickou, využívající vlastností kyseliny hexafluorokřemičité jako selektivního rozpouštědla. Bylo zjištěno, že fluoridy v kombinaci se síranem v množství 0,3 % SO_3 a 0,645 % F^- (vztaheno na 100 dílů skla) nemají tak příznivý vliv jako samotné sírany v množství 0,3 % SO_3 (vztaheno na 100 dílů skla).

ÚVOD

Při tavení skla, které je základním procesem výroby skla a které je ovlivněno řadou chemických, fyzikálních a fyzikálně chemických faktorů, je nejpomalejším, a tedy řídicím dějem rozpouštění zbytků zrn sklářského písku ve sklovině.

Z ekonomických a energetických důvodů je třeba tento pochod urychlit. Jednou z cest, kterou lze daného cíle dosáhnout, je vedle změny teploty, proudění, složení knene nebo změny jiných ovlivňujících činitelů i použití chemických urychlovačů [1]—[10].

Cílem předložené práce bylo kvantitativně vyhodnotit vliv chemických urychlovačů u obalové skloviny na tento nejpomaleji probíhající proces, který v podstatné míře ovlivňuje celkovou dobu tavení skla.

K tomuto účelu byla stanovena rychlost rozpouštění oxidu křemičitého v obalovém skle:

- a) bez chemických urychlovačů při teplotách 1350, 1400 a 1450 °C,
- b) se síranem sodným při teplotách 1350, 1400 a 1450 °C,
- c) se síranem a fluoridem sodným při teplotách 1300, 1350 a 1400 °C,
- d) se síranem sodným a fluoridem vápenatým při teplotách 1300, 1350 a 1400 °C.

Množství nezreagovaného oxidu křemičitého bylo zkoumáno metodou selektivního rozpouštění skloviny v kyselině hexafluorokřemičité [11], [12].

Pro určení celkové doby tavení bylo nutné zjistit průběh závislosti teploty liquidus ve výše uvedeném skle na obsahu SiO_2 při zachování vzájemných poměrů mezi ostatními složkami.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků a metodika měření

Kinetika rozpouštění SiO_2 byla sledována u obalové skloviny bez chemických urychlovačů a za jejich přítomnosti. Oxidové složení použitých skel udává tabulka I.

Vzorky požadovaného chemického složení byly taveny při teplotách 1300, 1350, 1400 a 1450 °C po dobu 20, 30, 40, 50 a 60 minut v PtRh kelímecích v silitové peci.

Po předepsané tepelné expozici byl vzorek prudce ochlazen na teplotu místnosti

Tabulka I

Oxidové složení měřených skel

Oxidy	Složení měřených skel v hmot. %			
	1	2	3	4
SiO ₂	71,940	71,940	71,940	71,940
Al ₂ O ₃	2,520	2,520	2,520	2,520
MgO	2,880	2,880	2,880	2,880
CaO	8,300	8,300	8,300	8,300
Na ₂ O	13,710	13,710	13,710	13,710
K ₂ O	0,390	0,390	0,390	0,390
Fe ₂ O ₃	0,250	0,250	0,250	0,250
SO ₃	—	0,300	0,300	0,300
F ⁻	—	—	0,645	0,645

ponořením PtRh kelímku do studené vody, kvantitativně z kelímku vyjmut, rozdrcen tak, aby beze zbytku prošel sítím o velikosti oka pod 0,1 mm a dokonale zhomogenizován. V takto připraveném vzorku byl stanoven obsah nezreagovaného oxidu křemičitého metodou selektivního rozpuštění v kyselině hexafluorkřemičitě.

K přípravě roztoku této kyseliny byla použita kyselina fluorovodíková (38—40 %) čistá a silikagel. Silikagel byl rozpouštěn v láhvi z plastické hmoty za stálého míchání a chlazení. Teplota během rozpouštění nemá přestoupit 15 °C. Po nasycení při 15 °C se teplota kyseliny udržovala při teplotě místnosti 23 °C. Postupně byla tato kyselina dosycena drceným silikagelem a nakonec zfiltrována.

Poté se stanovila doba potřebná k úplnému rozpuštění skloviny. Z rozdrceného vzorku dokonale utaveného skla č.1 byly naváženy přesně 2 g skloviny a podrobeny níže popsanému postupu. Doba rozpouštění činila 0,5, 1, 3, 5, 6 a 7 hodin. Z výsledků vynesných do grafu na obrázku 1 vyplývá, že doba potřebná k úplnému rozpuštění skloviny danou připravenou kyselinou H₂SiF₆ činí 7 hodin.

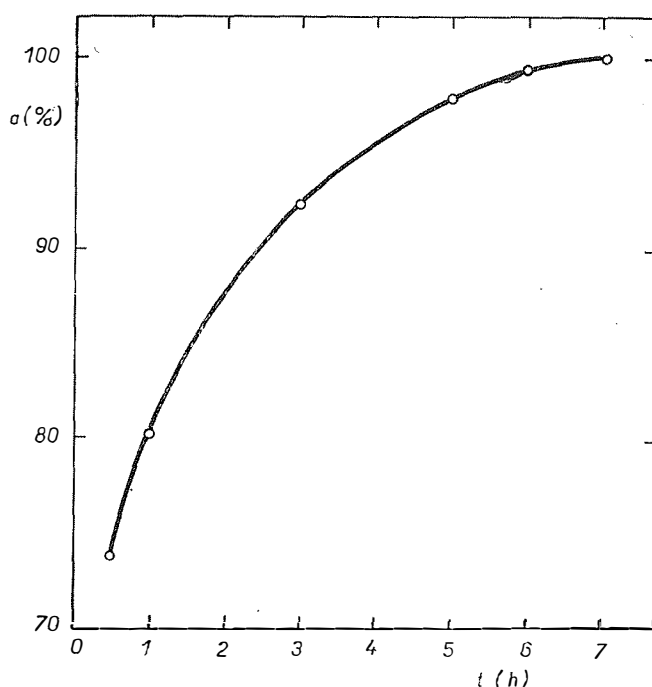
Rozpouštění skloviny v roztoku H₂SiF₆ se provádělo za konstantní teploty 50 °C udržované termostatem U10, v kelímcích z plastické hmoty za stálého excentrického míchání [13].

Vzhledem k tomu, že kyselina hexafluorkřemičitá, i přes pečlivou přípravu, rozpouští vždy v malém množství i stanovený křemičitý písek, je třeba zkalibrovat přístroj a použítou H₂SiF₆.

K tomu účelu byl vyžíhán křemičitý písek po dobu 60 minut v silitové peci při teplotě 1 300 a 1 450 °C. Tímto postupem byl získán SiO₂, který měl přibližně stejný mechanický a tepelný zpracování jako SiO₂ ve vzorcích nedokonale ustavené skloviny.

Poté byly rozpuštěny 4 vzorky skloviny s přídavkem 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 g při 1 300 °C vyžíhaného písku o zrnitosti menší než 0,1 mm. Celková hmotnost písku a skloviny opět činila přesně 2 g. Po sedmi hodinách byl roztok zfiltrován, propláchnut cca 300 ml horké destilované vody a nerozpuštěný zbytek vyžíhán a zvážen. Stejnému postupu byla podrobena sklovina s přídavkem vyžíhaného písku při 1 450 °C.

Stanovené hodnoty byly vyhodnoceny metodou nejmenších čtverců. Ze získané kalibrační přímky, jejíž analytické vyjádření $y = 1,06876x - 6,649 \cdot 10^{-3}$ vyjadřuje relaci mezi množstvím křemičitého písku přidaného ke sklovině před působením H₂SiF₆ a množstvím stanoveným po sedmi hodinách působení selektivního



Obr. 1. Časová závislost množství rozpuštěné skloviny na době působení selektivního rozpouštědla (kyseliny hexafluorokřemičité).

rozpouštědla, je možno odečíst po každém stanovení správnou hodnotu obsahu SiO_2 v analyzovaném vzorku.

Po této kalibraci bylo možno stanovit SiO_2 s přesností ± 5 relativních procent [2].

Vlastní měření

Při stanovování nezreagovaného SiO_2 ve sklovině se vzorek po definované teplotné a časové expozici 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 předem přefiltrované H_2SiF_6 při teplotě 50 °C za stálého míchání po dobu sedmi hodin. Poté se vzorek kvantitativně převede na filtr a promývá cca 300 ml horké destilované vody. Po odkapání se filtr vloží do předem zváženého porcelánového kelímku, spálí se a zbytek vyžihá v elektrické peci. Množství nezreagovaného křemičitého písku je pak dáno hmotností zbytku, upravenou o příslušnou korekci vyplývající z kalibrace.

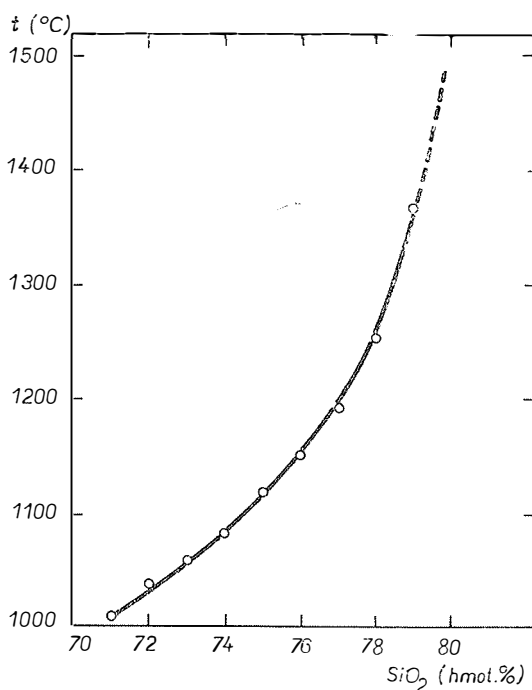
Rozpouštění vzorků v roztoku kyseliny hexafluorokřemičité probíhalo tedy za těchto podmínek:

navážka vzorku o zrnitosti pod 0,1 mm	2 g
navážka roztoku H_2SiF_6	80 g
teplota lázně během rozpouštění	50 °C
otáčení míchadla excentrické s frekvencí	90 ot./min
doba rozpouštění	7 hodin

Získané hodnoty množství nezreagovaného SiO_2 byly po korekci, vyplývající z kalibrace, přepočteny na celkové množství skla, tj. 10 g.

Pro zpracování naměřených dat pomocí níže uvedeného vztahu (1) je nutno znát hodnoty nasycených koncentrací SiO_2 ve sklovině za daných teplot. Tyto údaje je možno získat ze závislosti teploty liquidus skloviny na obsahu SiO_2 při zachování konstantního vzájemného poměru ostatních složek kmene.

Závislost teploty liquidus skloviny na obsahu SiO_2 byla určena gradientovou metodou. Bylo taveno 9 sklovin s obsahem SiO_2 71–79 hmot. %. Ostatní složky kmene zůstávaly v konstantním vzájemném poměru.



Obr. 2. Závislost teploty liquidus na obsahu SiO_2 při konstantním vzájemném poměru zbývajících složek obalové skloviny.

Pro zlepšení čerení skloviny a zamezení flotace nezreagovaných křemičitých zrn ke hladině bylo vnášeno 0,3 % SO_3 (vztaženo na 100 dílů skla) v podobě síranu amonného.

Skloviny se tavily v PtRh kelímecích v silitové peci při teplotě 1450 °C po dobu dvou hodin. Po utavení byla skla rozdracena, zhomogenizována a znovu přetavena. V takto utavených sklovinách byly můstkovou-gradientovou metodou stanoveny hodnoty teplot liquidus zkoumaných skel.

Závislost teploty liquidus obalové skloviny na obsahu SiO_2 je na obr. 2. Z této závislosti byly určeny hodnoty nasycených koncentrací m_s oxidu křemičitého a konstanty a ($a = m_s - m_0$), potřebné pro vyhodnocení zmíněného vztahu (1).

Zpracování naměřených dat

Při vyhodnocování kinetiky tavicího procesu se vychází z Hixson-Crowellova vztahu [14], který vystihuje průběh rozpouštění za proměnného povrchu pevné látky a proměnné koncentrace taveniny.

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

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

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

$$k_v = \frac{k \frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}}, \quad (3)$$

k_v — výsledná rychlostní konstanta rozpouštěcího procesu,

k — rychlostní konstanta pro chemickou reakci na rozhraní fází,

$\frac{D}{\delta}$ — rychlostní konstanta pro difúzní pochod,

D — difúzní koeficient,

δ — tloušťka difúzní vrstvy u povrchu rozpouštěné pevné látky,

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.

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

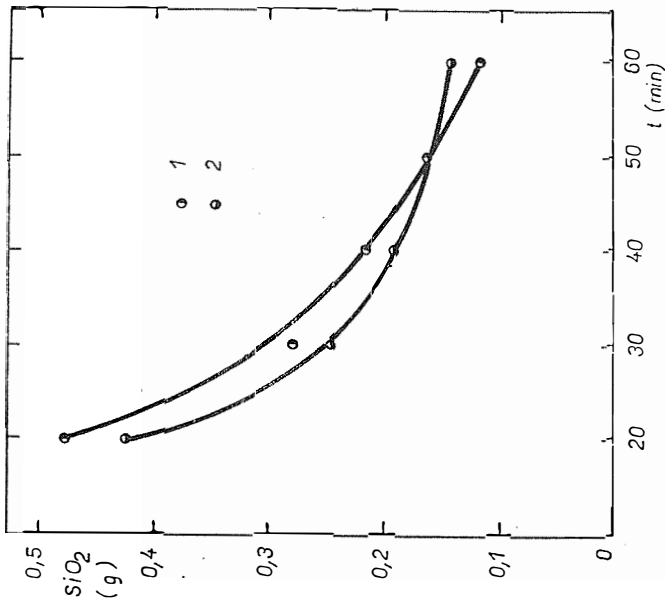
$$f(m) = A = A_0 - bt. \quad (4)$$

Naměřené hodnoty nezreagovaného oxidu křemičitého jsou graficky zpracovány na obrázcích 3—6.

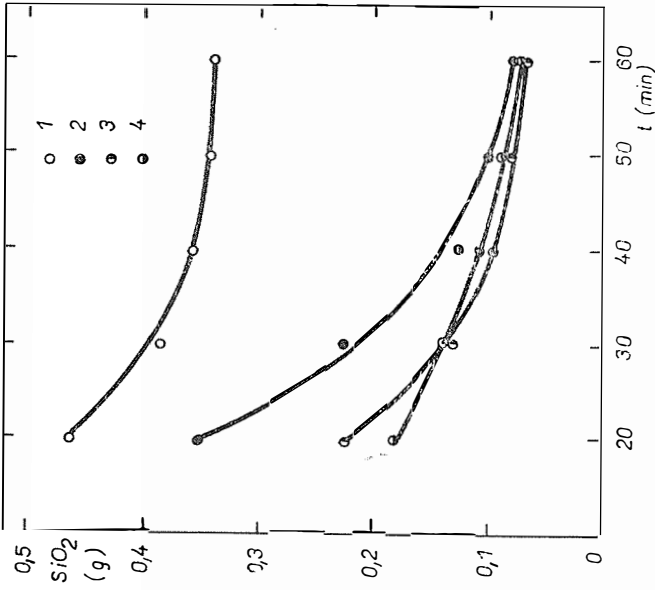
Stanovené nezreagované množství SiO_2 m bylo dosazeno do vztahu (1) a určena hodnota funkce $f(m)$.

Celková doba tavení [15] byla určena lineární extrapolací funkce $f(m)$ tak, že hodnoty funkce $f(m)$ nad 20 minut byly proloženy metodou nejmenších čtverců přímkou obecného tvaru

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

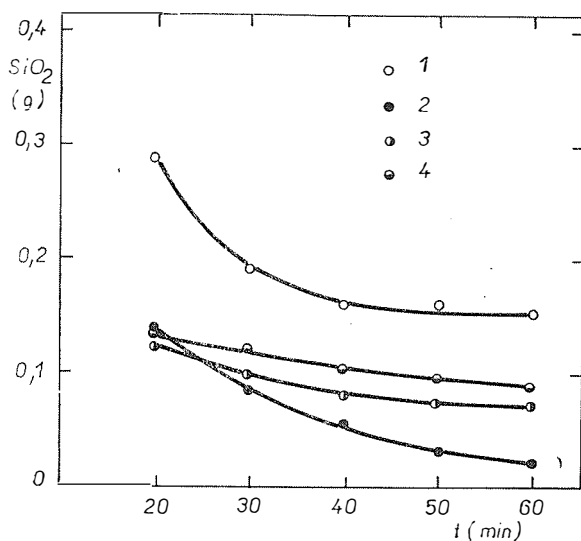


Obr. 3. Nezreagované množství SiO_2 v 10 g skla 3 a 4 v závislosti na době tavení při teplotě 1300°C ; křivka 1 — sklo 3 (s SO_3 a NaF), křivka 2 — sklo 4 (s SO_3 a CaF_2).

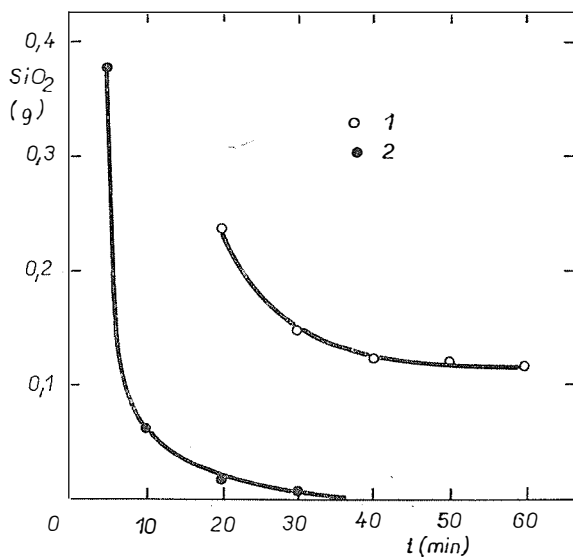


Obr. 4. Nezreagované množství SiO_2 v 10 g skla 1, 2, 3 a 4 v závislosti na době tavení při teplotě 1350°C ; křivka 1 — sklo 1 (bez chem. urychlovačů), křivka 2 — sklo 2 (s SO_3), křivka 3 — sklo 3 (s SO_3 a NaF), křivka 4 — sklo 4 (s SO_3 a CaF_2).

Vliv chemických urychlovačů na rozpouštění SiO_2 při tavení obalového skla



Obr. 5. Nezreagované množství SiO_2 v 10 g skla 1, 2, 3 a 4 v závislosti na době tavení při teplotě 1400 °C: křivka 1 — sklo 1 (bez chem. urychlovačů), křivka 2 — sklo 2 (s SO_3), křivka 3 — sklo 3 (s SO_3 a NaF), křivka 4 — sklo 4 (s SO_3 a CaF_2).



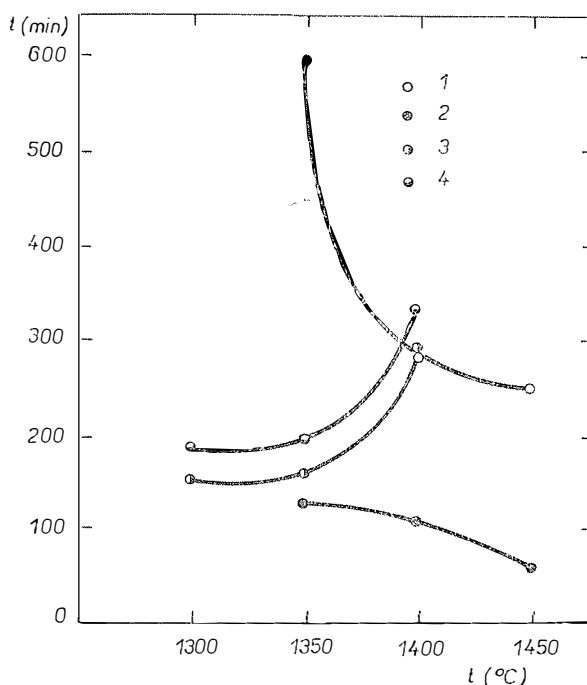
Obr. 6. Nezreagované množství SiO_2 v 10 g skla 1 a 2 v závislosti na době tavení při teplotě 1450 °C: křivka 1 — sklo 1 (bez chem. urychlovačů), křivka 2 — sklo 2 (s SO_3).

Vyhodnocením této funkční závislosti na základě experimentálních dat byly získány hodnoty konstant a a b . Celková doba tavení t byla vypočtena ze vztahu

$$t = \frac{f(m) - a}{b} \quad (6)$$

po dosazení $f(m)$ pro $m = 0$ (veličina m dosáhne při úplném rozpuštění veškerých zrn SiO_2 nulové hodnoty).

Celková doba tavení vypočtená z experimentálních dat pro jednotlivé teploty u skel 1—4 je graficky znázorněna na obr. 7.



Obr. 7. Celková doba tavení stanovená experimentálně v závislosti na teplotě tavení pro skla 1, 2, 3 a 4: křivka 1 — skl. 1 (bez chem. urychlovačů), křivka 2 — skl. 2 (SiO_3), křivka 3 — skl. 3 (SiO_3 a NaF), křivka 4 — skl. 4 (SiO_3 a CaF_2).

DISKUSE

Z práce [16], v níž byl zkoumán vliv zrnitosti písku na průběh tavicího procesu skloviny „Float“, vyplynulo, že celkovou dobu tavení ovlivňuje vždy největší frakce písku. Proto byla k vyhodnocení vlivu chemických urychlovačů na kinetiku tavení (celkovou dobu tavení) použita frakce písku 0,60—0,75 mm, kterou je možno uvažovat jako mezní při používání sklářského písku s upravenou zrnitostí. Tato frakce je výhodná i pro vyhodnocování kinetické rovnice (1).

Experimentálně získané hodnoty m byly vedle hodnot m_s (množství SiO_2 obsažené ve sklovině, která má teplotu liquidus shodnou s teplotou tavení) dosazeny do kinetické rovnice (1), resp. (5).

Veličina m_s byla stanovena experimentálně gradientovou metodou měření teploty liquidus sklovin s rostoucím obsahem SiO_2 při zachování konstantního vzájemného poměru ostatních složek.

Jak naznačují obr. 3—6, resp. 7, je výhodné používat při tavení obalové skloviny chemických urychlovačů. Pro urychlení tavicího procesu je možné doporučit na základě experimentálních výsledků síran; kombinace urychlovačů síran-fluorid je účinná pouze do 1350°C .

Síran v množství 0,3 % SO_3 (vztaženo na 100 dílů skla) se jeví jako nejlepší urychlovač. Při teplotě 1350°C (tedy při snížení tavicí teploty o 100°C) se sklovina se síranem jako urychlovačem taví přibližně poloviční dobu než sklovina bez síranu při 1450°C ; při stejné teplotě 1450°C je pak tato doba 4krát menší (obr. 7).

Kombinace síranu s fluoridy v množství 0,3 % SO_3 a 0,645 % F^- (vztaženo na 100 dílů skla) podle provedených měření se jeví horší z hlediska urychlení tavicího procesu než samotný síran. Pravděpodobnou příčinou je zvýšená flotace nezreagovaných zrn SiO_2 ke hladině, která vede ke zpomalení procesu rozpouštění křemičitého písku v okolní tavenině. Z obr. 7 je zřejmé, že při teplotě 1400°C je následkem pravděpodobné flotace výhodnější tavení samotné skloviny než skloviny s kombinací urychlovačů síran-fluorid. Do 1350°C se rozpouští křemičitý písek naopak dobře a tavicí proces se urychluje přibližně 1,5krát ve srovnání s taveninou při 1450°C bez chemického urychlovače.

Kombinace urychlovačů síran sodný-fluorid sodný se zdá být výhodnější (ovšem bez výrazného rozdílu) než kombinace síran sodný-fluorid vápenatý, poněvadž v případě fluoridu sodného dochází patrně k menší flotaci zrn SiO_2 ke hladině skloviny. To by potvrzovalo výsledky Endella a Strasmanna [4], kteří uvádějí, že stejné množství NaF způsobí pozvolnější pokles viskozity než příravek CaF_2 .

ZÁVĚR

V uvedené práci byl zkoumán vliv chemických urychlovačů na kinetiku tavení a celkovou dobu tavení obalové skloviny.

Bylo zjištěno, že sklovina s 0,3 % SO_3 (vztaženo na 100 dílů skla) při 1350°C se taví přibližně poloviční dobu než sklovina při 1450°C bez chemického urychlovače, při stejné teplotě tavení 1450°C se pak celková doba tavení sníží přibližně 4krát.

Fluoridy v kombinaci se síranem v množství 0,3 % SO_3 a 0,645 % F^- (vztaženo na 100 dílů skla) nemají tak výrazný účinek jako samotné síran.

Při teplotách do 1350°C se celková doba tavení ve srovnání se sklovinou při 1450°C bez chemických urychlovačů sníží přibližně 1,5krát a z hlediska urychlení tavicího procesu je do teploty 1350°C možno kombinaci síran-fluorid doporučit.

Při teplotě okolo 1400°C dochází patrně ke zvýšené flotaci, která má za následek, že je výhodnější tavit sklovinu bez těchto chemických urychlovačů.

Fluorid sodný v kombinaci se síranem sodným má jen o něco příznivější účinek než fluorid vápenatý ve stejné kombinaci.

Literatura

- [1] Conroy A. R., Muring W. H., Bauer W. C.: The Glass Industry, 1966 (March), 1966 (February).
- [2] Šašek L.: Silikáty, 8, 27 (1964).
- [3] Bunějeva L. Ja., Poljak V. V., Tykačinskij L. D.: Stěklo i keramika, 7, 2 (1949).
- [4] Endell K., Strasmann W.: Glastechn. Ber., 9, 281 (1941).
- [5] Spitz T.: Silikáty, 3, 213 (1958).

- [6] Tykačinskij, I. D., Afanasjev A. N.: Stěklo, 2, 8 (1 958).
- [7] Šašek L.: Sborník VŠCHT v Praze, B9, 201 (1966).
- [8] Spitz T.: Kandidátská disertační práce, VPPS-Retenice, 1957.
- [9] Bezborodov M. A.: Stěklo i keramika, 10, 7 (1959).
- [10] Šašek L.: Sborník VŠCHT v Praze, B9, 183 (1966).
- [11] Danišenko E. P., Repa A. P.: Stěklo i keramika, 8, 10 (1950).
- [12] Šašek L.: Silikáty, 6, 281 (1962).
- [13] Šašek L., Med L.: Sborník VŠCHT v Praze, L3, 163 (1973).
- [14] Šašek L.: Sborník VŠCHT v Praze, B10, 27 (1967).
- [15] Závěrečná zpráva: Stanovení vlivu chemického složení na rychlost rozpouštění sklářského písku při tavení skla „Float“, VŠCHT Praha, KTS, 1976.
- [16] Závěrečná zpráva: Sledování vlivu zrnitosti písku na průběh tavicího procesu skloviny „Float“, VŠCHT Praha, KTS, 1974.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УСКОРТЕЛЕЙ НА РАСТВОРЕНИЕ SiO_2 ПРИ ВАРКЕ ТАРНОГО СТЕКЛА

Мирослав Рада

Кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт, Прага

Исследовали влияние химических ускорителей (сульфата натрия и комбинации сульфат натрия — фторид натрия или кальция) на кинетику плавления и общее время варки тарной стекломассы. Определение непрореагировавшего количества SiO_2 в расплаве проводили химическим методом с использованием кремнефтористоводородной кислоты в качестве селективного растворителя.

Было установлено, что стекломасса с 0,3 % SO_3 (при пересчете на 100 долей стекла) при 1350 °C плавится приблизительно половину времени по сравнению со стекломассой при 1450 °C без химического ускорителя, при одинаковой температуре плавления 1450 °C, общее время варки повышается приблизительно в 4 раза.

Фториды в комбинации со сульфатом в количестве 0,3 % SO_3 и 0,645 % F^- (при пересчете на 100 долей стекла) не оказывают такого благоприятного влияния по сравнению с отдельными сульфатами. Вероятной причиной является повышенная флотация непрореагированных зерен SiO_2 к уровню. При температурах до 1350 °C общее время варки по сравнению со стекломассой при 1450 °C без химических ускорителей понижается приблизительно в 1,5 раз и имея в виду ускорение плавительного процесса, можно до температуры 1350 °C рекомендовать комбинацию сульфат-фторид.

При температуре около 1400 °C происходит вероятно повышенная флотация, в результате чего более пригодным оказывается варить стекломассу без упомянутых химических ускорителей.

Фторид натрия в комбинации с сульфатом натрия оказывает на несколько более благоприятное влияние по сравнению с фторидом кальция в той же комбинации.

Рис. 1. Временная зависимость количества растворенной стекломассы от времени действия селективного растворителя — кремнефтористоводородной кислоты.

Рис. 2. Зависимость температуры ликвидус от содержания SiO_2 при постоянном взаимном отношении остальных компонентов тарной стекломассы.

Рис. 3. Непрореагированное количество SiO_2 в 10 г стекла 3 и 4 в зависимости от времени варки при температуре 1300 °C: кривая 1 — стекло 3 (с SO_3 и NaF), кривая 2 — стекло 4 (с SO_3 и CaF_2).

Рис. 4. Непрореагированное количество SiO_2 в 10 г стекла 1, 2, 3 и 4 в зависимости от времени варки при температуре 1350 °C: кривая 1 — стекло 1 (без химических ускорителей), кривая 2 — стекло 2 (с SO_3), кривая 3 — стекло 3 (с SO_3 и NaF), кривая 4 — стекло 4 (с SO_3 и CaF_2).

Рис. 5. Непрореагированное количество SiO_2 в 10 г стекла 1, 2, 3 и 4 в зависимости от времени варки при температуре 1400 °C: кривая 1 — стекло 1 (без химических ускорителей), кривая 2 — стекло 2 (с SO_3), кривая 3 — стекло 3 (с SO_3 и NaF), кривая 4 — стекло 4 (с SO_3 и CaF_2).

Рис. 6. Непрореагированное количество SiO_2 в 10 г стекла 1 и 2 в зависимости от времени варки при температуре 1450 °C: кривая 1 — стекло 2 (без химических ускорителей), кривая 2 — стекло 2 (с SO_3).

Рис. 7. Общее время варки, установленное экспериментальным путем в зависимости от температуры варки для стекла 1, 2, 3 и 4: кривая 1 — стекло 1 (без химических ускорителей), кривая 2 — стекло 2 (с SO_3), кривая 3 (с SO_3 и NaF), кривая 4 — стекло 4 (с SO_3 и CaF_2).

THE EFFECT OF CHEMICAL ACCELERATORS ON THE DISSOLUTION OF SiO_2 DURING THE MELTING OF CONTAINER GLASS

Miroslav Rada

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

The study is concerned with the effect of chemical accelerators (sodium sulphate and the combination of sodium sulphate and sodium fluoride, or sodium sulphate and calcium fluoride) on the melting kinetics and the total batch-free time of container glass. Determination of the non-reacted amount of SiO_2 in the melt was carried out chemically on the basis of the properties of hexafluorosilicic acid as a selective solvent.

It has been found that a glass containing 0.3 % SO_3 (per 100 parts of glass) has a batch-free time at 1350 °C corresponding approximately to one half of the batch-free time of the glass at 1450 °C without any chemical accelerator; at the same melting temperature of 1450 °C, the total batch-free time is shortened approximately 4-times.

Fluorides in combination with sulphate in amounts of 0.3 % SO_3 and 0.645 % F^- (per 100 parts of glass) have a less favourable effect compared to sulphates alone. This is probably due to more extensive flotation of non-reacted SiO_2 grains towards the melt surface.

At temperatures up to 1350 °C, the total batch-free time of glass with accelerators is cut down about 1.5 times compared to glass melted at 1450 °C without chemical accelerators; from the point of view of speeding up the melting process, it is possible to recommend the sulphate-fluoride combination for temperatures up to 1350 °C.

The increased flotation taking place at temperatures of about 1400 °C interferes with the positive effects, so that melting of glasses without these chemical accelerators is more favourable at this temperature.

Sodium fluoride in combination with sodium sulphate is only marginally more effective than calcium fluoride in the same combination.

Fig. 1. Time dependence of the amount of dissolved glass on the time of action of the selective solvent (hexafluorosilicic acid).

Fig. 2. The liquidus temperature vs. the SiO_2 content at a constant mutual ratio of the remaining components in the container glass.

Fig. 3. The non-reacted amount of SiO_2 in 10 g of glass 3 and 4 in terms of batch-free time at 1300 °C; curve 1 — glass 3 (containing SO_3 and NaF), curve 2 — glass 4 (containing SO_3 and CaF_2).

Fig. 4. The non-reacted amount of SiO_2 in 10 g of glasses 1, 2, 3 and 4 in terms of the batch-free time at 1350 °C; curve 1 — glass 1 (free from chemical accelerators), curve 2 — glass 2 (with SO_3), curve 3 — glass 3 (with SO_3 and NaF), curve 4 — glass 4 (with SO_3 and CaF_2).

Fig. 5. The non-reacted amount of SiO_2 in 10 g of glass 1, 2, 3 and 4 in terms of the batch-free time at 1400 °C; curve 1 — glass 1 (free from chemical accelerators), curve 2 — glass 2 (with SO_3), curve 3 — glass 3 (with SO_3 and NaF), curve 4 — glass 4 (with SO_3 and CaF_2).

Fig. 6. The non-reacted amount of SiO_2 in 10 g of glass 1 and 2 in terms of the batch-free time at 1450 °C; curve 1 — glass 1 (free from chemical accelerators), curve 2 — glass 2 (with SO_3).

Fig. 7. The total batch-free time established experimentally in terms of melting temperature for glasses 1, 2, 3 and 4; curve 1 — glass 1 (free from chemical accelerators), curve 2 — glass 2 (with SO_3), curve 3 — glass 3 (with SO_3 and NaF), curve 4 — glass 4 (with SO_3 and CaF_2).