

Přehledný referát

CHOVÁNÍ OXIDU BORITÉHO PŘI TAVENÍ BORITOKŘEMIČITÝCH SKEL

MIROSLAV RADA

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

ÚVOD

Tento referátový článek se zabývá otázkou boritých surovin, podává přehled o chemických reakcích probíhajících mezi složkami v kmenech boritokřemíčitých skel a zpracovává problematiku těkání z hlediska vlivu jednotlivých faktorů na těkání.

BORITÉ SUROVINY

Bór jako prvek se nenachází v přírodě volný, nýbrž výhradně ve sloučeninách, a to jednak v samotné kyselině borité, jednak v boritanech a boritokřemíčitanech. Bývá kromě toho i složkou některých přirozených křemíčitanů, např. turmalínu, stopy bóru se vyskytují i v četných jiných nerostech.

Význam boritých surovin neustále roste, oblast jejich použití se stále více rozšiřuje. Borité suroviny se používají především ve sklářském průmyslu. Oxid boritý lze považovat jak v technických, tak v řadě optických skel za jednu z hlavních složek, v mnohých užitkových sklech se používá malých množství B_2O_3 ke zlepšení některých jejich vlastností, přísada B_2O_3 ve kmene usnadňuje tavení. Borité suroviny jsou však také nepostradatelnou součástí při výrobě smaltů, pracích prostředků, výbušnin, používají se v zemědělství, v metalurgii. Bór a jeho sloučeniny jsou důležité pro stavbu ochranných zařízení jaderných reaktorů, slouží jako součást paliv pro raketu a dálková letadla.

Pro ilustraci, jaké je využití boritých surovin v jednotlivých odvětvích průmyslu, lze uvést údaje Sattlera [1] o spotřebě těchto surovin v USA:

| Oblast použití | Spotřeba v % |
|----------------------------|--------------|
| sklářský sektor | 34 |
| smalty | 14 |
| prací prostředky | 16 |
| chemikálie pro zemědělství | 14 |
| tavící příslady | 2 |
| ostatní | 20 |

Největšími producenty boritých surovin jsou Spojené státy americké, Sovětský svaz, Turecko a Argentina, kde jsou také soustředěna největší ložiska světových zásob [1]:

| Země | Zásoby ložisek v 10 ⁶ tun* |
|-----------|---------------------------------------|
| USA | 33,0 |
| SSSR | 13,5 |
| Turecko | 11,0 |
| Argentina | 2,7 |
| Chile | 2,7 |
| Ostatní | 2,7 |

*) vztaženo na obsah B₂O₃ 35 hmot. %

Přírodní borité suroviny

Praktický význam mají jen ty minerály, které vytvářejí bohatá ložiska a mají poměrně stabilní chemické a mineralogické složení. Z celkového počtu asi 200 známých boritých minerálů přicházejí proto v úvahu z hlediska těžby a průmyslové aplikace podle Sattlera [1], Goerka [2] a Kotšmída [3] pouze minerály uvedené v tabulce I.

Tabulka I
Borité minerály

| Minerál | Chem. vzorec | Obsah B ₂ O ₃ (hmot. %) | Naleziště |
|-----------------------|---|--|----------------------------------|
| Borax, tinkal | Na ₂ O . 2 B ₂ O ₃ . 10 H ₂ O | 36,51 | Argentina |
| Rasorit, kermít | Na ₂ O . 2 B ₂ O ₃ . 4 H ₂ O | 50,96 | Argentina, USA |
| Ulexit | Na ₂ O . 2 CaO . 5 B ₂ O ₃ . 16 H ₂ O | 42,96 | Argentina, USA, SSSR, |
| Colemanit | 2 CaO . 3 B ₂ O ₃ . 5 H ₂ O | 50,81 | Turecko |
| Ezeurit | 2 Na ₂ O . 5 B ₂ O ₃ . 7 H ₂ O | 58,19 | Argentina, USA Turecko, SSSR, |
| Tinkalkonit | Na ₂ O . 2 B ₂ O ₃ . 5 H ₂ O | 47,80 | Argentina Turecko, SSSR, |
| Probertit | Na ₂ O . 2 CaO . 5 B ₂ O ₃ . 10 H ₂ O | 49,56 | Argentina USA |
| Pandermít | 4 CaO . 5 B ₂ O ₃ . 7 H ₂ O | 49,83 | SSSR, Turecko |
| Meyerhofferit | 2 CaO . 3 B ₂ O ₃ . 7 H ₂ O | 46,71 | Turecko, USA |
| Inyoit | 2 CaO . 3 B ₂ O ₃ . 13 H ₂ O | 37,62 | Argentina, Turecko |
| Hydroboracit | CaO . MgO . 3 B ₂ O ₃ . 6 H ₂ O | 50,53 | SSSR, NSR |
| Stassfurtit (boracit) | 5 MgO . MgCl ₂ . 7 B ₂ O ₃ | 68,79 | Turecko, USA, NDR |
| Ascharit | 2 MgO . B ₂ O ₃ . H ₂ O | 41,38 | NDR, SSSR |
| Sassolit (sassolin) | B ₂ O ₃ . 3 H ₂ O | 56,30 | Itálie |

Baumer [4] přičleňuje k témtoto technicky využitelným minerálům ještě ludwigit Fe^{III}(Mg, Fe^{II})₂[O₂ . BO₃].

Kašpar a Přistoupil [5] uvádějí, že B₂O₃ se vyskytuje v přírodě ve více než 80 významnějších minerálech, z nichž je asi 50 boritanů a 30 boritokřemičitých minerálů.

Chování oksidu boritého při tavení boritokřemičitých skel

Z boritokřemičitých minerálů se podle Petrů [6] a Kotšmída [3] průmyslově využívají zatím jen:

| Minerál | Chem. vzorec | Obsah B ₂ O ₃ v hmot. % | Naleziště |
|----------|---|--|------------|
| datolit | CaBSiO ₄ (OH) | 21,76 | SSSR, ČSSR |
| danburit | CaB ₂ Si ₂ O ₈ | 28,40 | SSSR |

Přehled minerálů obsahujících B₂O₃ uvádějí jednak Baumer [4], jednak základní mineralogické monografie Strunze [7] a Winchella, A. N.—Winchella, H. [8].

Syntetické borité suroviny

I když se ve stále větším měřítku používá v průmyslu přírodních boritých surovin, samozřejmě patřičně upravených (flotací, homogenizací, praním, apod.), základní a v procentuálním zastoupení rozhodující úlohu mají stále syntetické borité suroviny [3]:

| Surovina | Chem. vzorec | Obsah B ₂ O ₃ v hmot. % |
|-------------------|---|---|
| kyselina boritá | H ₃ BO ₃ | 56,30 |
| borax dekahydrát | Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 · H ₂ O | 36,52 |
| borax pentahydrát | Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O | 47,81 |
| borax kalcinovaný | Na ₂ B ₄ O ₇ | 69,20 |

Firma U. S. Borax v Los Angeles [9] dodává pro sklářský a smaltařský průmysl kromě výše jmenovaných surovin ještě:

| Obchodní název | Sloučenina |
|---|---|
| „Bezvodá kyselina boritá“ Razorit R ₄₆ Razorit R ₆₅ | B ₂ O ₃ 68 % Na ₂ B ₄ O ₇ , 95,2 % Na ₂ B ₄ O ₇ |

V Sovětském svazu se vyrábí nerozpustný boritan vápenatý CaO · B₂O₃ · 2H₂O [6] z odpadních vod po zpracování boritokřemičitých minerálů při výrobě kyseliny borité a boraxu.

*Možnosti využití netradičních boritých surovin
v československém sklářství*

V ČSSR se laboratorně zkoušela příprava boritanů draselných [10]:

pentaboritanu draselného K_B₅O₈ · 4 H₂O a
tetraboritanu draselného K₂B₄O₇ · 4 H₂O,

které by výrazně zlepšily vlastnosti samotných surovin a hlavně vlastnosti kmene u srovnání s potaší a kmeny, které ji obsahují (zamezení hrudkování suroviny i kmene, odstranění potíží při navažování kmene, možnost dlouhodobého skladování kmene).

Z přírodních boritých surovin byly u nás provedeny provozní zkoušky s colemanitem [11], který byl použit jako náhrada deficitní kyseliny borité při výrobě skla Eutal. Srovnatelných výsledků v kvalitě skloviny u kmene s kyselinou boritou a u kmene se směsí kyselina boritá—colemanit bylo dosaženo při náhradě 21,7 hmot. %, resp. 13,7 hmot. % celkového množství B_2O_3 ve skle bezarzenitým colemanitem. Zároveň byly sníženy i ztráty těkáním B_2O_3 [11]. Od roku 1982 je proto v k. p. Sklo Union Vertex colemanit trvale průmyslově používán při výrobě skla Eutal.

Laboratorně byl u nás odzkoušen rovněž boritokřemičitý minerál datolit [10], který se hodí jako náhrada kyseliny borité ve sklech Rotaflex, E sklo a AB sklo při výrobě skleněných vláken. Tento minerál se v ČSSR nachází v oblasti Barandienu. Při použití datolitu ve sklářském kmene se značně zlepší rychlosť protavování i čeréní ve srovnání s kmene s kyselinou boritou.

REAKCE SLOŽEK V KMENECH BORITOKŘEMIČITÝCH SKEL

Proces tvorby skla, který je v podstatě řadou četných postupně probíhajících chemických a fyzikálně-chemických reakcí, jež jsou závislé na chemickém složení skla, na druhu použitych komponent a na daných technologických parametrech, je děj velmi složitý. Při zahřívání sklářského kmene dochází mezi jednotlivými složkami k různým reakcím — k tvorbě eutektik, ke vzniku a rozkladu krystalických sloučenin, k polymorfním přeměnám, k uvolňování plynných produktů. Již za nízkých teplot nastávají reakce v pevné fázi, avšak reakční rychlosť se značně zvyší teprve s výskytem první kapalné fáze. Lze předpokládat, že ve sklářském kmene dochází obecně k následující posloupnosti chemických reakcí:

1. dehydrataci sloučenin s hydrátově vázanou vodou,
2. dehydrataci sloučenin s konstitučně vázanou vodou,
3. termickému rozkladu sloučenin (uhličitanů, dusičnanů, síranů, apod.),
4. vytěšňování těkavých složek méně těkavými složkami,
5. reakci mezi jednotlivými složkami za tvorby křemičitanů.

Pro studium reakcí ve sklářských kmenech se používá především metod termické analýzy.

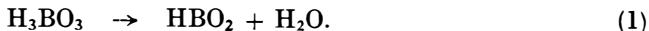
O použití termografických metod, ale i použití klasického postupu při studiu reakcí složek v kmenech boritokřemičitých skel pojednává Petrů [12], z novějších prací, které se zabývají reakcemi v boritokřemičitých kmenech skel typu „3,3“, lze jmenovat práce Badera [13–16], Stochové a Patera [17], reakcemi základních boritých surovin se zabývají práce Panczesnika [18], Frischata a Herra [19] a Sattlera [1].

Reakce jednotlivých složek

Kyselina boritá — H_3BO_3 . Bader [14] zjistil po hodinovém temperování při $200^\circ C$, že izotropní, skelný produkt vykazuje čtyři zřetelně ohrazené endotermní písky na křivce DTA při teplotách 65, 115, 140 a $210^\circ C$, se kterými splývají tři písky při 65 , 120 a $230^\circ C$, patřící H_2O . Za ztráty vody probíhá zřejmě postupná polykondenzace kyseliny ortoborité na metaboritou a nakonec až na bezvodý B_2O_3 . Kyselina

metaboritá vzniká mezi 70 až 130 °C, zpočátku ztrácí rychle vodu a mezi 230 až 540 °C přechází ve stále viskóznější taveninu B₂O₃. Lze říci, že první tavenina B₂O₃, která ještě stále obsahuje vodu, se tvoří ve skutečnosti prakticky (anebo nic) se tvoří od 320 °C. Teprve při 550 °C se stává téměř bezvodé borité sklo méněviskózní a ztrácí poslední zbytky vody. Při opakovaném zahřátí nedochází na křivce DTA k žádným efektům spojeným se ztrátou vody, výrazný je pouze endotermní pík odpovídající transformační oblasti boritého skla při 200 až 220 °C.

K podobným závěrům došli i Frischat a Herr [19]. Podle nich začíná dehydratace kyseliny borité při 65 °C podle rovnice



Předpokládá se, že přitom vzniká ortorombická HBO₂, která se podle Kraceka [20] lehce tvoří. Úplná dehydratace podle rovnice (1) odpovídá celkové hmotnostní ztrátě 29,1 hmot. %. Skutečná dosažená hmotnostní ztráta po ukončení první endotermní reakce při 140 °C je však 31,6 hmot. %. Rozdíl 2,5 hmot. % se připisuje ztrátě B₂O₃ ve formě směsného vypařování s H₃BO₃. Další rozkladná reakce podle rovnice

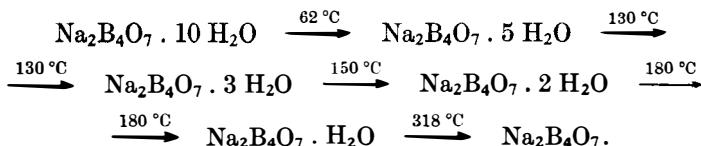


probíhá s hmotnostní ztrátou, která se po dosažení nulové linie při 180 °C prakticky nemění. Křivka TG vykazuje celkovou ztrátu 39,5 hmot. %. Úplná dehydratace podle rovnic (1) a (2) však odpovídá celkové hmotnostní ztrátě 43,6 hmot. %. Zústatková fáze s bodem tání 350 °C má tedy složení odpovídající cca 75 mol. % B₂O₃ a 25 mol. % H₂O. Ještě při 500 °C a celkové hmotnostní ztrátě 41,3 hmot. % není dosaženo úplného odvodnění. K této úplné dehydrataci dochází podle Volfa [21] při 1 050 °C, k úplné až při 1 500 °C.

Tavený oxid bority — B₂O₃. Tato skelná forma B₂O₃ začíná měknout podle Ridera [22] při 325 °C, chová se jako sklo a přechází v taveninu při cca 500 °C. Viskozita taveniny klesá se stoupající teplotou.

Borax — Na₂B₄O₇ · 10 H₂O. Bader [13, 14] uvádí, že tato sloučenina, obsahující krystalický vázanou vodu, dehydratuje při 86–90 °C přes meziprodukt Na₂B₄O₇ · 4 H₂O, který od teploty 137 °C přechází postupnou dehydratací v amorfni Na₂B₄O₇. Dehydratace probíhá nejrychleji mezi 180 a 550 °C s maximem při 300 °C. Směrem k teplotě 550 °C již rychlosť úbytku klesá. Při 550 a 600 °C za současné ztráty posledních zbytků vody krystaluje exotermně z taveniny téměř bezvodý Na₂B₄O₇ ve dvou metastabilních nízkoteplotních modifikacích γ a β , které přecházejí endoternně při 650 a 700 °C na vysokoteplotní modifikaci α ; ta taje při 742 °C. Úplná dehydratace a přeměna boraxu na α -Na₂B₄O₇ nastává až po několikahodinovém zahřátí při teplotě 650 °C. Ve sklářské praxi se tato bezvodá sloučenina nazývá „Dehybor“.

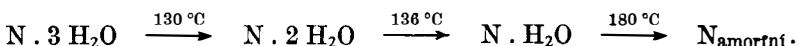
Podle Panczesnika [18] dehydratace boraxu probíhá podle schématu:



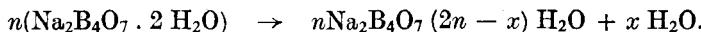
Sloučeniny Na₂B₄O₇ · 3 H₂O, Na₂B₄O₇ · 2 H₂O a Na₂B₄O₇ · H₂O jako takové však patrně neexistují, spíše při dehydrataci boraxu vzniká směs amorfního boritanu a krystalického pentahydruatu, jež obsahuje mezi 80 až 200 °C 3,4 až 1,1 molekul

vody. Přitom pentahydrát je termodynamicky nestálý a má tendenci se rozkládat na dekahydrát a kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [23].

Tinkalkonit — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Jak ukazuje práce [19], dehydratace tinkalkonitu probíhá ve stupních podle schématu ($N = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$):



Poslední dvě molekuly H_2O ztrácí tinkalkonit kontinuálně zhruba do 500°C podle rovnice:

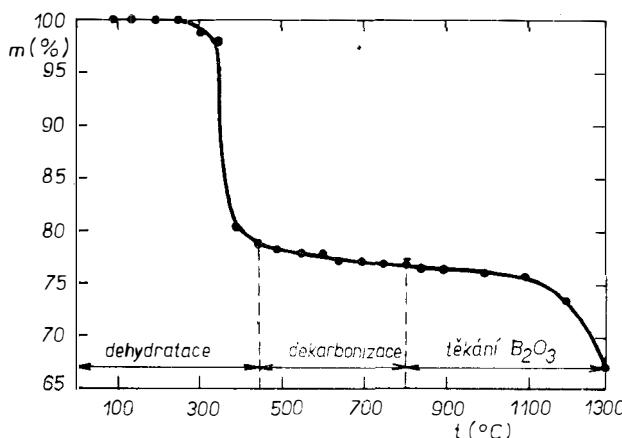


Znázorněné schéma nelze považovat za absolutní, pokud uvedené mezičlánky nejsou stabilními fázemi.

Colemanit — $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Dehydratace colemanitu byla sledována v práci [1] za účelem získání stejnorodé suroviny. Mineralogická analýza zkoumaného colemanitu (hmot. %):

| | |
|---|----------|
| colemanit, $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | cca 83,0 |
| uhličitanové minerály, odpovídající | |
| obsahu CO_2 (hlavní podíl CaCO_3) | cca 4,5 |
| nečistot celkem | cca 9,0 |

Chování colemanitu během zahřívání znázorňuje obrázek 1.



Obr. 1. Dehydratace, dekarbonizace a tékání B_2O_3 technického colemanitu [1].

Vzorky byly při uvedených teplotách zahřívány do konstantní hmotnosti. Jak je z obrázku patrné, colemanit ztrácí největší podíl své krystalové vody mezi 350 a 400°C . Rentgenografické vyhodnocení ukázalo, že do 450°C se colemanit rozpadá na amorfní prášek. CaCO_3 zůstává nerozložen. Teoretická hodnota molárního poměru $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3$ činí podle sumárního vzorce $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} 2 : 3$. Teoretický obsah krystalové vody čistého colemanitu je $21,8$ hmot. %. Na základě zjištěných nečistot může dosáhnout obsah krystalové vody v technickém colemanitu proto pouze $19,85$ hmot. %.

Chování oxidu boritého při tavení boritokřemičitých skel

Zhruba od 500 °C je nutno počítat s reakcí mezi SiO_2 a CaCO_3 podle rovnice:



zatímco tepelný rozklad



nastává teprve při teplotě 887 °C (za disociačního tlaku 101 kPa). Jestliže není dostatek SiO_2 na tvorbu křemičitanu vápenatého, probíhají uvedené rovnice po sobě. Podle fázového diagramu $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ se tvoří dále sloučeniny $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ a $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$. Nad teplotou 800 °C dochází znova k úbytku hmotnosti, při 930 °C vzniká třísk. Při dalším zvyšování teploty ztrácí tavenina oxid bority, obsah CaO se zvětšuje. Jestliže se tavenina pomalu ochlazuje, nastává krystalizace a rentgenograficky lze zjistit přírůstek sloučeniny $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ a úbytek sloučeniny $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$. Molární poměr $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 2,52$ odpovídá pro teplotu 1 300 °C obsahu CaO 39 hmot. %, zatímco molární poměr $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 2,8$ pro 700 °C odpovídá obsahu CaO 36 hmot. %. S přírůstkem CaO musí tedy podle fázového diagramu klesat obsah CaO · 2 B_2O_3 ve prospěch $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Chemické a mineralogické změny colemanitu během tepelného zpracování jsou přehledně uvedeny v tabulce II.

Podobné výsledky uvádějí i Frischat a Herr [19]. Podle nich dehydratace colemanitu začíná při 50 °C s maximálním úbytkem hmotnosti při 395 °C, dekarbonizace nastává od 650 °C a je prakticky ukončena při 800 °C.

Tabulka II

*Chemické a mineralogické změny colemanitu
během tepelného zpracování*

| Minerální fáze | $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3^1)$ | Hmot. úbytek (%) ²⁾ | Teplota (°C) |
|--|--|--------------------------------|--------------|
| a ³⁾ $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 2 : 2,8 | 0,05 | 100 |
| b ⁴⁾ CaCO_3 | | | |
| a $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 2 : 2,8 | 0,17 | 200 |
| b CaCO_3 | | | |
| b CaCO_3 | 2 : 2,8 | 19,68 | 450 |
| c ⁵⁾ CaCO_3 | 2 : 2,8 | 23,04 | 700 |
| a $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | 2 : 2,7 | 23,17 | 800 |
| b $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ zádný CaCO_3 | | | |
| a $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | 2 : 2,7 | 23,40 | 900 |
| c $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ | | | |
| e $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ | 2 : 2,6 | 23,75 | 1 000 |
| a $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ začíná těkání B_2O_3 tavenina při 930 °C rekryšt. | | | |
| a $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ c $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ | 2 : 2,5 | 33,17 | 1 300 |

¹⁾ v colemanitu je molární poměr $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 3$

²⁾ vztaženo na výchozí hmotnost colemanitu při pokojové teplotě

³⁾ a = hodně } přibližný kvantitativní podíl

⁴⁾ b = málo } sloučenin, prokázaných

⁵⁾ c = velmi málo } rentgenograficky

Ulexit — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Mineralogická analýza Sattlerem vyše. třívaného ulexitu (hmot. %) [1]:

| | |
|--|------|
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 85,0 |
| $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 7,0 |
| nečistoty | 3,4 |
| uhličitanové minerály, odpovídající obsahu CO_2 | 2,1 |
| ($2,1\text{CO}_2 = 4,7\text{CaCO}_3$) | |

Oproti colemanitu začíná dehydratace ulexitu zhruba při 50°C a je prakticky ukončena při 450°C . Dekarbonizace probíhá v rozmezí teplot 450 až 750°C . Bod tavení leží mezi 700 a 710°C . Od 750°C začíná těkat oxid boritý.

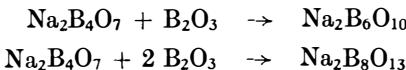
Při 50°C je přítomen vedle ulexitu a colemanitu také CaCO_3 , při 200°C jsou to již jen colemanit a CaCO_3 , ulexit je rozložen a je rentgenoamorfni; při 400°C je rozložen i colemanit, zůstává jen CaCO_3 . Vzorek, odpovídající teplotě 1300°C , který při 650°C zrekristalizoval, je rentgenoamorfni.

Hmotnostní úbytek při 50°C činí 1,5 %, při 200°C 24 %, při 400°C 31,2 % a při 1300°C již 50,4 %.

Reakce soustav s boritými sloučeninami

V této části je pojednáno o reakcích probíhajících v boritokřemičitých kmenech skel typu Pyrex. V těchto kmenech je obsah alkalií oproti kmenům sodnovápenatých skel rádově menší a reakce v nich probíhající jsou v podstatě reakcemi alkalických sloučenin s kyselinou boritou. Tyto složky hrají v tavicím procesu aktivní roli, zatímco křemičitý písek a živec vystupují jako složky inertní, nezúčastňující se reakcí. Ve sklech typu Pyrex se hlavní podíl křemičitého písku a živce rozpouští v tavenině až za podstatně vyšších teplot, než je tomu u skel sodnovápenatých. Rozpouštění těchto složek v tavenině alkalických boritanů je řízeno difuzí.

Bezvodý borax + tavený oxid boritý [13]. V souhlase s fázovým diagramem $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ podle [24] vznikají za exotermního efektu při 590 a 675°C z obou výchozích složek triboritan ($\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$) a tetraboritan ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) sodný.

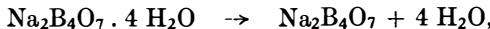


Triboritan taje inkongruentně při 766°C , tetraboritan kongruentně při 816°C .

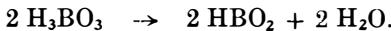
Písek + živec + kyselina boritá + borax [13, 15, 17]. Při 86 až 90°C nastává reakce



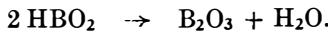
na níž při 137 až 157°C navazuje reakce



přičemž $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ je amorfni a obsahuje zbytky vody. Od 65 až 70°C probíhá přeměna kyseliny ortoboritou na metaboritou:



Maximum této reakce je při 125°C . Při 160°C vzniká amorfni B_2O_3 , který rovněž obsahuje zbytky vody, podle rovnice



Od 550 do 570 °C nastává krystalizace $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a při 573 °C se mění α -křemen na β -křemen. Při 590 °C pravděpodobně též vzniká triboritan sodný. Od 650 zhruba do 700 °C probíhá rozpouštění $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ v tavenině B_2O_3 . Živec, stejně tak jako písek, se v tavenině vlastně jen rozpouští, nedochází k žádné reakci.

Písek + živec + kyselina boritá + soda [15, 16]. Jako i v jiných kmenech začínají reakce postupnou dehydrataci kyseliny borité. Při 140 °C je ukončena reakce

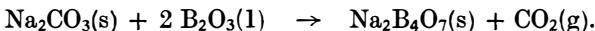


a při 160 °C dosahuje maxima reakce



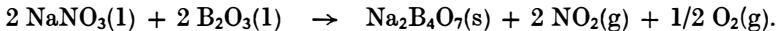
Vznikající oxid boritý společně se zbytky vody v něm obsaženými tvoří směs, která přechází v taveninu od 320 °C.

Soda obsahuje vždy menší množství hydrátů, které se rozkládají zhruba při 100 °C; technická těžká soda obsahuje i hydrogenuhlícitany, jejichž rozklad probíhá při 175 až 190 °C. Při 320 °C začíná Na_2CO_3 pomalu reagovat se vznikající taveninou B_2O_3 podle rovnice



Při teplotách 350 a 480 °C přechází soda ve své vysokoteplotní modifikaci. Na základě této přeměny se poněkud urychlují reakce Na_2CO_3 s taveninou B_2O_3 a od 500 °C reakční rychlosť postupně roste, až při 665 až 690 °C dosahuje maxima následkem tvorby sodnoboritě taveniny. Do 780 °C pak postupně klesá. Modifikační přeměna α -křemene na β -křemen při 573 °C nemá na reakci sody vliv.

Písek + živec + kyselina boritá + NaNO_3 [13, 15, 16]. Dehydratace kyseliny borité probíhá stejně jako u výše uvedené kombinace. NaNO_3 přechází při 270 °C ve svou vysokoteplotní modifikaci, která taje při 315 °C. NaNO_3 a B_2O_3 začínají reagovat při 400 °C podle rovnice



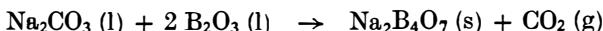
Nejbouřlivěji tato reakce probíhá při 450 až 460 °C za vzniku krystalického $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Protože však přitom dochází k spotřebě taveniny, reakce se při 500 °C téměř zastaví. Nad teplotou 550 °C začíná probíhat reakce



jejíž maximum na křivce DTA při 575 °C je patrně indukováno modifikační přeměnou α -křemene na β -křemen při 573 °C.

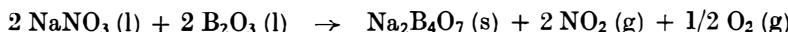
Při 600 °C se začne $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ rozpouštět ve zbytku roztaveného B_2O_3 ; tato tavenina pak reaguje se zbylým NaNO_3 . Maxima reakce je dosaženo při 690 °C a při 770 °C je rozklad NaNO_3 vcelku ukončen.

Písek + živec + kyselina boritá + soda + NaNO_3 [15, 16]. Opět probíhá dehydratace kyseliny borité. Směs sody a NaNO_3 vytváří již při teplotě 300 °C první taveninu, jejíž hlavní podíl tvoří NaNO_3 ; soda je zastoupena podstatně méně. Tato tavenina reaguje s taveninou B_2O_3 dříve než samotný NaNO_3 nebo Na_2CO_3 . Relativně malé množství NaNO_3 následkem toho, že v tavenině NaNO_3 se soda rozpouští, posune reakci sody s roztaveným B_2O_3 podle rovnice



do oblasti nižších teplot. Maximum této reakce je při 360 až 390 °C, avšak s rostoucím obsahem NaNO₃ se horní hranice tohoto maxima posunuje až na teplotu 435 °C.

V tavenině NaNO₃, Na₂CO₃ a B₂O₃ reaguje tedy s B₂O₃ jako první soda. NaNO₃ podle rovnice



začíná reagovat teprve až při 430 °C s maximem při 450 až 475 °C. Se vznikem pravděpodobně krystalického Na₂B₄O₇ však tavenina rychle mizí, rychlosť přeměny klesá, až při 500 °C se obě reakce téměř zastaví.

Nad teplotou 550 °C začíná probíhat reakce



jejíž maximum na křivee DTA při 575 °C je rovněž patrně indukováno jako v předešlém případě modifikační přeměnou α-křemene na β-křemen při 573 °C.

Mezi 600 — 700 °C začnou reakce sody a NaNO₃ s B₂O₃ opět znova probíhat, a to vlivem rozpouštění Na₂B₄O₇ ve zbylé tavenině B₂O₃. Rozklad sody i NaNO₃ je ukončen při 730 až 750 °C, tedy při teplotě nižší, než je teplota ukončení rozkladu při použití složek samotných.

TĚKÁNÍ

Při tavení skel se za vysokých teplot vypařují těkavé složky skla, především alkalické oxidy, oxid olovnatý a boritý, fluoridy a některé další sloučeniny. Těkání těchto složek je velmi nezádoucí jevem, neboť způsobuje ochuzení povrchové vrstvy skloviny o tyto sloučeniny. Tak vzniká v povrchové vrstvě zdroj nehomogenit, což se projevuje v hotovém skle nejčastěji šlírami. Tyto šliry se vytvářejí zamícháváním skloviny z povrchové vrstvy do hlubších částí, ať už přirozeným prouděním skloviny nebo při odebírání skloviny ke zpracování.

Tabulka III

Praktické zkušenosti s těkáním složek boritokřemičitých skel na plynových a celoelektrických vanách

| Vana s hladinou | Tavicí teplota (°C) | Těkavá složka | Obsah těkavé složky (hmot. %) | Relativní ztráty těkáním (%) |
|-----------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| horkou | 1 600 | B ₂ O ₃ | 12,0 | 30—40 |
| | | Na ₂ O | 3,6 | 25—30 |
| | | K ₂ O | 0,8 | 25—30 |
| zakrytou | 1 600 | B ₂ O ₃ | 12,0 | <5 |
| | | Na ₂ O | 3,6 | 2—3 |
| | | K ₂ O | 0,8 | nezachytitelné |
| horkou | 1 520 | B ₂ O ₃ | 6,8 | 15—25 |
| | | Na ₂ O | 9,5 | 10 |
| | | K ₂ O | 1,0 | 5—10 |
| zakrytou | 1 520 | B ₂ O ₃ | 6,8 | <8 |
| | | Na ₂ O | 9,5 | <5 |
| | | K ₂ O | 1,0 | nezachytitelné |

Zplodiny těkání, odváděné spolu s odtahovými plyny, přispívají dále ke korozii horní stavby pece a regeneračních komor. Těkavé složky, nezachycené v odtahovém systému pecí, jsou exhalovány ve formě aerosolu do ovzduší a přispívají tak k jeho znečištění. Těkání složek skla je pro sklárny i značnou ekonomickou ztrátou, která zvláště u drahých surovin není zanedbatelná.

Velikost těchto ztrát těkáním znázorňuje tabulka III, která uvádí praktické zkušenosti s těkáním složek boritokřemičitých skel na plynových a celoelektrických vanách [25, 41].

Základní představy o těkání

Fyzikálně chemická představa o mechanismu těkání ze silikátových tavenin vyhází z předpokladu, že při tomto ději se mohou uplatňovat pochody [26]:

1. transport těkavých složek v tavenině směrem k jejímu povrchu, jež nastává molekulární nebo konvektivní difúzí;

2. převod těkavých složek z taveniny do plynné fáze, k němuž dochází buď prostým vypařením molekul těkavých složek nebo je toto povrchové vypařování komplikováno chemickou reakcí mezi složkami na povrchu skloviny a složkami plynné fáze;

3. transport těkavých složek v plynné fázi ve směru od povrchu taveniny, kde záleží především na dynamických poměrech v tzv. hraniční vrstvě, jíž se rozumí určitá vrstva plynu, přiléhající k povrchu taveniny.

Celková rychlosť těkání je určována rychlosťí nejpomalejšího pochodu. Je obtížné předem rozhodnout, který pochod je za daných podmínek tavení v praxi pro rychlosť celkového děje nejvýznamnější. Z hlediska omezení ztrát těkáním je proto účelné vytvořit při tavení takové podmínky, aby rychlosť všech uvedených pochodů byla co možná nejnižší.

Faktory ovlivňující těkání

Vliv vody na těkání. Těkání B_2O_3 při tavení boritokřemičitých skel popisuje celá řada autorů. Jejich práce potvrzují, že přítomnost vody při tavení skel těkání významně ovlivňuje. Přitom nezáleží na tom, zda jde o vodu vnášenou do kmene různými hydratovanými surovinami nebo vodu vznikající v pevném prostoru při spalování [18, 19, 27–30].

Vodní pára vzniklá spalováním má možnost odvádět B_2O_3 ze zrnnité struktury kmene, tedy z velkého povrchu. Toto vysoké těkání trvá do té doby, pokud vzniklá tavenina nezpůsobí zmenšení povrchu. I když při dalším tavení těkání pokračuje, jsou tyto ztráty nepoměrně menší. Celková ztráta B_2O_3 těkáním je tedy dána

- a) těkáním ve stadiu chemických reakcí,
- b) těkáním z utavené skloviny [12].

Velikost ztrát těkáním oxida boritého je značně závislá na přítomnosti H_2O při tavení. Je tím větší, čím větší množství vody obsahuje sklářský kmen a čím větší množství vody je přítomno v pecní atmosféře.

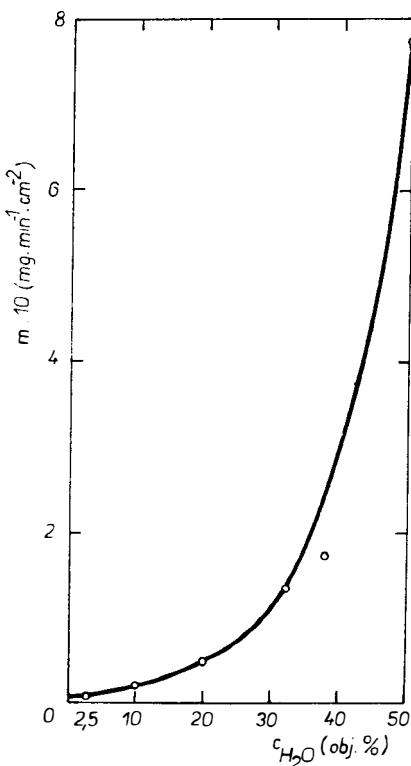
Uvedený závěr dokresluje obrázek 2, který vyjadřuje závislost hmotnostního úbytku oxida boritého na obsahu vody v atmosféře při teplotě 1 000 °C [19].

Vliv tenze par těkavých složek na těkání. B_2O_3 těká z taveniny podle různých autorů [21, 31–40] s ohledem na výchozí systém jako H_3BO_3 , HBO_2 , B_2O_3 nebo $NaBO_2$, resp. KBO_2 , popřípadě jako směsi těchto složek nebo různých dimérů a trimérů (např.: $Na_2(BO_2)_2$, $Na_3(BO_2)_3$, $(HBO_2)_2$, $(HBO_2)_3$). Volf [21] uvádí, že z alkalických boritanů těká B_2O_3 nejčastěji ve formě $Na_2O \cdot B_2O_3 (NaBO_2)$, poněvadž tento boritan má daleko vyšší tenzi par než B_2O_3 nebo jiné alkalické boritany, jak ukazují hodnoty pro teplotu 1 300 °C:

| | |
|------------------------|-------------|
| B_2O_3 | 0,4522 kPa, |
| $Na_2O \cdot B_2O_3$ | 8,2460 kPa, |
| $Na_2O \cdot 2 B_2O_3$ | 3,3915 kPa. |

Hodnoty tenze par některých alkalických boritanů v závislosti na teplotě uvádí práce [42].

Těkání z povrchu skloviny je tedy úměrné tenzi páry těkavé složky [37, 43].



Obr. 2. Hmotnostní ubytok B_2O_3 při teplotě $1\ 000\ ^\circ C$ v závislosti na obsahu vody v atmosféře
($m = f(c_{H_2O})$) [19].

Vliv kvantitativního a kvalitativního zastoupení těkavých složek na těkání. Těkání roste při konstantním obsahu B_2O_3 se stoupajícím obsahem alkálí a při konstantním obsahu alkálí se stoupajícím obsahem B_2O_3 . Zatímco při nepřítomnosti alkálí může docházet ke značnému těkání B_2O_3 , při nepřítomnosti B_2O_3 je těkání alkálí redukováno [37]. Velikost ztrát B_2O_3 závisí tedy na poměru alkálí k B_2O_3 [44].

U ternárního skla soustavy $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ rozsah ztráty těkáním za určitou dobu při konstantním hmotnostním poměru $Na_2O : B_2O_3$ klesá se zvýšením obsahu SiO_2 ; při konstantním obsahu SiO_2 dosahuje ztráta maxima při hmotnostním poměru $Na_2O : B_2O_3$ o něco nižším než 1 [45]. Podle Ehriga [46] je u této soustavy dosaženo relativního maxima ztrát při molárním poměru $B_2O_3/(B_2O_3 + Na_2O) =$

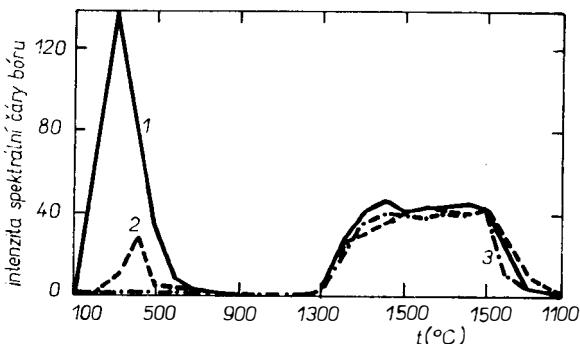
= 0,4. Terai a Egushi [36] při zkoumání vlivu parciálního tlaku vodní páry na těkání z tavenin B_2O_3 a boraaxu dospěli k závěru, že za nízkých teplot při hmotnostním poměru $Na_2O : B_2O_3 > 1$ koncentrace vodní páry v atmosféře nemá vliv na rychlosť těkání, zatímco při poměru $Na_2O : B_2O_3 < 1$ rychlosť těkání s parciálním tlakem vodní páry roste značně.

Riedel [47] zjistil, že těkání B_2O_3 je vyšší v přítomnosti K_2O než v přítomnosti Na_2O , což je v souhlase s Volfovým [21] tvrzením, že s růstem iontového poloměru jednomocných alkálí se těkavost boritanů zvyšuje.

Těkání je závislé na obsahu složek zúčastnivých se těkání (R_2O a B_2O_3) a zvětšuje se s jejich rostoucím obsahem [37, 43, 48].

Na základě uvedených prací [36, 44–46] je těkání závislé i na poměru $R_2O : B_2O_3$. Je-li hmotnostní poměr $R_2O : B_2O_3 > 1$, je těkání menší než při poměru $R_2O : B_2O_3 < 1$, přičemž přítomnost jednomocných alkálí o větším iontovém poloměru těkavost zvyšuje [21, 47].

Vliv teploty a velikosti povrchové plochy na těkání. Vliv teploty na těkání u bezalkalického hlinitoboritokřemičitého skla zkoumaly práce [29] a [49]. V obou pracích autoři shodně zjistili, že k největším ztrátám dochází ve skutečnosti v intervalu teplot 200 až 500 °C a velikost těchto ztrát je určována druhem použité borité suroviny. Zvýšenější těkání lze pozorovat i v intervalu teplot 1 400 až 1 500 °C. Pro suroviny obsahující vodu je však toto těkání ve srovnání s těkáním v intervalu teplot 200 až 500 °C podstatně menší, jak je patrné i z obrázku 3.



Obr. 3. Ztráty těkáním B_2O_3 , vyjádřené intenzitou spektrální čáry bóru, v závislosti na teplotě v kmenech bezalkalického hlinitoboritokřemičitého skla při použití různých boritých surovin [29]; křivka 1 — kyselina boritá, křivka 2 — oxid boritý (95%), křivka 3 — boritan vápenatý (dehydrtovaný).

Obecně je těkání pro totéž sklo a tutéž dobu funkci teploty a zvětšuje se se zvyšováním teploty zpracování [37, 43, 48].

Těkání je rovněž úměrné velikosti povrchové plochy a není závislé na množství skla [37, 43].

Vliv proudění skloviny na těkání. Proudění skloviny ovlivňuje rozhodujícím způsobem rychlosť transportu těkavých složek v tavenině směrem k jejímu povrchu, a tím i velikost ztrát těkáním [26]. Obecně, čím vyšší je proudění skloviny, tím vyšší je možnost ztrát těkáním.

Zde se projevuje druhotně vliv viskozity skloviny. Kitajgorodskij [50] provedl řadu pokusných taveb za účelem zjištění korekce, kterou je třeba brát na těkání B_2O_3 .

při sestavování kmenů. Zjistil, že na těkání B_2O_3 má vliv viskozita skloviny, tzn. chemické složení skla. Byl rovněž zkoumán vliv obsahu Al_2O_3 na povrchové těkání z boritokřemičitých sklovin; se zvýšením obsahu Al_2O_3 , tj. se zvýšením viskozity, se těkání snižuje [39], i když v tomto případě lze snížení těkání přičít spíše zvýšení povrchového napětí.

Těkání se tedy snižuje se zvýšením viskozity, tj. se snížením proudění skloviny. Složky, které viskozitu zvyšují, mohou při dané teplotě snižit ztráty těkání [37, 43, 48].

Vliv proudění atmosféry na těkání. Dynamické poměry v plynné fázi nad taveninou rozhodují o rychlosti transportu těkavých složek ve směru od povrchu skloviny. Rychlosť transportu těkavé složky, tj. velikost ztrát těkáním, roste se vzrůstající rychlosťí proudění atmosféry.

Proudění plynů nad hladinou skloviny přispívá jednoznačně ke zvýšení ztrát těkáním. Z tohoto hlediska je zřejmé, že použití elektrického proudu při celoelektrickém tavení skla vede za současného snížení intenzity proudění plynů k omezení rychlosťi transportního děje v plynné fázi, a tím i ke snížení ztrát těkáním [26].

Vliv složek plynné atmosféry na těkání. Obsahuje-li plynná atmosféra ve sklářské peci složky, které mohou vstupovat do reakce se složkami povrchu skloviny, ztráty těkáním se zvětšují [26].

Specifickými reakcemi SO_2 s alkáliemi a H_2O s boritými sloučeninami se zvyšují ztráty těchto složek [43].

Vliv doby tavení na těkání. Je-li tavenina v klidu, je pro totéž sklo a tutéž teplotu těkání lineární funkcí druhé odmocniny doby, jako proces řízený difúzí. Lineární průběh této závislosti se poruší po vytvoření povrchové vrstvy, bohaté na SiO_2 , která může zkystalovat jako vrstva cristobalitové pěny. Tato vrstva snižuje difúzi iontů B^{3+} , Na^+ , K^+ k povrchu skloviny, a tím redukuje těkání.

Rychlosť těkání se tedy při konstantní teplotě s dobou snižuje, zatímco celková hmotnost vypařených složek se s dobou tavení zvyšuje [21, 37, 43, 45, 48, 51].

Chování některých boritých surovin a jejich vliv na těkání

Kyselina boritá těká prakticky již od 100 °C. Při jejím použití v kmenech boritokřemičitých skel jsou ztráty těkáním ve srovnání s ostatními boritými surovinami nejvyšší [19, 44].

Oxid boritý začíná těkat při stejně teplotě jako kyselina boritá. Za vyšších teplot a v suché atmosféře oxid boritý netěká nebo těká jen nepatrнě [19]. Nad čistou taveninou B_2O_3 jsou v suché atmosféře páry tvořeny převážně oxidem boritým [31]. Ve vlhké atmosféře, tedy v systému $H_2O - B_2O_3$, jsou páry tvořeny podle různých autorů [31, 34, 35] oxidem boritým, HBO_2 (HBO_2)₃ a H_3BO_3 . Do 750 °C se vyskytuje v parách převážně H_3BO_3 , od 750 do 1 200 °C je hlavní složkou těkání HBO_2 , podíl (HBO_2)₃ však nelze vyloučit. Těkání roste značně s rostoucím obsahem H_2O .

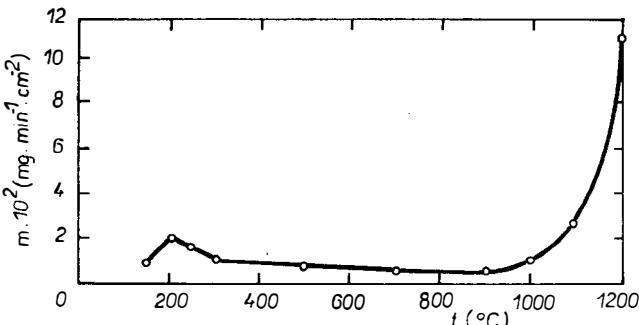
Obrázek 4 ukazuje hmotnostní úbytek B_2O_3 v závislosti na teplotě v atmosféře, obsahující 7,5 objemových percent H_2O [19]. Výška maxima mezi 150 a 300 °C závisí na obsahu přítomné H_2O [19].

Tinkalkonit za nízkých teplot netěká nebo těká jen velice nepatrнě jako H_3BO_3 . Za vyšších teplot těká nejdříve $NaBO_2$, poté začíná těkat i B_2O_3 [19].

Ulexit za nízkých teplot rovněž netěká, jeho těkání začíná ve skutečnosti až při teplotě 950 °C jako $NaBO_2$, při teplotě 1 200 °C začíná těkat i B_2O_3 . Těkání ve formě boritanu vápenatého nebylo zjištěno [1, 19].

Colemanit opět za nízkých teplot netěká, těkat začíná teprve při teplotě 800 °C ve formě B_2O_3 , boritan vápenatý jako produkt těkání nebyl rovněž zjištěn [1, 19, 29].

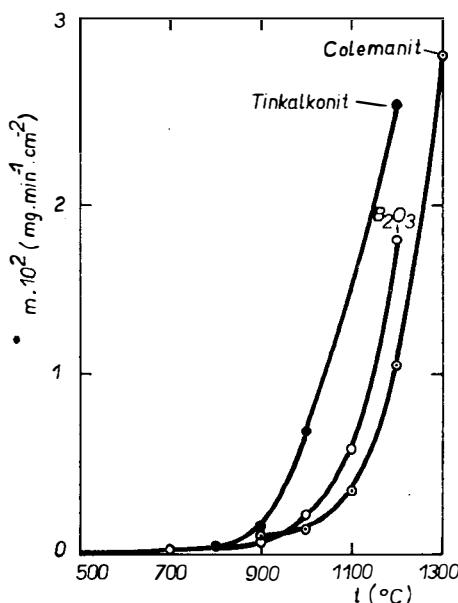
Chování oxidu boritého při tavení boritokřemičitých skel



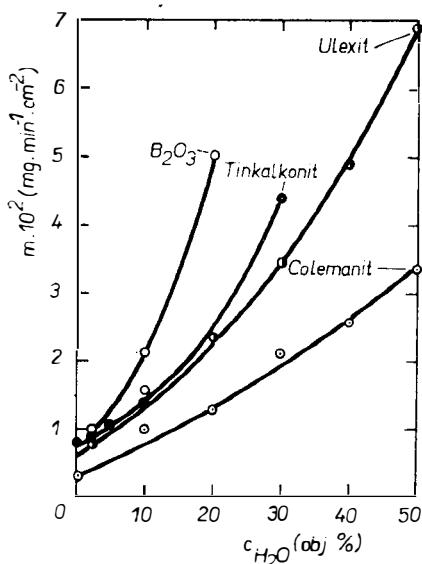
Obr. 4. Hmotnostní úbytek B_2O_3 v atmosféře obsahující 7,5 obj. % H_2O v závislosti na teplotě ($m = f(t)$) [19].

Přičinou rozdílného průběhu těkání B_2O_3 z různých vzorků colemanitu je různá redukční schopnost těchto vzorků, přičemž ztráty B_2O_3 jsou vyšší nebo nižší podle toho, zda pecní atmosféra je neutrální nebo oxidační [52].

Pro ilustraci, jaké jsou rozdíly v těkání mezi jednotlivými boritými surovinami, lze uvést obrázky 5 a 6 [19]. Na obrázku 5 křivka pro tinkalkonit vyjadřuje zároveň i hmotnostní úbytek ulexitu v závislosti na teplotě. Jak je z obrázků 5 a 6 patrné, nejpříznivěji z hlediska těkání se chová colemanit, a to nejen, pokud jde o celkový hmotnostní úbytek, ale i z hlediska hmotnostního úbytku, ekvivalentního zvyšujícímu se podílu H_2O v atmosféře.



Obr. 5. Křivky hmotnostního úbytku dehydratovaných boritých surovin v suché atmosféře v závislosti na teplotě ($m = f(t)$) [19].



Obr. 6. Křivky hmotnostního úbytku dehydratovaných boritých surovin při teplotě 1000°C v závislosti na obsahu vody v atmosféře ($m = f(\text{CH}_2\text{O})$) [19].

Podobně jako colemanit se z hlediska těkání chovají i boritan vápenatý a polyboritan sodný.

Boritan vápenatý, jako složka kmenů skel pro výrobu vláken, má výhodné vlastnosti, neboť neprásí a při jeho použití se podstatně omezí ztráty těkáním; z původních asi 15 % při použití H_3BO_3 na maximálně 3 % při použití boritanu vápenatého [29, 53].

Polyboritan sodný lze používat do kmenů skel typu Pyrex namísto boraxu a kyseliny borité. Uvedený polyboritan se vyrábí v autoklávu, poloprovozně byly připraveny různé polyboritany, obsahující malé množství vody, zahříváním směsi borax—kyselina boritá na vzduchu při teplotách 150 až 200 °C [54]. Laboratorní pokusy ukázaly, že vzorky kmenů, obsahující polyboritany, se obecně taví lépe, přičemž ztráty B_2O_3 jsou jen nepatrné. Při provozních zkouškách polyboritanu sodného na vaně pro výrobu trubek ze skla Razotherm poklesla četnost výskytu běžných vad, zatížení vany se mohlo zvýšit asi o 30 %, zlepšila se zpracovatelnost a chemická odolnost skla, snížil se sklon k odmísení [54].

ZÁVĚR

Při tavení boritokřemičitých skel jsou hlavními boritými surovinami, kterými se vnáší do kmene B_2O_3 , kyselina boritá a borax.

Snahou při výrobě boritokřemičitých skel je nahrazovat tyto tradiční, mnohdy deficitní a poměrně drahé suroviny podstatně levnějšími patřičně upravenými boritými a boritokřemičitými minerály všude tam, kde to požadavky dodržení parametrů technologie výroby a kvality finálních výrobků dovolují.

Chemické reakce zaujmají při tavení skla jen malou část celkového procesu tavení a mají jen malý vliv na celkovou rychlosť tavení. Ta je především závislá na rychlosti rozpouštění nezreagovaných složek, píska a živce, v tavenině.

Jestliže však bude průběh chemických reakcí řízen tak, aby probíhal v určitém směru, mohou se tyto stát důležitým činitelem, ovlivňujícím celkovou rychlosť tavení. Jde především o volbu vhodných složek kmene, které spolu vzájemně reagují a působí na rozpouštění SiO_2 .

Při tavení boritokřemičitých skel je značným problémem těkání oxidu boritého a alkalií. Vedle technologických potíží, kdy toto těkání je zdrojem tvorby cristobalitové vrstvy na povrchu skloviny, jež je hlavní příčinou nehomogenit ve skle, je důležitou i otázka ekonomických ztrát, uvědomíme-li si, že u plynových pecí činí ztráty těkáním při tavicích teplotách 1 600 °C až 40 % vnášeného obsahu B_2O_3 , a v neposlední řadě i otázka znečištování životního prostředí.

Cílem sklářské výroby je proto snížit tyto ztráty na co možná nejnižší míru.

Nejjednodušší způsob, jak zabránit značnému těkání oxidu boritého a alkalií, spočívá jednak v používání pokud možno bezvodých surovin nebo alespoň surovin s nízkým obsahem vody, jednak v přechodu na tavení boritokřemičitých skel pouze na celoelektricky otápěných agregátech.

Literatura

- [1] Sattler F.: *Glastechn. Ber.* 49, 37 (1976).
- [2] Goerk H.: *Glass 77, Volume II, XIth International Congress on Glass*, Prague 1977.
- [3] Kotšmid F.: *Suroviny, Hutní sklářská příručka*, SNTL, Praha 1974.
- [4] Baumer H.: *Sprechsaal* 98, 77 (1965).
- [5] Kašpar J., Přistoupil V.: *Surovinové zdroje průmyslu*, SNTL, Praha 1970.
- [6] Petrù Z.: *Sklář a keramik* 27, 161 (1977).
- [7] Strunz H.: *Mineralogische Tabellen*, 5. Auf 1., Akad. Verlagges., Leipzig 1970.

- [8] Winchell A. N., Winchell H.: *Elements of optical mineralogy*, ruský překlad: Optičeskaja mineralogija, Izd. IL, Moskva 1953.
- [9] U. S. Borax, Los Angeles: Amer. Ceram. Soc. Bull. 50, 893 (1971).
- [10] Závěrečná zpráva: Sklovina, SVÚS, Hradec Králové 1980.
- [11] Mejzlík M.: Závěrečná práce postgraduálního studia technologie silikátů, Hodonice 1980.
- [12] Petrů Z.: Informativní přehled SVÚS v Hradci Králové 14, 3 (1971).
- [13] Bader E.: Silikattechnik 28, 23 (1977).
- [14] Bader E.: Silikattechnik 28, 269 (1977).
- [15] Bader E.: Silikattechnik 30, 112 (1979).
- [16] Bader E.: Silikattechnik 30, 269 (1979).
- [17] Stoch Z., Pater W.: Silikattechnik 31, 364 (1980).
- [18] Panczesnik T.: Szklo i Ceramika 28, 33 (1977).
- [19] Frischat G. H., Herr K.: Glastechn. Ber. 50, 89 (1977).
- [20] Kracek F. C., Morey G. W., Merwin H. E.: Amer. J. Sci., 5. Ser., 35A, 143 (1938).
- [21] Volf M. B.: *Chemie skla*, SNTL, Praha 1978.
- [22] Rider D.: *Glasses, Borax Consolidated Limited*, London 1965.
- [23] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha 1981.
- [24] Morey G. W., Merwin H. E.: J. Amer. chem. Soc. 58, 2248 (1936).
- [25] Smrček J.: *Sborník referátů IV. konference o elektrickém tavení skla*, Ústí n/L. 1974.
- [26] Matoušek J.: *Sborník referátů IV. konference o elektrickém tavení skla*, Ústí n/L. 1974.
- [27] Hanke K. P., Scholze H.: Glastechn. Ber. 50, R97 (1977).
- [28] Wilk H. F., Kadeja U.: Szklo i Ceram. 21 (36), 67 (1970).
- [29] Kolesov J. I., Malaškina T. G.: Steklo i keram. 31, 13 (1974).
- [30] Kalsing H.: Sprechsaal 88, 26 (1955).
- [31] Meschi D. J., Chupka W. A., Berkowitz J.: J. chem. Phys. 33, 530 (1960).
- [32] Büchler A., Berkowitz-Mattuck J. B.: J. chem. Phys. 39, 286 (1963).
- [33] Büchler A., Marram E. P.: J. chem. Phys. 39, 292 (1963).
- [34] Randall S. P., Margrave J. L.: J. Inorg. nuclear Chem. 16, 29 (1960).
- [35] Nesmeyanov A. N., Firsova L. P.: Russ. J. phys. Chem. 34, 490 (1960).
- [36] Terai R., Eguchi K.: Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka 28, 1 (1977).
- [37] Oldfield L. F., Wright R. D.: *Advances in Glass Technology*, Plenum Press, New York 1962.
- [38] Nakashima H., Kiriyama R., Eguchi K.: J. ceram. Soc. Jap. 82, 465 (1974).
- [39] Petzold A., Ehrlig R.: *Xth Intern. Congress on Glass*, Volume III, Kyoto 1974.
- [40] Tatevosjan K. M., Manvelyan M. G., Avsarova S. N.: Steklo i keram. 23, 6 (1966).
- [41] Tatevosyan K. M., Manvelyan M. G.: Glass and Ceram. 20, 582 (1963) (amer. překlad čas. Steklo i keram.).
- [42] Kröger C., Stratmann J.: Glastechn. Ber. 34, 311 (1961).
- [43] Oldfield L. F., Wright R. D.: Glass Techn. 3, 59 (1962).
- [44] Anon.: Sprechsaal 96, F52, F55, F59, F63 (1963).
- [45] Shinbo Masaru: J. Ceram. Assoc. Japan 74, 346 (1966).
- [46] Ehrlig R.: Silikattechnik 24, 296 (1973).
- [47] Riedel L.: Glastechn. Ber. 33, 198 (1960).
- [48] Výroční zpráva SVÚS v Hradci Králové 1964.
- [49] Bogdanova G. S., Antonova S. L.: Steklo i keram. 32, 13 (1975).
- [50] Kitajgorodskij I. I.: *Sklo a tavení skla*, Prům. vyd. Praha 1952.
- [51] Oldfield L. F., Norton M. A.: *VII. Congrès Int. du Verre*, Brusel 1965.
- [52] Locardi B., Zambon A.: Riv. Staz. Speriment. Vetro 10, 115 (1980).
- [53] Rogožin J. V., Zajone L. A., Kaplina E. N., Belikova A. M.: Steklo, 117 (1971).
- [54] Wessel H., Schier K. H., Wange P.: Silikattechnik 16, 4 (1965).

J. MEHRA A H. RECHENBERG: THE HISTORICAL DEVELOPMENT OF QUANTUM THEORY (Historický vývoj kvantové teorie). Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1982.

Když Max Planck v roce 1900 zavedl pojem kvantování energie, nezdálo se, že jeho objev ovlivnil celou dosavadní strukturu fyziky. Brzy však následovaly další objevy, zejména Einsteiniův výklad fotoelektrického jevu (1905), výklad teplotní závislosti měrných tepel pevných látek, Bohrův model atomu a mnoho dalších, které si vynutily vypracování zcela nové teorie umožňující popis a předpověď chování mikročastic a jejich souborů. Tato teorie znamenala obrovskou změnu našich představ o světě a současně zlom ve vývoji všech přírodních věd. Její historický vývoj