

## Původní práce

# MECHANISM AND KINETICS OF FLUORINE VAPORIZATION LOSSES I

MILAN HŘEBÍČEK, JAROSLAVA HŘEBÍČKOVÁ

SKLO UNION, Lighting Glass, Concern Corporation, 757 25 Valašské Meziříčí

Received 31. 3. 1983

*Glass melt of the type  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—BaO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—F}$ , is regarded as a binary system composed of alkali fluorides and non-volatile mother glass melt. At fluorine concentrations lower than 1.6 wt. %, diffusion in the melt is the controlling process of the vaporization of alkali fluorides. Convection increases at a higher fluorine concentration, and transport of these fluorides between the boundary layer of the flowing dry gaseous phase becomes the controlling process, where the diffusion in the glass melt at a content of 4.0 wt. % F upwards is negligible. The resistance of the phase boundary is insignificant owing to the high volatility of alkali fluorides. The calculated time dependence of the volatilization losses of both fluorine and alkali fluoride are in agreement with the experimental values.*

### INTRODUCTION

Considerable losses in fluorine occur in the melting of opal glasses. These losses depend on a number of factors, of which the following can be regarded as being significant [1]:

- a) The melting stage (particularly whether the melt contains any solid phase or just molten glass),
- b) the melting conditions (temperature and time of melting, the effect of furnace atmosphere on the melt — chemical composition, rate of flow and possibly a restricted contact of the atmosphere with the melt — and the melt flow),
- c) initial fluorine content in the batch or melt,
- d) chemical composition of the batch or of the respective melt.

The earlier studies did not take these factors into account to a satisfactory degree, so that their results showed considerable differences as regards the size of the losses, as well as the form in which the losses occur. The mechanism of the fluorine vaporization losses was restricted to specifying the possible volatile components of the melt (particularly fluorides) [2] or of molten glass [3], and the kinetics involved were not dealt with at all.

The existing theoretical studies were aimed above all at lead, borosilicate and soda-silicate glasses and their general approach was based on a mathematical treatment of the vaporization kinetics considering only the participation of diffusion in the transport of the volatile component through the glass melt towards its surface [4].

The present work stresses the significance of convection (glass melt flow) for the mechanism and kinetics of vaporization.

The derivation of the relationships assumed is presented in detail in the Candidate's Thesis [1].

## THE BASIC FINDINGS

The general balance of the amount of vaporized volatile components  $(TS)_V$  may be written as follows [1]:

$$(TS)_V = (TS)_P + (TS)_R - (TS)_K, \quad (1)$$

where  $(TS)_P$  is the initial amount of volatile components,

$(TS)_R$  is the amount of the volatile components produced by reactions,

$(TS)_K$  is the final amount of the volatile components.

A balance of the weight losses due to vaporization from glass  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—BaO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—F}$ , melted from batch indicates that the mechanism of the fluorine vaporization from this melt is based on the volatilization of alkali fluorides and  $\text{SiF}_4$ , and possibly also on the hydrolysis of the HF produced, according to the equation (1):

$$m_t = 2.210 \times \Delta F_{\text{NaF}} + 3.058 \times \Delta F_{\text{KF}} + 5.478 \times \Delta F_{\text{SiF}_4} + 0.579 \times \Delta F_{\text{HF}}, \quad (2)$$

where  $m_t$  is the loss in weight from unit area of the melt during time  $t$ ,

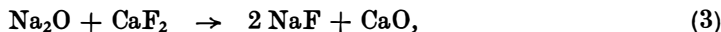
$\Delta F_{\text{NaF}}$  is the weight of fluorine lost in the form of NaF,

$\Delta F_{\text{KF}}$  is the weight of fluorine lost in the form of KF,

$\Delta F_{\text{SiF}_4}$  is the weight of fluorine lost in the form of  $\text{SiF}_4$ ,

$\Delta F_{\text{HF}}$  is the weight of fluorine lost in the form of HF in the presence of water vapour and the respective stoichiometric coefficients represent the conversion of the fluorine losses to the losses in the respective fluorides (always from a unit area).

In a glass melt containing a solid phase,  $\text{SiF}_4$  is formed by a reaction of  $\text{SiO}_2$  with NaF [2,1], KF and probably with  $\text{CaF}_2$  [1] and possibly NaF is produced by the reaction of  $\text{CaF}_2$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [5]. Higher volatilization losses of fluorine from glass melt may be assumed to involve substitution of calcium ions with sodium or potassium ions producing NaF or KF according to the following equation:



leading to the formation of volatile fluorides in a glass melt containing  $\text{CaF}_2$  [1]

## EXPERIMENTAL

In view of the complexity of the problem and of the present stage of knowledge of the vaporization of volatile components from other silicate melts [4] (no theoretical works on the vaporization from melts containing a solid phase are so far available) we shall only deal with the derivation of the mechanism and kinetics of vaporization from opal glass melts. The results of the present work are demonstrated on already published data obtained by the standard method [3] as follows [6, 7]:

a) The experiments were carried out on a pre-melted and refined glass melt having the following composition in wt. %:  $\text{SiO}_2$  — 66.9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6.9, CaO — 4.5, BaO — 1.5,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 13.9,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2.2, F — 6.9.

b) The experiments were carried out in a laboratory furnace (PtRh 10 boats) at 1400 °C in a dry nitrogen atmosphere flowing at a rate of 15.4 cm/s.

c) The time dependences of the vaporization losses of fluorine and alkalis [6, 7] were evaluated by means of the general rules on mass transfer in a two-phase system [1, 8].

Fig. 1 shows the dependence of weight losses of glass melts, fluorine and alkalis on the second root of time. No losses of the other elements were established by analysis [6]. The dependences are approximately linear down to a fluorine concentration of 2.4 wt. %, and are designated as volatilization stage I. The losses

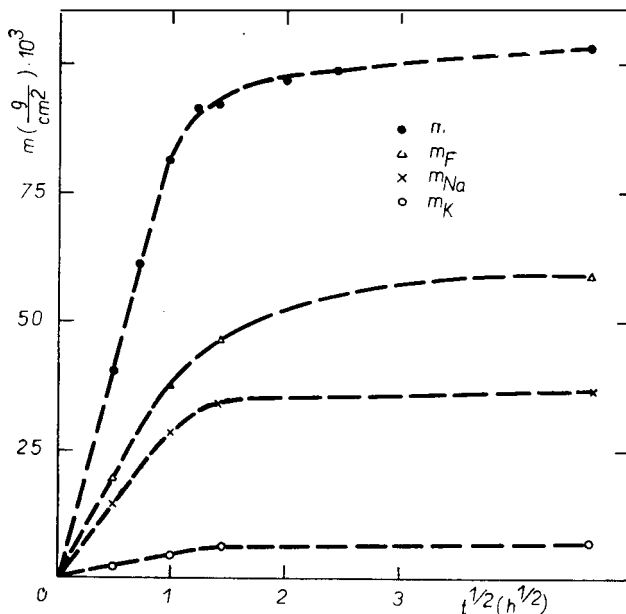


Fig. 1. Vaporization losses from a glass melt in terms of time  $t$  at 1400 °C in a medium of flowing dry nitrogen; for fluorine —  $m_F$ , sodium —  $m_{Na}$  and potassium —  $m_K$

in this stage amount to 9.7 % of the original specimen weight for a period of 1 hour. The losses then decrease distinctly and the time dependence changes. This less steep part of the curve represents a transient stage of volatilization describing the weight losses up to complete disappearance of fluorine. The total losses amount to 12 %, of which the last 2.3 wt. % is vaporized during a period of time longer than at least one order of magnitude. The second stage of volatilization involves just the vaporization of the alkali components of the already fluorine-free mother glass melt [7].

#### DISCUSSION OF THE RESULTS

##### Mechanism and kinetics — effect of the liquid phase

Equation (2) for a dry nitrogen atmosphere indicates that the mechanism of vaporization from the melt in question is based solely on the volatilization of alkali fluorides according to the equation

$$m_t = 2.210 \times \Delta F_{NaF} + 3.058 \times \Delta F_{KF}. \quad (2.1)$$

In agreement with the general theoretical model of vaporization (Fig. 2) the processes considered are transport of volatile components  $j_l$  in the liquid phase, surface vaporization  $j_s$  and transport of the components  $j_g$  from the phase boundary into the gaseous phase. The mathematical solution of the vaporization kinetics is based on this model and on the following assumptions:

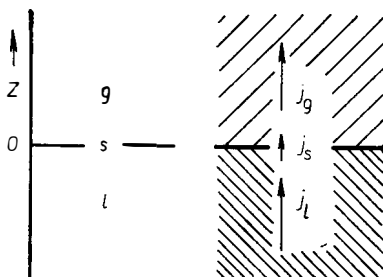


Fig. 2. Theoretical model of the vaporization of volatile components from glass melt [4], where  $l$  is the liquid phase (glass melt),  $s$  is the phase boundary (glass melt surface),  $g$  is the gaseous phase (atmosphere),  $j_l$  is the transport of the components towards the surface,  $j_s$  is the surface vaporization process,  $j_g$  is the transport of components from the surface.

a) The glass melt in question is regarded as a binary system A—B, where the component A are the fluorine-based volatile components, and the component B is the mother melt, whose volatility is negligible compared to that of A ( $A = \text{NaF} + \text{KF}$ ).

b) The component A is simultaneously transported by convective and diffusion flow to the phase boundary.

c) The liquid component  $A_l$  phase into the gaseous component  $A_g$  at the phase boundary  $s$  (1st order reaction):



d) The gaseous component  $A_g$  is transported from the phase boundary through a boundary layer into a gaseous phase flowing at a constant rate.

e) The flow density of component A at the phase boundary is directly proportional to the concentration difference between the concentration of component A at the surface of the liquid phase,  $W_{A_{sl}}$ , and the concentration of this component in the gaseous phase  $W_{A_g}$ , outside the boundary layer.

f) The system A—B is finite (limited by the specimen depth) which means that the vaporization of component A is a time-dependent process in all the instances.

The derivation of the relationships describing the kinetics of fluorine vaporization from the melt is based on the assumption that at the phase boundary, the flow density,  $j_t$ , of the volatile component at a given time  $t$  is given by the sum of densities of convective flow,  $j_{ct}$ , and diffusion flow,  $j_{dt}$ :

$$j_t = j_{ct} + j_{dt}, \quad (5)$$

and the total weight,  $m_t$  of the volatilized component during time  $t$  from a unit surface area is formally equal to the sum of weights transported to the phase boundary by convection,  $m_{ct}$ , and by diffusion,  $m_{dt}$ :

$$m_t = m_{ct} + m_{dt}. \quad (6)$$

On complete evaporation of the volatile component, the weight  $m$  is equal to the initial weight of the volatile component,  $a$ , related to the column of glass melt having the unit surface area:

$$a = a_c + a_d. \quad (7)$$

where  $a_c$  is the total weight of the volatile component transported by convection,  $a_d$  is the total weight transported by diffusion.

On dividing equation (7) by the initial specimen weight  $g_0$ , related to unit surface area, one obtains the respective concentration expressing of the convective and diffusion contributions for  $t = 0$

$$W_0 = W_{c0} + W_{d0}, \quad (7.1)$$

On the assumptions of a constant glass melt density  $\rho$  (in the concrete  $2.2 \text{ g/cm}^3$ ), diffusivity of the volatile component  $D$  in the glass melt, introduction of a semi-infinite medium for diffusion in liquid phase, and zero concentration of this component in the gaseous phase outside the boundary layer, the density of flow of alkali fluorides,  $dm/dt$  or their vaporization rate is given by the following expression:

$$\frac{dm}{dt} = k_2 \rho W_{ct} + 0.5 \times K t^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

where the first term is concerned with the convective contribution for  $t > 0$ , and the second term the diffusive contribution for  $t \gg 0$ ,

$k_2$  combines the coefficients of surface vaporization and mass transfer from the surface into the atmosphere,

$W_{ct}$  is the weight fraction of the volatile component in the melt transported by convection during time  $t$ ,

$$K = 2\rho W_{d0} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

where  $D$  is diffusivity,  
 $\pi = 3.1416$ .

The mathematical expression of the convective contribution by equation (8) is based on the assumption sub e) and further on the assumption that the concentration of the volatile component transported towards the glass melt surface by convection is identical throughout the specimen including its surface. The diffusive contribution contains the effect of the resistance of the liquid phase to the mass transfer towards the surface resulting in the formation of a concentration gradient of the volatile component in the glass melt. In a considerably simplified form it may be calculated from the equation considering diffusion of the volatile component in liquid phase as the controlling factor of the vaporization process [4].

Equation (8) allows this time dependence of the vaporization loss to be calculated for alkali fluorides, the respective alkalies, or fluorine:

$$m_t = \rho k_2 t^2 - (g_0 - a_c) \ln \frac{1}{1-z} + K \sqrt{t} \quad (9)$$

where  $z = m_{ct}/a_c$  means the degree of vaporization of the volatile component for convection.

The first two terms of the right-hand side of equation (9) represent the contribution of convection to the transport of the volatile component through the melt towards its surface, which means that the resistance of glass melt to this transport is zero. The third term includes the diffusive contribution and therefore includes the resistance of the glass melt to mass transport. It therefore substitutes the concept of a boundary layer of the liquid phase at its surface. In view of the high volatility of alkali fluorides, it is possible to neglect the surface vaporization coefficient [1], and the constant  $k_2$  then signifies the coefficient of mass transfer from the melt surface through the boundary layer into the foreign gaseous phase to the mass transport. Its value amounts to 2.3 for the specimen, or 2.2 for NaF and  $2.1 \times 10^{-4}$  cm/s for fluorine. The agreement of these values is indicative of the correctness of the concept according to which fluorine is lost from the opal glass melt as a binary system in the form of alkali fluorides. The diffusivity of fluorine in glass melt amounts to  $2.6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. The values of  $a_c$  and  $K$  can be determined graphically from Fig. 3, and the value of  $k_2$  by calculation from equation (9) or by calculation only, where for various  $m_t$  the values of  $k_2$ ,  $a_c$  and  $K$  have to be constant.

Curve 3 in Fig. 3 represents the same time dependence of the specimen volatilization loss as Fig. 1 with the difference that the dependence calculated from equation (9) is plotted together with the experimental points. The agreement of the experimental values with the calculated curve is very satisfactory. The relationship calculated from equation (9) is given by a sum of the corrective contribution expressed by curve 4 and the diffusive contribution represented by the straight line 1. Curve 2 represents the theoretical course of the volatilization losses en-

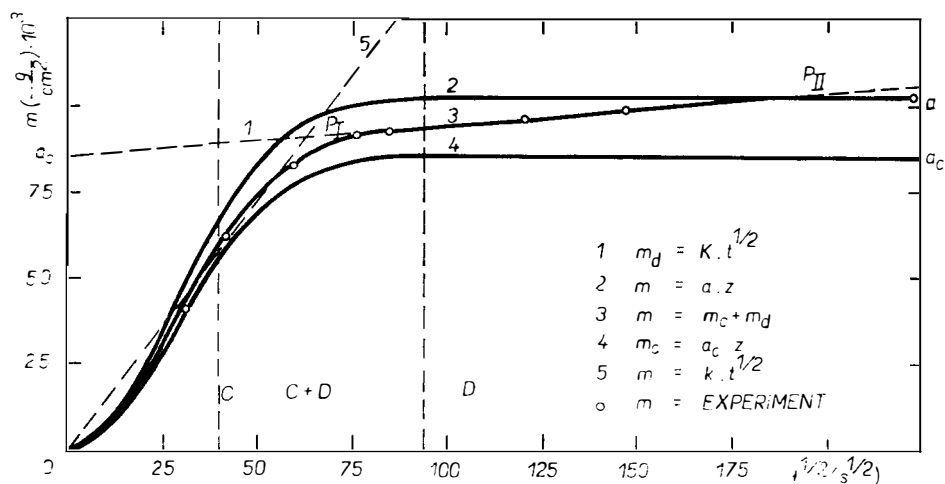


Fig. 3. Vaporization losses  $m$  from a glass melt in the medium of dry nitrogen at 1400 °C. Analysis of the vaporization mechanism (C — convective region, C + D — region of convection and diffusion, D — diffusive region, 1 — diffusive contribution, 4 — convective contribution, 3 — calculated dependence, sum 1 + 4,  $m = \text{EXPERIMENT}$  — measured values, 2 — theoretical description of vaporization not involving diffusion,  $P_I$  — intersect of 1 and 5 indicating orientation demarcation of prevailing convective region, i.e. volatilization stage I with prevailing diffusion, or the transient volatilization stage,  $P_{II}$  — intersect of 1, 2 and 3, signifying the beginning of evaporation stage II following elimination of fluorine). [ $C$  must be between 0 and 40  $t^{1/2}$ ].

countering resistance in the gaseous phase only, where  $a_c = a$  and the diffusion term of equation (9) is zero. It is therefore obvious that the resistance of the glass melt to mass transport prolongs considerably the time required for the volatilization of alkali fluorides.

Analogously to the time dependence of the vaporization losses given by equation (9), the following relationship describing the time dependence of the concentration of volatile components  $W_t$  in the glass melt was derived:

$$W_t = W_{c0} \exp(-k_1 t) + W_{d0} \left( 1 - 2\varrho \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right) \quad (10)$$

where  $k_1$  is a constant in ( $s^{-1}$ ) which corresponds to the rate constant of a first order reaction according to the assumptions sub c) ad e).

The ratio of the constants  $k_1$  and  $k_2$  can be considered to be constant and for the vaporization degree  $z < 0.8$  calculable as its reciprocal value  $g_0$ . The first term of the right-hand side of equation (10) describes the convection region and is separately applicable in the initial stage of vaporization for  $W_{c0} = W_0$ . The second term is associated with diffusion and can be employed separately at low fluorine concentrations.

Using equations (9) and (10) it is possible to demarcate the convection and diffusion regions on curve 3 in Fig. 3. The region of combined convection and diffusion is in between. As indicated by Fig. 4 representing the time dependence of the concentration of the volatile components and fluorine, the region is bounded

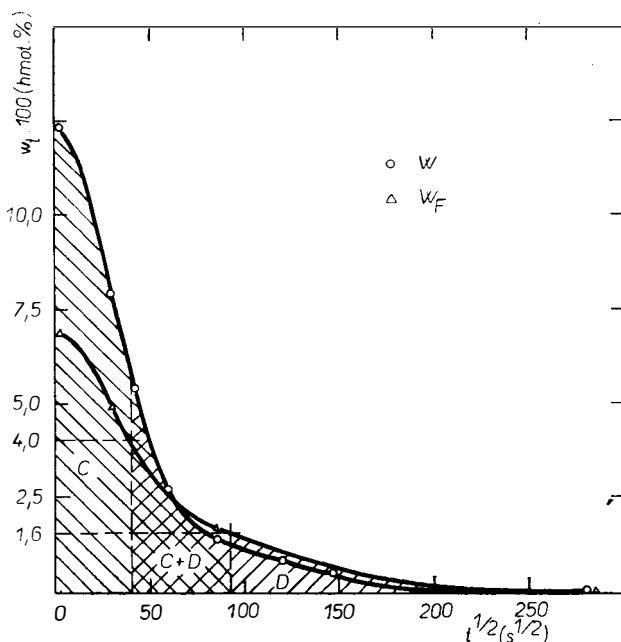


Fig. 4. Time dependence of concentration of all the volatile components of the glass melt  $W$  (analogous to  $m$ ) and of fluorine  $W_F$  in the medium of flowing dry nitrogen at 1400 °C. Analysis of the volatilization mechanism (C — convective region, D — diffusive region).

by fluorine concentrations from 1.6 to 4.0 wt. %. Convection only is involved above 4.0 wt. % of fluorine (diffusion being negligible). The existence of convection was confirmed experimentally [1] so that only the parts of equation (8), (9) and (10) pertaining to convection may be used in the calculations. At a concentration lower than 1.6 wt. % of fluorine, just some of the relationships for diffusion are involved, because the convective contribution can be neglected. The suitability of the relationships mentioned above was verified for various temperatures, rates of flow and moisture contents of nitrogen [1] (cf. part II of the present publication).

From the account given above it is clear that the character of the controlling process in the vaporization of alkali fluorides depends solely on fluorine concentration in the glass melt, insofar as the concentration of the components being vaporized in the atmosphere is zero or negligible. In a simplified way, stage I of volatilization can be regarded as a stage of prevailing convection and the transient volatilization stage as a region of prevailing diffusion; the two regions can be demarcated by the intersection  $P_I$  of the straight lines passed through the two branches showing the dependence of weight losses of the glass melt on the second root of time (cf. curves 1 and 5 in Fig. 3). The  $P_{II}$  intersect designates stage II of volatilization following the elimination of fluorine, i.e. the vaporization of the mother glass melt.

On the basis of the mechanism of fluorine vaporization described above it is possible to assume that only fluorides with a sufficiently high pressure of saturated vapours can vaporize from a glass melt (i.e. not  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , etc.) if these fluorides form a solution in the maternal glass melt. Their cations act as modifiers ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) and are not bound as strongly as the  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  cations. The volatility of fluorides from glass melts cannot therefore be associated solely with the pressure of the saturated vapours of their pure components because it is necessary to take into account how strongly the respective cation is bound in the glass melt from the standpoint of energy. It was established experimentally that in agreement with equation (2.1), this hypothesis is conformed to by  $\text{NaF}$  and  $\text{KF}$  only, while their volatility is probably further affected by the extent to which glass melt deviates from an ideal solution.

## CONCLUSION

From the point of view of vaporization of fluorine-based volatile components, the opal glass melt can be regarded as a binary system composed of the mother glass melt and alkali fluorides. The mathematical interpretation of the vaporization model is based on the assumption of simultaneous convection and diffusion in the transport of alkali fluorides through the glass melt towards its surface. The convective and diffusive contributions to the mass transport depend on the concentration of fluoride ions in the melt. With the glass melt in question, the two processes are involved simultaneously within the concentration range of 1.6 to 4.0 wt. %. The diffusion can be neglected at higher fluorine concentrations, whereas at lower concentrations the process of alkali fluorides vaporization is controlled by diffusion and the influence of the gaseous phase boundary layer ceases to be effective.

There is a very satisfactory agreement between the experimental values and the time dependences calculated according to the relationships describing the vaporization kinetics. The diffusivity of fluorine in the glass melt amounts to  $2.6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. The mass transfer coefficient,  $k_2$ , for fluorine into flowing dry nitrogen amounts to  $2.1 \times 10^{-4}$  cm/s. The  $k_2$  values for the glass melt and for



NaF are similar and comply with the mechanism of fluorine vaporization suggested.

The present paper was read in an abbreviated form at the Vth Conference on Glass at Ústí nad Labem, Czechoslovakia, in 1982.

#### References

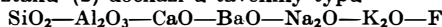
- [1] Hřebíček L.: Candidate's Thesis, Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, Prague 1981.
- [2] Range K. J., Willgallis A.: Radex—Rundschau 75 (1964).
- [3] Barlow D. F.: VIIth International Congress on Glass, I.2/19, Bruxelles 1965.
- [4] Matoušek J., Hlaváč J.: Sklář a keramik 24, 258 (1974).
- [5] Spitz T.: Silikáty 3, 213 (1959).
- [6] Hřebíčková J.: Thesis, Postgradual Study, Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, Prague 1977.
- [7] Hřebíčková J., Hřebíček M.: Silikáty 23, 251 (1979).
- [8] Bird B. R., Stewart W. E., Lightfoot E. N.: *Transport Phenomena* (in Czech). Academia, Prague 1968.

### MECHANISMUS A KINETIKA ZTRÁT FLUÓRU I

Milan Hřebíček, Jaroslava Hřebíčková

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

Bylo zjištěno, že dle vztahu (2) dochází u taveniny typu



ke ztrátám fluóru ve formě NaF, KF, SiF<sub>4</sub> a HF.

U této utavené skloviny jsou však při teplotě 1 400 °C a atmosféře suchého dusíku, proudícího rychlostí 15,4 cm/s, prokazatelné pouze ztráty fluóru a alkalických kovů. Z hlediska vypařování je tato sklovina považována za binární systém složený z netěkavé matečné skloviny a těkavých alkalických fluoridů (viz vztah (2.1) a obr. 1). Odvození kinetiky ztrát fluóru i alkalických fluoridů vychází dle obr. 2 z teoretických poznatků o sdílení hmoty v dvoufázovém systému. Předpokládá souběžná uplatnění konvekce a difúze při transportu NaF a KF sklovinou k jejímu povrchu, vliv povrchového děje vypařování těchto složek a jejich transport směrem od fázového rozhraní mezní vrstvou do dusíkové atmosféry. Rychlost ztrát fluóru i alkalických fluoridů popisuje vztah (8), příslušnou časovou závislost vztah (9) a obr. 3, časovou závislost jejich koncentrace udává vztah (10) a obr. 4.

Charakter řídicího děje závisí na koncentraci fluóru ve sklovině. Při koncentraci nižší než 1,6 hmot. % je u zkoumané skloviny řídicím dějem vypařování difúze ve sklovině. V rozmezí 1,6—4,0 hmot. % F je řídicím dějem transport alkalických fluoridů mezní vrstvou plynné fáze, ve sklovině převládá konvekce při významnější účasti difúze. Při vyšších koncentracích fluóru je řídicím dějem rovněž transport těchto složek mezní vrstvou plynné fáze. Difúze ve sklovině je však zanedbatelná (jedná se tedy pouze o konvekci). Výrazy pravé strany vztahů (8), (9) a (10), obsahující druhou odmocninu času, se vztahují k difúznímu příspěvku k transportu hmoty a jsou samostatně použitelné pro koncentrace fluóru nižší než 1,6 hmot. %. Ostatní výrazy těchto vztahů se týkají konvekce a jsou samostatně použitelné k výpočtům při koncentraci fluóru vyšší než 4,0 hmot. %. V rozmezí 1,6—4,0 hmot. % F je nutné použít vztahy celé. Odpor fázového rozhraní je z důvodu vysoké těkavosti alkalických fluoridů nevýznamný. Z odvozeného matematického vztahu popisujícího časovou závislost ztrát fluóru byla vypočtena difuzivita fluóru ve sklovině ( $2,6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) a součinitel přestupu hmoty z fázového rozhraní do plynné fáze pro fluór ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  cm/s).

Vypočtené i naměřené hodnoty časové závislosti ztrát fluóru i alkalických fluoridů vykazují velmi dobrou shodu (obr. 3). Navržené řešení má nejen teoretický význam, ale je použitelné pro reálné podmínky průmyslové praxe a umožňuje objasnění některých technologicky významných jevů tavení skla. Vlivy vlhkosti a proudění atmosféry, teploty a související technologické aplikace budou postupně zveřejněny.

Obr. 1. Závislost ztrát  $m$  skloviny těkáním na čas  $t$  při teplotě 1 400 °C v prostředí proudícího suchého dusíku pro fluór —  $m_F$ , sodík —  $m_{Na}$  a draslík —  $m_K$ .

- Obr. 2. Теоретický model vypařování těkavých složek skloviny [4], kde  $l$  je kapalná fáze (sklovina),  $s$  fázové rozhraní (povrch skloviny),  $g$  plynná fáze (atmosféra),  $j_1$  značí transport složek k povrchu,  $j_s$  povrchový děj vypařování a  $j_g$  transport složek od povrchu.
- Obr. 3. Ztráty  $m$  skloviny těkáním v prostředí suchého dusíku při teplotě 1 400 °C. Analýza mechanismu těkání ( $C$  — oblast konvekce,  $C + D$  — oblast konvekce i difúze,  $D$  — oblast difúze, 1 — difúzní příspěvek, 4 — konvektivní příspěvek, 3 — vypočtená závislost součtem 1 + 4,  $m = \text{EXPERIMENT}$  — naměřené hodnoty, 2 — teoretický popis vypařování bez účasti difúze,  $P_1$  — průsečík 1 a 5 označující orientační vymezení oblasti převládající konvekce, tj. I. fáze těkání a převládající difúze, neboli přechodové fáze těkání,  $P_{11}$  — průsečík 1, 2 a 3 značící počátek II. fáze vypařování po vymizení fluóru).
- Obr. 4. Časová závislost koncentrace všech těkavých složek skloviny  $W$  (analogické  $m$ ) a fluóru  $W_F$  v prostředí proudícího suchého dusíku při teplotě 1 400 °C — Analýza mechanismu těkání ( $C$  — oblast konvekce,  $D$  — oblast difúze).

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОТЕРИ ФТОРА I

Милан Гржебичек, Ярослава Гржебичкова

СКЛО УНИОН Светотехническое стекло, концерн. предпр.,  
757 25 Влахске Мезуржичи

Было установлено, что согласно (2) у расплава типа  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—BaO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—F}$  происходят потери фтора в виде  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$ .

Однако у приводимой стекломассы при температуре 1400 °C в среде сухого азота, протекающего скоростью 15,4 см/с совершенно явны только потери фтора и щелочных металлов. С точки зрения испарения стекломасса считается бинарной системой, состоящей из нелетучей маточной стекломассы и летучих щелочных фторидов (см. отношение (2.1) и рис. 1). Выведение кинетики потерь фтора и щелочных фторидов основывается согласно рис. 2 на теоретических данных относительно массопередачи в двухфазной системе. Предполагается одновременное протекание конвекции и диффузии при транспорте  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  через стекломассу к ее поверхности, влияние поверхностного действия испарения приводимых компонентов и их транспорт в направлении от границы раздела фаз через пограничный слой в азотную среду. Скорость потерь фтора и щелочных фторидов описывается отношением [8], соответствующая временная зависимость отношением [9] и рис. 3, временная зависимость их концентрации определяется отношением [10] и рис. 4.

Характер управляющего процесса зависит от концентрации фтора в стекломассе. При концентрации ниже 1,6 масс. % у рассматриваемой стекломассы управляющим процессом испарения является диффузия в стекломассе. В пределах 1,6—4,0 масс. % F управляющим процессом служит транспорт щелочных фторидов через пограничный слой газовой фазы, в стекломассе преобладает конвекция при более значительном участии диффузии. При более высоких концентрациях фтора управляющим процессом является также транспорт компонентов через пограничный слой газовой фазы. Однако диффузией в стекломассе можно пренебрегать (в том случае речь идет только о конвекции). Выражения правой стороны отношений (8), (9) и (10), содержащие второй корень времени, относятся к доли диффузии, вызывающей транспорт массы и их можно самостоятельно использовать для концентраций фтора ниже 1,6 масс. %. Остальные выражения упомянутых отношений относятся к конвекции и они самостоятельно применимы для расчетов при концентрации фтора выше 4,0 масс. %. В пределах 1,6—4,0 масс. % F приходится использовать отношения в целом. Сопроотивление раздела фаз вследствие высокой летучести щелочных фторидов незначительно. Из выведенного математического отношения, описывающего временную зависимость потерь фтора рассчитали коэффициент диффузии фтора в стекломассе ( $2,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с) и коэффициент массопередачи из раздела фаз в газую фазу для фтора ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  см/с). Расчитанные и измеренные величины временной зависимости потерь фтора и щелочных фторидов находятся в хорошем согласии (см. рис. 3). Предлагаемое нами решение имеет не только теоретическое значение, но оно и применимо в реальных условиях промышленной практики и предоставляет возможность объяснить некоторые технологически важные явления варки стекла. Автор рассматривает влияние влажности и течение среды, температуры и с ними связанные возможности технологического использования, которые будут опубликованы в дальнейшей работе.

Рис. 1. Зависимость потерь  $m$  стекломассы улетучиванием от времени  $t$  при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в среде протекающего сухого азота для фтора —  $m_{\text{F}}$ , натрия —  $m_{\text{Na}}$  и калия —  $m_{\text{K}}$ .

Рис. 2. Теоретическая модель испарения летучих компонентов стекломассы [4], где  $l$  — жидкая фаза (стекломасса),  $s$  — раздела фаз (поверхность стекломассы),  $g$  — газовая фаза (атмосфера),  $j_1$  — транспорт компонентов к поверхности,  $j_s$  — поверхностный процесс испарения и  $j_g$  — транспорт компонентов от поверхности.

Рис. 3. Потери  $m$  стекломассы улетучиванием в среде сухого азота при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Анализ механизма улетучивания ( $C$  — область конвекции,  $C + D$  — область конвекции и диффузии,  $D$  — область диффузии,  $1$  — доля диффузии,  $4$  — доля конвекции,  $3$  — рассчитанная зависимость сложением  $1 + 4$ ,  $m = \text{ЭКСПЕРИМЕНТ}$  — измеренные величины,  $2$  теоретическое описание испарения без участия диффузии,  $P_1$  — точка пересечения  $1$  и  $5$ , обозначающая ориентационное ограничение области преобладающей конвекции т. е. первая фаза улетучивания и преобладающая диффузия или переходящие фазы улетучивания,  $P_{II}$  — точка пересечения  $1$ ,  $2$  и  $3$ , обозначающая начало второй фазы испарения после исчезновения фтора).

Рис. 4. Временная зависимость концентрации всех летучих компонентов стекломассы  $W$  (аналогично  $m$ ) и фтора  $W_{\text{F}}$  в среде протекающего сухого азота при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Анализ механизма улетучивания ( $C$  — область конвекции,  $D$  — области диффузии).

## ŠESTÁK: MĚŘENÍ TERMOFYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ PEVNÝCH LÁTEK, TEORETICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA.

Vydalo nakladatelství Academia 1982. 345 str., 107 obr., 26 tab., cena 60 Kčs.

Záměrem autora bylo poskytnout pracovníkům nejrůznějších fyzikálně chemických ústavů i průmyslových laboratoří pomůcku pro měření v daném oboru s důrazem kladeným na vzájemné vazby jednotlivých disciplín, aniž by byli nuceni studovat řadu specializovaných monografií. Kniha je členěna do čtrnácti kapitol, které logicky sledují reálný postup práce od přípravy experimentu (charakterizace a příprava vzorků, termická analýza jako nástroj studia, měření teploty) přes teoretické základy (termodynamika, fázové diagramy, fázové přechody, kinetika včetně procesů v neizotermních podmínkách) k vyhodnocování měření (kalorimetrie, diferenční termická analýza, měření netepelných vlastností, využití počítačů). Dodatek obsahuje 18 tabulek užitečných pro teplotní a tepelnou kalibraci, matematické výpočty v kinetice, aplikaci kapseních kalkulátorů atd.

Autorova dlouholetá činnost v oboru oxidických materiálů a jejich výzkumu termickou analýzou na pracovištích ČSAV (za kterou byl vyznamenán mezinárodní Mettlerovou cenou termické analýzy v r. 1974) se zrcadlí v obsahu díla. Zdůrazňuje i ta témata, která jsou v literatuře často opomíjena, jako je analýza a popis metastabilních stavů, popis tvorby skelného stavu, neizotermní a reálná kinetika, použitelnost diferenční termické analýzy v termofyzice atd.

V řadě odstavců se opírá o vlastní práce, např. využití konstitutivních rovnic při popisu termodynamiky a kinetiky, rozlišení izotermního a neizotermního stupně přeměny, zavedení fázové separace jako obecného jevu, koncepce společné teorie vysokoteplotní dynamické kalorimetrie (DTA, DCC, DSC). Podle sdělení autora bude překlad knihy vydán v roce 1984 v angličtině Elsevier) a připravuje se i ruské vydání. (

Při hodnocení knihy nelze nevidět, že proti původnímu záměru vyžaduje od čtenáře jisté předběžné znalosti, potřebné k orientaci v oboru. Při tvorbě knihy s tak širokým zaměřením a obsahem na pouhých 345 stránkách se nelze vyhnout některým zjednodušením, která by mohla být předmětem připomínek specializovaných odborníků, jsou však bohatě vyvážena odkazy, kterých je v knize přes 1 000. Pro názornost je použito i mnoha originálních obrazových a grafických materiálů.

Publikace je zcela nekonvenční přístupem k výkladu pojmů a svým podáním. Přitom si všímá teoreticky i prakticky všech souvislostí mezi jevy figurujícími při měření, a to i těch, které bývají často ke škodě výsledků zanedbávány. Velkou předností je, že přináší nový pohled a inspiraci k rozvoji prací v oblastech dosud málo zkoumaných. Věcnou obsažností je kniha doslova „nabitá“, a to v celé šíři problémů.

Dílo by nemělo chybět v knihovně žádného termoanalytika.

M. Beránek