

TEORETICKÁ MERNÁ POTREBA TEPLA PRE TAVENIE NIEKTORÝCH PRIEMYSELNÝCH SKIEL II

LADISLAV KOSA, KAROL KAZDA*, MOJMÍR KRŽÍŽ*, IVO PROKS

*Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava
Výskumný a vývojový ústav sklársky, ul. SNP 20, 912 50 Trenčín

Došlo 21. 7. 1981

*Postupom opísaným v prvej časti [1] sa stanovili teplotné závislosti teore-
tickej mernéj potreby tepla (Δh_{melt}) pri tavení bezalkalického boritokremičitého
skla, alkalického boritokremičitého skla, krištáľového skla a olovnatého kriš-
tálu, pripravených zo suchého kmeňa. Tie isté závislosti sa určili pre tavenie
uvedených skiel a obalového bieleho skla, utavených z vlhkej vsádzky.*

ÚVOD

V prvej časti bola opísaná metóda stanovenia Δh_{melt} s prehľadom použitých termodynamických veličín. Ako príklad bolo určené Δh_{melt} obalového skla v tep-
lotnom rozsahu 1548—1835 K. V tejto časti sú uvedené aj suroviny pre utavenie
uvažovaných priemyselných skiel.

Tabuľka I

Analyticky určený obsah oxidov v jednotlivých sklách
w/hm. %

	Bezalkalické boritokremi- čité sklo	Alkalické boritokremi- čité sklo	Krištáľové sklo	Olovnatý krištáľ
SiO ₂	53,0	77,9	72,0	57,7
B ₂ O ₃	8,2	14,0	—	0,8
Al ₂ O ₃	14,4	2,1	0,3	0,2
TiO ₂	0,3	nestan.	nestan.	nestan.
Fe ₂ O ₃	0,3	0,03	0,02	0,02
CaO	18,3	0,1	3,2	0,1
MgO	4,4	0,1	2,1	nestan.
BaO	nestan.	—	4,5	—
Na ₂ O	0,2	4,1	10,0	2,2
K ₂ O	0,5	1,4	7,3	12,0
PbO	—	—	—	24,9
ZnO	—	—	—	1,5
nestan. zložky	0,4	0,27	0,58	0,58

Obsahom druhej časti je stanovenie teplotných závislostí Δh_{melt} bezalkalického boritokremičitého skla, alkalického boritokremičitého skla, krištáľového skla a olovnatého krištáľu, pripravených zo suchých kmeňov (ich zloženie je v tab. I.). Ďalej sú tu uvedené teplotné závislosti Δh_{melt} všetkých piatich druhov uvažovaných skiel pripravených z vlhkej vsádzky.

Δh_{melt} NIEKTORÝCH SKIEL, PRIPRAVENÝCH ZO SUCHÉHO KMEŇA

Z údajov nameraných na vhadzovacom kalorimetri a kalorimetri pre meranie rozpúšťacích tepiel sa stanovili pre ostatné druhy sklovín teplotné závislosti ich mernej relatívnej entalpie. Z nich sa získali nasledujúce merné tepelné kapacity tavenín skiel, resp. teplotná závislosť mernej tepelnej kapacity taveniny bezalkalického boritokremičitého skla:

a) tavenina „bezalkalického boritokremičitého skla“

$$\frac{c_{m,\varphi}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1,037 \cdot 10^1 - 5,230 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{K}}; \text{ teplotný interval} \\ 1552 \div 1813 \text{ K} \quad (1)$$

b) tavenina „alkalického boritokremičitého skla“

$$c_{m,\varphi} = 1,4775 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \text{ teplotný interval } 1572 \div 1823 \text{ K} \quad (2)$$

c) tavenina „krištáľového skla“

$$c_{m,\varphi} = 1,3652 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \text{ teplotný interval } 1557 \div 1824 \text{ K} \quad (3)$$

d) tavenina „olovnatého krištáľu“

$$c_{m,\varphi} = 1,0838 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \text{ teplotný interval } 1566 \div 1824 \text{ K} \quad (4)$$

Obdobným postupom ako pri obalovom skle [1] sa stanovili teplotné závislosti Δh_{melt} pre tavenie ďalších skiel použitím teplotných závislostí $h_{\text{rel},m}$ jednotlivých skiel, teplotných závislostí h_{rel} CO_2 , SO_2 , O_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, N_2 , $\text{HF}(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{HBO}_2(\text{g})$, $\text{NaBO}_2(\text{g})$ a $\text{PbO}(\text{g})$, Δh_{sol} príslušných sklárskych surovín ako ajs uvažovaním koeficientov ν jednotlivých zložiek, ktoré sa zúčastňujú procesu tavenia skla. Teplotné závislosti Δh_{melt} jednotlivých skiel sú dané vzťahmi:

a) bezalkalické boritokremičité sklo

$$\frac{\Delta h_{\text{melt}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = -7,2797 \cdot 10^3 + 1,0780 \cdot 10^1 \frac{\text{T}}{\text{K}} - 2,5601 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ + 5,0414 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}}; \quad (5)$$

pre $\text{T} = 1552 \text{ K} \div 1813 \text{ K}$

b) alkalické boritokremičité sklo

$$\frac{\Delta h_{\text{melt}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = -5,67 \cdot 10^1 + 1,6683 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 3,3418 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ + 1,1311 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 9,8364 \cdot 10^{-10} \frac{\text{T}^3}{\text{K}^3}; \quad (6)$$

pre $\text{T} = 1572 \text{ K} \div 1823 \text{ K}$

c) krištáľové sklo

$$\frac{\Delta h_{\text{melt}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = -1,126 \cdot 10^2 + 1,5771 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,4736 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ + 3,0571 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}}; \quad (7)$$

pre $\text{T} = 1557 \text{ K} \div 1824 \text{ K}$

d) olovnatý krištál

$$\frac{\Delta h_{\text{melt}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = -1,359 \cdot 10^2 + 1,2330 \frac{T}{\text{K}} + 1,7544 \cdot 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 2,1848 \cdot 10^3 \frac{T^{-1}}{\text{K}^{-1}}; \quad (8)$$

pre $T = 1566 \text{ K} \div 1824 \text{ K}$.

Hodnoty Δh_{melt} jednotlivých skiel vypočítané na základe vzťahov (12[1]), (5), (6), (7) a (8) pre teploty 1300 °C, 1400 °C a 1500 °C sú pre porovnanie udané v tabuľke II. V tabuľke III sú tieto hodnoty uvedené v kWh · kg⁻¹. Grafické znázornenie teplotných závislostí Δh_{melt} všetkých 5 druhov skiel je na obr. 1.

Tabuľka II

Číselné hodnoty teoretickej mernej potreby tepla pre tavenie niektorých skiel pri zvolených teplotách ($\Delta h_{\text{melt}}/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$\frac{T}{\text{K}}$	Obalové sklo	Bezalkalické boritokremičité sklo	Alkalické boritokremičité sklo	Krištáľové sklo	Olovnatý krištál
1573	2588 ± 23	3346 ± 36	2647 ± 44	2431 ± 27	1848 ± 32
1673	2774 ± 23	3593 ± 36	2824 ± 44	2597 ± 27	1977 ± 32
1773	2960 ± 23	3788 ± 37	3001 ± 44	2763 ± 27	2107 ± 32

Tabuľka III

Číselné hodnoty teoretickej mernej potreby tepla pre tavenie niektorých skiel pri zvolených teplotách ($\Delta h_{\text{melt}}/\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$)

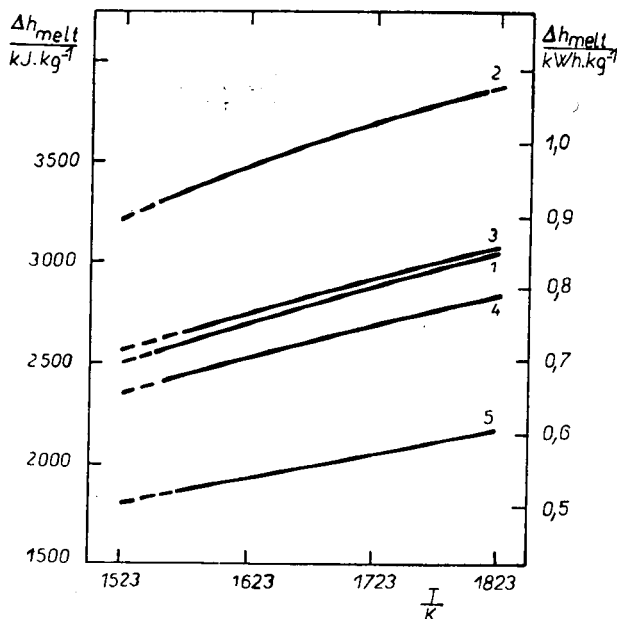
$\frac{T}{\text{K}}$	Obalové sklo	Bezalkalické boritokremičité sklo	Alkalické boritokremičité sklo	Krištáľové sklo	Olovnatý krištál
1573	0,719 ± 0,006	0,93 ± 0,01	0,735 ± 0,012	0,675 ± 0,008	0,513 ± 0,009
1673	0,771 ± 0,006	1,0 ± 0,01	0,784 ± 0,012	0,721 ± 0,008	0,549 ± 0,009
1773	0,822 ± 0,006	1,05 ± 0,01	0,834 ± 0,012	0,768 ± 0,008	0,585 ± 0,009

Δh_{melt} PRIEMYSELNÝCH SKIEL PRIPRAVENÝCH Z VLHKEJ VSÁDZKY

Pri používaní vzťahov (12[1], 5—8) pre výpočet hodnôt Δh_{melt} treba v praxi pamätať na to, že sa vzťahujú na suchý kmeň obsahujúci len vodu chemicky viazanú v niektorých surovinách a na východiskové suroviny bez prídavku črepov. Ak je kmeň vlhký, čo je bežné, a vsádzka má rôzny obsah črepov, treba vypočítané hodnoty Δh_{melt} korigovať. Črepy považujeme za suché a rovnakého chemického zloženia ako sklo, ktoré sa zo vsádzky taví. Výpočet korigovaných hodnôt Δh_{melt} vychádza zo zjednodušujúceho predpokladu, že stanovená hmotnosť vody vo vsádzke sa nemení po vstup do taviaceho priestoru a kvantitatívne prechádza do spalín.

Pre stanovenie teoretického merného tepla potrebného pre tavenie skla z vlhkej vsádzky ($\Delta h_{\text{melt, v. v.}}$) sa predpokladá znalosť týchto veličín:

- hmotnosť suchého kmeňa, potrebného na utavenie 1 kg skloviny (m_k v kg),
- koncentrácia vlhkosti v kmeni (w_v v hm. %) a
- zastúpenie črepor v suchej vsádzke (w_s v hm. %).



Obr. 1. Teplotné závislosti Δh_{melt} pre: 1 — obalové sklo, 2 — bezalkalické boritokremičité sklo, 3 — alkalické boritokremičité sklo, 4 — krištáľové sklo, 5 — olovnatý krištáľ

Na základe stanovenia m_s (hmotnosť črepor v kg v suchej vsádzke pre utavenie 1 kg skloviny) a m_v (hmotnosť vody v kg vo vlhkej vsádzke pre utavenie 1 kg skloviny) možno vypočítať $\Delta h_{\text{melt, v. v.}}$. Veličiny m_s a m_v sú dané vzťahmi:

$$\frac{m_s}{\text{kg}} = \frac{w_s \cdot \frac{m_k}{\text{kg}}}{100 \text{ hm.}\% - w_s + w_s \cdot \frac{m_k}{\text{kg}}} \quad (9)$$

$$\frac{m_v}{\text{kg}} = \frac{w_v \cdot \frac{m_k}{\text{kg}} \cdot \frac{(1 \text{ kg} - m_s)}{\text{kg}}}{100 \text{ hm.}\% - w_v} \quad (10)$$

Korigované hodnoty Δh_{melt} sa potom počítajú zo všeobecnej rovnice

$$\frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}(T)}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = \frac{(1 \text{ kg} - m_s)}{\text{kg}} \cdot \frac{\Delta h_{\text{melt}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{h_{\text{rel}}(T)}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{\Delta h_{\text{sol}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) + \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{-\Delta h_{\text{cool, H}_2\text{O}}(T)}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} \right), \quad (11)$$

kde $h_{rel}(T)$ je merná relatívna entalpia taveniny príslušného skla v $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,
 Δh_{sol} — merné rozpúšťacie teplo príslušného skla v $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ a
 $(-\Delta h_{\text{cool, H}_2\text{O}}(T))$ — merná zmena entalpie pri ohreve vody z teploty 298 K
na teplotu T v $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Po dosadení do rovnice (11) a po úprave dostávame pre jednotlivé druhy skiel nasledujúce vzťahy:

a) obalové sklo

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = & -2,72 \cdot 10^2 + 1,7769 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,5365 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ & + 4,075 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 5,658 \cdot 10^2 \frac{m_s}{\text{kg}} - 0,2328 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} - \\ & - 2,5365 \cdot 10^{-5} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 4,075 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} + 1,93865 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} + \\ & + 1,666 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,975 \cdot 10^{-4} \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 1,859 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} \end{aligned} \quad (12)$$

pre $T = 1548 \text{ K} \div 1835 \text{ K}$

b) bezalkalické boritokremičité sklo

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = & -7,2797 \cdot 10^3 + 1,0780 \cdot 10^4 \frac{\text{T}}{\text{K}} - 2,5601 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ & + 5,0414 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 0,9323 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} - 0,4100 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} - \\ & - 5,49 \cdot 10^{-5} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 5,0414 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} + 1,93865 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} + \\ & + 1,666 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,975 \cdot 10^{-4} \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 1,859 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} \end{aligned} \quad (13)$$

pre $T = 1552 \text{ K} \div 1813 \text{ K}$

c) alkalické boritokremičité sklo

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = & -5,67 \cdot 10^4 + 1,6683 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 3,3418 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ & + 1,1311 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 9,8364 \cdot 10^{-10} \frac{\text{T}^3}{\text{K}^3} - 6,278 \cdot 10^2 \frac{m_s}{\text{kg}} - 0,1908 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} - \\ & - 3,3418 \cdot 10^{-5} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 1,1311 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} + 9,8364 \cdot 10^{-10} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^3}{\text{K}^3} + \\ & + 1,93865 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} + 1,666 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,975 \cdot 10^{-4} \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - \\ & - 1,859 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} \end{aligned} \quad (14)$$

pre $T = 1572 \text{ K} \div 1823 \text{ K}$

d) křišťálové sklo

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = & -1,126 \cdot 10^2 + 1,5771 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,4736 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ & + 3,0571 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 4,908 \cdot 10^2 \frac{m_s}{\text{kg}} - 2,119 \cdot 10^{-1} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} - \\ & - 2,4736 \cdot 10^{-5} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 3,0571 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} + 1,93865 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} + \\ & + 1,666 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,975 \cdot 10^{-4} \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 1,859 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} \end{aligned} \quad (15)$$

pre $T = 1557 \text{ K} \div 1824 \text{ K}$

e) olovnatý křišťál

$$\begin{aligned} \frac{\Delta h_{\text{melt, v. v.}}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = & -1,359 \cdot 10^2 + 1,2330 \frac{\text{T}}{\text{K}} + 1,7544 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} + \\ & + 2,1848 \cdot 10^3 \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} - 3,2410 \cdot 10^2 \frac{m_s}{\text{kg}} - 1,492 \cdot 10^{-1} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} - \\ & - 1,7544 \cdot 10^{-5} \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 2,1848 \cdot 10^3 \frac{m_s}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} + 1,93865 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} + \\ & + 1,666 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}}{\text{K}} + 2,975 \cdot 10^{-4} \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} - 1,859 \cdot 10^3 \frac{m_v}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{T}^{-1}}{\text{K}^{-1}} \end{aligned} \quad (16)$$

pre $T = 1566 \text{ K} \div 1824 \text{ K}$.

Podľa rovníc (12 ÷ 16) je možné vypočítať teoretickú mernú potrebu tepla pre tavenie uvedených druhov skiel pre konkrétnu maximálnu teplotu skloviny v taviacom priestore pece. Takto vypočítané hodnoty pre všetky druhy skúmaných skiel sú k dispozícii vo VVÚS Trenčín a pre vybrané zastúpenie čreпов vo vsádzke w_s a vybrané koncentrácie vlhkosti v kmeni w_v sú udané v tabuľke IV.

Tabuľka IV

Číselné hodnoty teoretickej mernej potreby tepla pre tavenie niektorých skiel z vlhkého kmeňa s prídavkom čreпов ($\Delta h_{\text{melt, v. v.}} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($w_v/\text{hm} \cdot \%$; $w_s/\text{hm} \cdot \%$)

Sklo	Obalové sklo	Bezalkalické boritokremičité sklo	Alkalické boritokremičité sklo	Křišťálové sklo	Olovnatý křišťál
$\{w_v\}; \{w_s\}$ T/K	4; 40	3; 20	2; 70	3; 50	2; 50
1573	2289	3081	1949	2037	1584
1673	2468	3321	2106	2191	1704
1773	2648	3510	2264	2346	1825

DISKUSIA VÝSLEDKOV

Porovnanie s literatúrnymi údajmi

Nami stanovené teoretické merné potreby tepla pre tavenie obalového skla možno porovnať s týmito veličinami určenými Honolkom [2], ktorý uvádza pre teplotu 1400 °C Δh_{melt} obalového skla 2550 kJ . kg⁻¹ a pre teplotu 1500 °C $\Delta h_{\text{melt}} = 2709$ kJ . kg⁻¹. Hodnoty týchto veličín sa líšia od nami stanovených hodnôt o 8,1 %, resp. 8,5 %, čo je vzhľadom na malú odlišnosť v zložení skiel ako aj na rozdielnosť použitých metód stanovenia pomerne dobrá zhoda. V práci Scohyho [3] je udaná pre Δh_{melt} obalového skla pre teplotu 1500 °C hodnota 2931 kJ . kg⁻¹, ktorá je veľmi blízka nami určenej hodnote Δh_{melt} pre túto teplotu, avšak nie je uvedené zloženie obalového skla. Ďalšie veličiny Δh_{melt} obalového skla neudané zloženia pre teplotu 1500 °C (2470 kJ . kg⁻¹ a 2345 kJ . kg⁻¹) z prác Scohyho [3], Borela [4] a Günthera [5] sa však značne líšia od nami stanovenej Δh_{melt} obalového skla.

Porovnávať nami určené hodnoty Δh_{melt} pre ostatné druhy skiel s literatúrnymi údajmi nie je možné pre veľkú rozdielnosť v zložení skiel a surovín.

Chyby stanovenia Δh_{melt} študovaných skiel

Chyby stanovenia Δh_{melt} možno zdeliť do dvoch skupín:

a) chyby vlastného merania merných relatívnych entalpií tavenín skiel a merných rozpúšťacích tepiel sklárskych surovín, ako aj chyby stanovenia mernej relatívnej entalpie plyných produktov tavenia skiel a nepriamo stanovených merných rozpúšťacích tepiel (pre technický NaCl a mínium).

b) chyby vyplývajúce z nekonštantného zloženia sklárskych surovín, hlavne z premenlivého obsahu H₂O v technickom K₂CO₃ . 1,5 H₂O, technickom Na₂B₄O₇ a technickej sóde, čo ovplyvňuje materiálú a energetickú bilanciu procesu tavenia skla. Do tejto skupiny spadá tiež otázka oprávnenosti uvažovania prítomnosti HBO₂(g), NaBO₂(g) a PbO(g) [6] v produktoch tavenia niektorých skiel, čo vplyva takisto na materiálú a energetickú bilanciu procesu tavenia skla.

Chybu stanovenia Δh_{melt} spôsobenú chybami meraní možno určiť podľa „Gaussovoho zákona šírenia chýb“

$$\delta(\Delta h_{\text{melt}}) = \sqrt{\sum_k [\nu_k \delta(h_{\text{rel},k})]^2}, \quad (17)$$

kde ν_k je v [1] zadaný koeficient k -tej zložky, zúčastňujúcej sa procesu tavenia skla, ktorej chyba stanovenia relatívnej entalpie je $\delta(h_{\text{rel},k})$. Takto vypočítané chyby Δh_{melt} pre jednotlivé sklá sú uvedené v tabuľke I. Pri výpočte chýb mernej relatívnej entalpie tavenín skiel sa chyby regresných funkcií násobili Studentovým koeficientom t odčítaným z tabuľiek [7] pre príslušný stupeň voľnosti a koeficient spoľahlivosti $(1 - \alpha) = 0,95$. Pri stanovení chýb merných rozpúšťacích tepiel sklárskych surovín sme vyšli zo skúseností z meraní na kalorimetri pre stanovenie rozpúšťacích tepiel [8], kde štatisticky vyhodnotená relatívna chyba jedného merania má hodnotu 0,014. Chyby vyplývajúce zo zanedbania merných rozpúšťacích tepiel SO₂, O₂ a N₂ budú zrejme malé z dôvodu nízkeho obsahu technického sulfátu a technického KNO₃ v jednotlivých sklárskych kmeňoch.

Na chybu Δh_{melt} budú mať zrejme najväčší podiel chyby vyplývajúce z nekonštantného zloženia sklárskych surovín a nedostatočnej znalosti zloženia plynných produktov uvoľňujúcich sa pri tavení skiel. Na prítomnosť $\text{HBO}_2(\text{g})$, $\text{NaBO}_2(\text{g})$ a $\text{PbO}(\text{g})$ v plynných produktoch sa usúdilo len z rozdielu obsahov B_2O_3 , Na_2O a PbO v sklárskych kmeňoch a v príslušných sklách.

Chyby uvedené v druhej skupine môžu spoľahlivo vlastného určenia teoretickej mernej potreby tepla pre tavenie skiel podstatne znížiť a nepriaznivo ovplyvniť porovnávanie tejto veličiny stanovenej rôznymi autormi.

Literatúra

- [1] Kosa L., Kazda K., Kříž M., Proks I.: *Silikáty* 26, 327 (1982).
- [2] Honolke B.: Výskumná správa VPOLS Teplice, 1963.
- [3] Scohy M.: *Silicates Industriels*, 38, s. 49—56, 77—83, 107—110 (1973).
- [4] Borel E.: *Fusion électrique du verre*, 1958.
- [5] Günther R.: *Glass melting tank furnaces*, Sheffield, 1958.
- [6] Volf M. B.: *Chemie skla*, SNTL, Praha 1978.
- [7] Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*, str. 111. SNTL, Praha 1961.
- [8] Proks I., Eliášová M., Pach L., Zlatovský I.: *Chem. zvesti* 21, 908 (1967).

THEORETICAL SPECIFIC HEAT CONSUMPTION IN THE MELTING OF SOME COMMERCIAL GLASSES II

Ladislav Kosa, Karol Kazda,* Mojmir Kříž,* Ivo Proks

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava,

**Glass Research and Development Institute, Trenčín*

The method described in Part I was used to determine the temperature dependence of theoretical specific heat Δh_{melt} required for the melting of alkali-free borosilicate glass (5), alkali borosilicate glass (6), crystal glass (7) and lead crystal (8) from dry batch. Equation (12) is related to the temperature dependence of Δh_{melt} of white container glass and equations (13—16) correspond to the temperature dependences of Δh_{melt} of these glasses (in the same order) melted from moist batch. The temperature interval of its validity is specified for each equation.

Fig. 1. Temperature dependences of Δh_{melt} for: 1 — container glass, 2 — alkali-free borosilicate glass, 3 — alkali borosilicate glass, 4 — crystal glass, 5 — lead crystal.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ УДЕЛЬНЫЙ РАСХОД ТЕПЛА ДЛЯ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ II

Ладислав Коса, Карол Казда*, Моймир Кржиж*, Иво Прокс

Институт неорганической химии САН, Братислава;

**Научно-исследовательский и проектный институт стекла, Тренчин*

С помощью метода, описываемого в первой части, устанавливали температурные зависимости теоретического удельного тепла (Δh_{melt}), необходимого для плавления бесцелочного боросиликатного стекла (5), щелочного боросиликатного стекла (6), хрустального стекла (7) и свинцового хрустала (8) из сухой стекломассы. Уравнение (12) относится к температурной зависимости Δh_{melt} тарного бесцветного стекла и уравнения (13—16) отвечают температурным зависимостям Δh_{melt} приводимых стекол (в одинаковом порядке), сваренных из мокрой стекломассы. У каждого уравнения приводится температурный интервал его действия.

Рис. 1. Температурные зависимости Δh_{melt} для: 1 — тарное стекло, 2 — бесцелочное боросиликатное стекло, 3 — щелочное боросиликатное стекло, 4 — хрустальное стекло, 5 — свинцовый хрусталь.