

## Pęcherze gazowe w szkłe

### Streszczenie

Pojawianie się pęcherzy gazowych w szkłe jest stałym zjawiskiem towarzyszącym topieniu masy szklanej. Usunięcie pęcherzy gazowych (klarowanie masy szklanej) i przeciwdziałanie ich powstawaniu należy do najtrudniejszych etapów produkcji szkieł technicznych i użytkowych. W pracy przedstawione zostały przykładowe składy chemiczne pęcherzy gazowych w szklach pojawiających się w okresie awarii w krajowych hutach, stanowiące reprezentatywne wyniki pochodzące z ekspertyz opracowanych dla hut szkła w latach 1999–2005, a wykonanych w Zakładzie Technologii Szkła Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

**Słowa kluczowe:** szkło, pęcherze gazowe w szkłe, chromatografia gazowa.

### Gas bubbles in the glass

#### Abstract

The appearance of gas bubbles in the glass is a permanent phenomenon accompanying the melting of the glass. The removal of gas bubbles (clarification of the glass) and preventing their formation is one of the most difficult stages of the production of technical and commercial glass. The paper includes examples of chemical composition of gas bubbles in the glass occurring during the breakdown in the national factory, which are representative of the results from the expertise developed for glass in 1999–2005 and performed in the Department of Glass Technology Institute of Ceramics and Building Materials in Krakow.

**Keywords:** glass, gas bubbles in the glass, gas chromatography.

### 1. Wprowadzenie

Powstawanie pęcherzy gazowych w szkłe jest stałym zjawiskiem towarzyszącym topieniu masy szklanej. Szczególnie gdy pojawiają się one masowo jest to dla producentów stan awaryjny. Usunięcie pęcherzy gazowych (klarowanie masy szklanej) i przeciwdziałanie ich powstawaniu należy do najtrudniejszych etapów produkcji szkieł technicznych i użytkowych. Dążność do wytworzenia wyrobów o jak najwyższej jakości i prawa ekonomiki rynkowej wymagają od producentów i przetwórców szkła stałej kontroli produkowanych wyrobów, również pod kątem obecności pęcherzy. Konieczność zapewnienia ściśle określonych właściwości (mechanicznych, cieplnych, optycznych) wyrobu, zmusza do badań przyczyn i skutków występowania błędów w produkcji, w tym źródła pęcherzy. W pracy przedstawione zostały przykładowe składy chemiczne pęcherzy gazowych w szklach pojawiających się w okresie awarii w krajowych hutach, jako że informacja jakie gazy wydzielają się w postaci pęcherzy, ułatwia i przyspiesza możliwość naprawy błędów technologicznych stanowiących ich przyczynę. W pracy przedstawiono reprezentatywne wyniki ekspertyz dotyczących próbek pęcherzy gazowych o charakterze awarii opracowanych dla hut szkła w latach 1999–2005 a wykonanych w Zakładzie Technologii Szkła, Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie. Z uwagi na ochronę danych nie podaje się nazw hut.

Znajomość składu gazów w pęcherzach ma podstawowe znaczenie zarówno dla określenia przyczyn powstawania tego zjawiska, jak i dla określenia sposobów walki z pęcherzowatością szkła. Zagadnieniom tym poświęcono wiele uwagi i syntetyczne informacje z tego zakresu można znaleźć w wielu pracach przedstawiających rezultaty badań oraz opracowaniach kompilacyjnych dotyczących wad szkła.

W metodyce oznaczania gazów w szkłe wyodrębnia się dwie następujące czynności:

- wydobycie gazów z próbki szkła, przy czym inaczej postępuje się w przypadku pęcherzy gazowych a inaczej w badaniu gazów rozpuszczonych w szkłe,
- właściwe oznaczenie analityczne składu wydobytych gazów.

O ile oznaczenie analityczne można przeprowadzić za pomocą tej samej techniki analitycznej, to zróżnicowanie postaci pod jaką występują gazy w szkłe oraz ich ilość wymaga opracowania oddzielnego postępowania dla każdego przypadku.

Pęcherze stanowią wyodrębnioną fazę gazową, którą z próbki szkła uwalnia się mechanicznie. Istnieje wiele metod wydobywania gazów z pęcherzyków gazowych, z których najbardziej popularne jest wydobycie gazów w strumieniu obojętnego gazu nośnego. Metoda polega na zgnieceniu kawałka szkła zawierającego pęcherzyk gazowy w urządzeniu specjalnej konstrukcji, zapewniającym wysoką szczelność przy pracy w nadciśnieniu. Uwolniony gaz wprowadzany jest bezpośrednio do

urządzenia analizującego. Zaletą tej metody jest prosty i szybki proces wydobycia gazu oraz brak kontaktu z innym gazem niż gaz nośny.

Gazy rozpuszczone w masie szklanej należy dopiero wydobyć z niej w wolnej postaci gazowej. Osiąga się to drogą pracochłonnych operacji a najczęściej stosowaną metodą jest wysokotemperaturowa ekstrakcja próżniowa. Wykonanie tych operacji wymaga zastosowania technik wysokiej próżni, ponieważ podstawowym urządzeniem jest rozbudowany układ próżniowy, umożliwiający wydobycie gazów z rozgrzanej masy szklanej, pomiar ich objętości oraz wprowadzenie wydzielonych gazów do urządzenia analizującego. Dużym problemem jest przeprowadzenie wyekstrahowanej próbki w całości do urządzenia analizującego, ponieważ ekstrakcja gazów zachodzi w wysokiej temperaturze i otrzymany gaz ma tendencję do osadzania się na zimnych częściach układu pomiarowego znajdujących się na jego drodze.

W analizie pęcherzy gazowych, aparaturze pomiarowej stawia się wysokie wymagania a największa trudność polega na uzyskaniu możliwie dużej czułości pomiarowej, gdyż niejednokrotnie mamy do czynienia z ilościami śladowymi składników gazowych. W analizie gazów rozpuszczonych w szkle aparatura nie stanowi takiego problemu, w tym przypadku najtrudniejszą fazą badania jest ilościowe wydobycie gazów fizycznie związanych i chemicznie rozpuszczonych w szkle. Ze względu jednak na analizę gazów, wśród których są również składniki powietrza ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ), aparatura wymaga dużej szczelności.

Rozpatrując problem wydobycia gazu z pęcherzyków należy wziąć pod uwagę, iż objętość gazu zawartego w pęcherzyku podczas jego tworzenia się w roztopionej masie szklanej nie odpowiada teoretycznej objętości gazu w nim zawartego w temperaturze pomiaru. Objętość gazu w pęcherzyku gazowym odpowiada objętości tworzącego się pęcherzyka w wysokiej temperaturze na przykład w  $600^\circ C$ . W temperaturze  $20^\circ C$  objętość tej samej ilości gazu będzie taka sama (objętość pęcherzyka), ale zmieni się ciśnienie w nim panujące. Rozpatrując ten sam przypadek, ale z założeniem, że nie zmieni się ciśnienie, dowiemy się jak duży byłby pęcherzyk gazowy w temperaturze, w której poddawany jest analizie.

W temperaturze  $T_1 = 600^\circ C$  (873 K) i ciśnieniu  $p_1$ , objętość gazu wynosi  $V_1 = 3 \text{ mm}^3$ . Podczas studzenia do temperatury  $T_2 = 20^\circ C$  (293 K), aby zachować to samo ciśnienie zmienia się objętość gazu. Wyliczając z prawa Clapeyrona:

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= nRT_1 \\ p_2 V_2 &= nRT_2 \\ &\text{i przyjmując} \\ p_1 &= p_2 \\ &\text{otrzymujemy:} \\ V_2 &= V_1 T_2 / T_1 = 0.9 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

Uświadamia nam to problem, z jak małymi ilościami gazu mamy do czynienia w badaniach nad ich składem.

## 2. Najczęstsze przyczyny powstawania pęcherzy w szkle

Istnieje wiele źródeł powstawania pęcherzy ale w zasadzie można je podzielić na trzy podstawowe grupy

### 2.1. Pęcherze pochodzące z rozkładu surowców w procesie topienia i klarowania masy szklanej, tzw. pęcherzyki wytopowe lub klarowania

Skład szkła i zestawu warunkuje właściwości szkła i przebieg procesów prowadzących do powstawania szkła. Chodzi o naturalne źródło na powierzchni masy szklanej w obszarze zasypu zestawu szklarskiego gdzie produkcja pęcherzyków jest masowa i pochodzą one głównie z rozkładu i reakcji węglanów z innymi składnikami. Składnikami pęcherzyków mogą być również pozostałości atmosfery, następnie para wodna i częściowo także produkty reakcji koagulantów. Zależności temperatury, lepkości, napięcia powierzchniowego masy szklanej i jej korodujące działanie na materiały ogniotwale zależą od składu chemicznego i też są bezpośrednio związane z procesami powstawania pęcherzy.

### 2.2. Pęcherze powstające w wyniku zmiany stanu masy szklanej powodującego jej przesylenie rozpuszczonymi w niej gazami (wtórne pienienie)

Pęcherze wtórne, bo o nich mowa, to pęcherze powstające w określonym czasie i warunkach z gazów rozpuszczonych w masie szklanej, kiedy to stop już praktycznie nie zawiera pęcherzy. Na skutek zmiany stanu może pojawiać się wtórne pienienie wywołane wzrostem lub spadkiem temperatury. Wtórne pienienie na skutek zmian temperatury jest w technologii dostatecznie znane i obserwowane przy ponownym ogrzaniu masy szklanej w strefie studzenia, np. w kanałach wyrobowych. Natomiast pienienie na skutek zmian ciśnienia nie ma praktycznie znaczenia, ponieważ obniżenie ciśnienia w wannie w zasadzie się nie zmienia za wyjątkiem miejsc za mieszadłem. Pienienie powodowane zmianą składu chemicznego masy szklanej jest bardzo znanym i częstym zjawiskiem występującym podczas topienia. Związane jest ono z korozją materiałów ogniotworych w miejscach o zwiększonej zawartości żelaza. Podczas rozpuszczania tych miejsc przez masę szklaną powstają pęcherzyki tlenowe na skutek redukcji tlenków żelaza. Pęcherzyki powstające przy wszystkich typach wtórnego pienia zawierają przede wszystkim tlen lub mieszaninę  $SO_2$  i  $O_2$  [1].

### 2.3. Pęcherzyki pochodzące z reakcji chemicznych masy szklanej z zanieczyszczeniami

Należą do nich reakcje masy szklanej z zanieczyszczeniami i przypadkowymi domieszkami w rodzaju obcych domieszek w zestawie (Fe, C) i ziaren materiałów ogniotworych, które występują zarówno na powierzchniach (SiC), jak i w porach (C,  $FeS_2$ , azotki). Zanieczyszczenie węglowe może być pochodzenia nieorganicznego (materiały ogniotwale), bądź pochodzenia organicznego (oleje, pozostałości organiczne w zestawie). Gazy pochodzące z redukcji, jak CO,  $H_2$ , w większych ilościach bywają stwierdzane jedynie wyjątkowo dlatego, że reagują szybko ze składnikami utleniającymi w masie szklanej. Pokazuje to szeroką skalę możliwych przyczyn powstania pęcherzy, którą należy identyfikować w oparciu o szczegółowe informacje o zestawie, o możliwych zanieczyszczeniach, o zastosowanych materiałach ogniotworych, jak i o warunkach samego procesu topienia. Mówiąc o obcych pęcherzykach nie można zapomnieć o pęcherzykach pochodzących z reakcji elektrochemicznych

w wannach elektrycznych. W praktyce chodzi o powstawanie pęcherzyków powietrza na anodzie, gdzie źródłem są wolne jony tlenowe i depolaryzatory. Do tworzenia pęcherzy dochodzi zawsze, jeśli w masie szklanej powstają ogniwa elektryczne pod wpływem istniejącego napięcia (termonapięcie termoogniów) lub w efekcie różnic koncentracji (ogniwa galwaniczne) i dojdzie do utworzenia obwodu elektrycznego (np. na skutek spięcia w termoogniwach). Bardzo ważnym źródłem pęcherzyków tlenowych pochodzących z reakcji elektrochemicznych są cyrkonowe materiały ogniotrwałe, kiedy dochodzi do reakcji między tlenem masy szklanej i materiałem ogniotrwałym, zawierającym pierwiastki o zmiennej wartościowości na wyższym stopniu utlenienia ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ). Do przesylenia i rozwoju pęcherzyków tlenowych dochodzi na granicy faz. Elektrony wędrują przez ogniotrwały materiał i redukują jony żelaza lub Ti. Równocześnie dyfundują do materiału ogniotrwałego jony alkaliów wyrównujące ujemny ładunek elektryczny [3]. Pierwotnie pęcherzyki zawierają zawsze 100% tlenu, ale ich skład przy kontakcie z masą szklaną szybko się zmienia.

Do „obcych” zalicza się również źródła pęcherzyków pochodzenia mechanicznego.

Do powstania tych pęcherzyków dochodzi wszędzie, gdzie zachodzi kontakt pomiędzy masą szklaną a statycznymi czy ruchomymi częściami urządzeń mechanicznych. Do takich interakcji należy przemieszczenie masy szklanej, zwłaszcza jej czerpanie, ciągnięcie, mieszanie kiedy pęcherzyki mogą powstać także przez zmianę ciśnienia, zasypywanie zestawu itd. Pęcherzyki pochodzenia mechanicznego mogą również powstać przez korozję materiałów obmurza, na poziomie lustra szkła. Bardzo istotnym źródłem są porowate materiały ogniotrwałe, których pory otwierają się w kierunku masy szklanej na skutek korozji. W przypadku zamkniętych porów dochodzi do wyparcia zawartych w nich gazów w wyniku wysokiego ciśnienia wewnątrz porów. Przy porach zamkniętych działają siły powierzchniowe, które wypierają gazy do masy szklanej [5]. Przyczyną bywa także tzw. mechanizm transpiracji, kiedy gazy są wypierane z otwartych porów na podstawie różnicy ciśnienia pomiędzy cieplejszymi a chłodniejszymi strefami materiału ogniotrwałego [6]. Specjalnym rodzajem pęcherzy pochodzenia mechanicznego jest przedostawanie się wody chłodzącej do masy szklanej. Para wodna z mniejszych, a więc nie usuniętych przez klarowanie pęcherzyków szybko rozpuszcza się w masie szklanej, a pozostały pęcherzyk będzie zawierał powietrze pierwotnie rozpuszczone w wodzie chłodzącej.

Wymienione mechanizmy powstawania pęcherzyków wskazują, że podczas badania nad ich pochodzeniem należy wziąć pod uwagę nie tylko skład gazów w nich zawartych ale i dane dotyczące całego procesu technologicznego (skład zestawu, budowa wanny, dane dotyczące reżimu wytopu itp.)

### 3. Pęcherze pochodzenia awaryjnego w polskich hutach szkła

Korzystając z danych pochodzących z ekspertyz wykonywanych dla hut szkła, opisano ciekawsze przypadki pojawiania się pęcherzy gazowych w gotowych wyrobach szklanych. Obawa przed ujawnieniem tajemnicy firmo-

wej powoduje, że przekazując próbki szkła z pęcherzami i zlecając ich analizę, huty nie udzielają informacji mogących przybliżyć ewentualne źródło ich powstawania. W tej sytuacji, kierując się ogólną wiedzą o technologii produkcji szkła w Polsce, za najbardziej prawdopodobne uznaje się następujące przyczyny.

Istotnym źródłem składników gazowych występujących w masie szklanej jest zestaw i wchodzące w jego skład surowcowe. Głównymi ilościowo składnikami zestawu są piasek kwarcowy  $\text{SiO}_2$  oraz węglany, to jest soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wapień  $\text{CaCO}_3$ , i zwykle niewielka ilość dolomitu  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Zestaw zwykle zawiera około 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , jako że jest nawilżany aby nie następowała jego dehomogenizacja (rozwarstwianie) w czasie transportu na drodze z zestawu do otworu zasypowego pieca szklarskiego. W piecu szklarskim w porcji zestawu utrzymującej się na powierzchni lustra szkła zachodzą reakcje połączone z wydzielaniem się składników gazowych w miarę jak wzrasta jej temperatura. Reakcje pomiędzy składnikami zestawu wywołują znaczne obniżenie temperatury rozkładu węglanów w porównaniu z właściwą im temperaturą w stanie czystym. Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , która w stanie czystym topi się bez rozkładu w  $851^\circ\text{C}$ , w kontakcie z powierzchnią ziaren kwarcu wchodzi z nią w reakcje wytworzeniem krzemianów  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  i wydzielaniem  $\text{CO}_2$  już około  $500^\circ\text{C}$ .

Reakcja ulega intensyfikacji w  $573^\circ\text{C}$  w związku z przemianą polimorficzną kwarcu (efekt Haedvala) i jej postęp nasila się w miarę wzrostu temperatury [9].

Około  $400^\circ\text{C}$  soda wchodzi w reakcję z  $\text{CaCO}_3$  tworząc podwójny węgiel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , który już około  $600^\circ\text{C}$  może wchodzić w reakcje z kwarcem z wytworzeniem krzemianów sodowo wapniowych i wydzielaniem  $\text{CO}_2$ , podczas gdy równowagowa temperatura rozkładu  $\text{CaCO}_3$  wynosi  $900^\circ\text{C}$ .

Powstałe krzemiany wraz z sodą zaczynają tworzyć stop eutektyczny, który zwiększając kontakt pomiędzy składnikami zestawu i przyspieszając dyfuzję pierwiastków intensyfikuje reakcje w zestawie, na które na tym etapie składa się rozpuszczanie ziaren kwarcu w powstającym silnie alkalicznym stopie i reakcje krzemionki z węglanem sodu i wapnia.

W układzie  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$  punkt eutektyczny o składzie chemicznym bliskim komercyjnym szkłem krzemianowym sodowo wapniowym ma temperaturę  $760^\circ\text{C}$ , a lepkość stopu wynosi około 3,7 dPas. Z upływem czasu i wzrostem temperatury wzrasta ilość stopu, równocześnie staje się on coraz bogatszy w  $\text{SiO}_2$  co sprawia że zwiększa się jego lepkość [10].

Stop wchodzi w reakcje z  $\text{CaCO}_3$  a równocześnie przyspiesza jego reakcje z zachowanymi jeszcze ziarnami kwarcu. Towarzyszy temu intensywne wydzielanie się  $\text{CO}_2$ . Jest ono dobrze widoczne na krzywej analizy termicznej zestawu jako ubytek jego masy (krzywa TG), zaczynający się około  $500^\circ\text{C}$  i gwałtownie przyspieszający powyżej  $760^\circ$  (eutektyka). Kończy się on zwykle około  $1100^\circ\text{C}$  wraz z reakcjami pomiędzy resztką składników zestawu i powstaniem masy szklanej. Wydzielanie się gazów ulega wyraźnemu spowolnieniu wraz z zakończeniem się gwałtownego rozkładu węglanu wapnia i uwalnianiem  $\text{CO}_2$ , który w tak wysokiej temperaturze ma dużą objętość i osiąga ogromną prędkość. [11].

Spowolnienie ulatniania się gazów z topiącego się zestawu powodowane jest też tym, że tworząca się w coraz większej ilości faza ciekła o znacznej lepkości łączy nie stopione jeszcze ziarna kwarcu zamykając możliwość ucieczki składnikom gazowym, które znajdowały się w przestrzeniach pomiędzy ziarnami zestawu. Jest to powietrze oraz para wodna. Składniki powietrza a więc  $N_2$ ,  $O_2$ , para wodna w formie drobinowej mają zdolność fizycznego rozpuszczania się w powstającej masie szklanej. Wchodzą też w reakcję chemiczną ze składnikami masy szklanej stając się jej składnikami. Azot reaguje z  $SiO_2$  zastępując  $O^{2-}$  w czworościanach krzemotlenowych, w miejsce których tworzą się czworościany  $[SiO_3N]$ . W ten sposób szkło krzemianowe sodowo-wapniowe przyjmuje do swego składu do 10%  $N_2$ .  $Si^{4+}$ , łączy się, reaguje z parą wodną tworząc grupy hydroksylowe związane z krzemem  $SiOH$ . Zachowują one swą trwałość znacznie powyżej  $1000^\circ C$ .

Gazy powstające z rozkładu składników zestawu, zamknięte przez powstającą masę szklaną uwalniają się z niej w postaci dużych pęcherzy o znacznej sile wyporu, a masa szklana powyżej  $1000^\circ C$  jest pełna takich ulatniających się pęcherzy. Wzrost temperatury i związany z tym spadek lepkości masy szklanej sprawia, że ulatniają się one niemal w dużej części. Wydzielanie się składników gazowych związanych chemicznie na skutek zerwania ich wiązań ze strukturą przez drgania termiczne oraz gazów rozpuszczonych fizycznie w związku z malejącą ich rozpuszczalnością z rosnącą temperaturą, są przyczyną pojawiania się drobnych pęcherzy. Ich usunięcie jest zadaniem procesu klarowania szkła. Zastępowanie w zestawie części jego składników szkłem z recyklingu, które już przeszło przez klarowanie, np. w ilości 60%, redukuje zawartość składników gazowych w szkłe otrzymywanym z takiego zestawu nawet o 70% [12].

Różnorodność form występowania gazów w szkłe oraz mnogość przyczyn pojawiania się pęcherzy gazowych w ilościach obniżających jakość szkła sprawia, że ustalenie przyczyn takiego zjawiska i zaproponowanie środków zaradczych jest zwykle trudne. Podkreśla to literatura technologiczna [10, 11].

W badaniach pęcherzy w próbkach szkła otrzymanych z hut stosowano metodę chromatografii gazowej będącą w posiadaniu Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie. Otrzymywane do badań próbki szkła z pęcherzykami poddawano wstępnym oględzinom makro i mikroskopowym za pomocą mikroskopu „NU” firmy Carl Zeiss Jena. Na tej podstawie wybierano próbki do analizy. Ich ilość była uzgadniana ze zleceńdawcą. Za pomocą piły diamentowej, z próbek szkła przeznaczonych do badań, wycinano kawałki szkła zawierające pęcherzyki gazowe w taki sposób by pozostawić jak najmniejszą ilość szkła otaczającego pęcherzyk. Następnie, po przepłukaniu w wodzie destylowanej i wysuszeniu w suszarce, umieszczano je kolejno w gazoszczelnym zgniataczu. W przypadku bardzo małych pęcherzy-

ków umieszczano w zgniataczu po 2 lub 3 szt. razem.

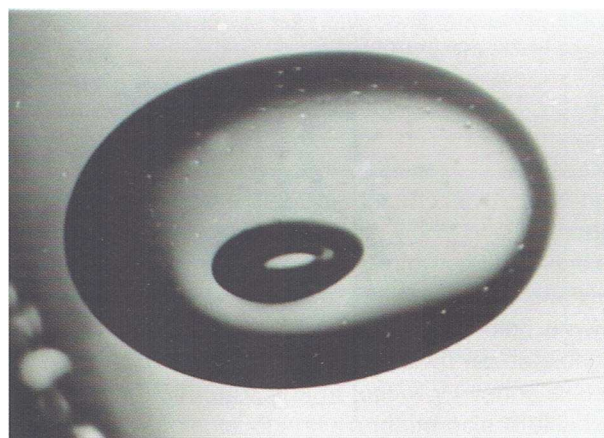
Badanie składu gazów w pęcherzykach gazowych przeprowadzano zgodnie z metodyką opracowaną w ICiMB przy użyciu chromatografu gazowego GC-17A firmy SHIMADZU z przystawką kriogeniczną.

Granice wykrywalności gazów stosowaną metodą są następujące:

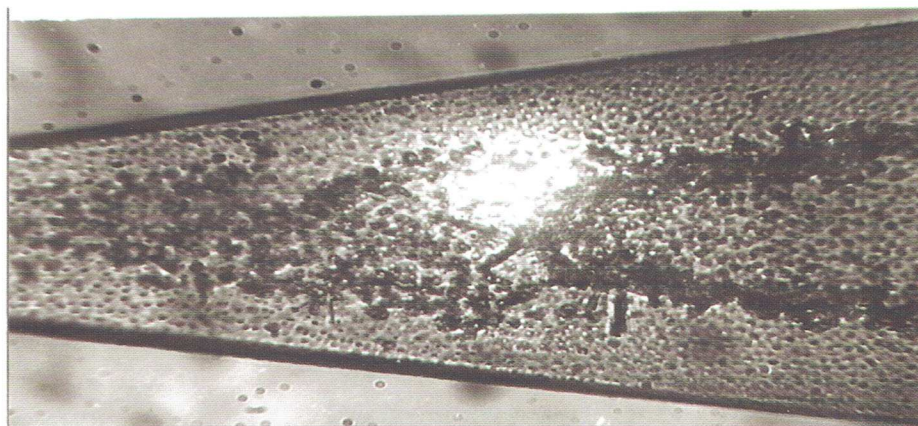
- $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  i para wodna –  $1,6 \times 10^{-6}$  ml;
- $H_2$  –  $6,7 \times 10^{-5}$  ml.

Analiza składu chemicznego pęcherzy, w przypadku ich masowego pojawienia się o charakterze awaryjnym, w krajowych hutach szkła przedstawia przykładowo tabela 1, a wygląd większych pęcherzy pokazują rysunki 1 i 2.

W przypadku 1 odnoszącym się do awarii w hucie szkła płaskiego, miało miejsce pojawienie się dużych pęcherzy o średnicy 7–9 mm. Stwierdzono w nich jedynie śladowe ilości pary wodnej, niektóre okazały się puste. Można przypuszczać, że para wodna pochodzi od drobin  $H_2O$  rozpuszczonych w masie szklanej a także związanych chemicznie w formie grup OH w jej strukturze. W przypadku naruszenia reżimu temperaturowego w strefie klarowania i znacznego wzrostu temperatury masy szklanej nastąpiło ich oderwanie się i wydzielenie w formie drobinowej, równocześnie nastąpiło przesyconie masy względem rozpuszczonego drobinowego  $H_2O$  zgodnie z regułą Henry'ego.



Fot. 1. Przykład pęcherza z kroplą wody w środku



Fot. 2. Przykład pęcherza z wytrąceniem się związków siarki

Tabela. 1. Przykłady składu chemicznego pęcherzy gazowych w produkowanych szklach

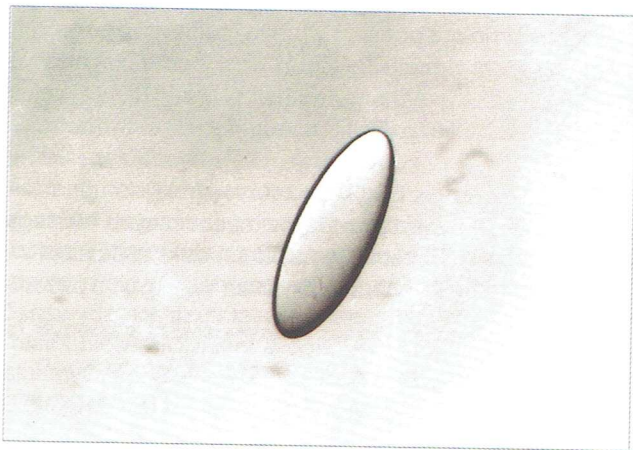
L.p.	Rodzaj szkła	Wielkość pęcherzyka [mm]	Wynik analizy chromatograficznej [%] objętościowy	Dodatkowe informacje
1	Szkło bezbarwne płaskie	7×0,3	ślady H <sub>2</sub> O	
		7,5×0,3	ślady H <sub>2</sub> O	
		8×0,3	pęcherz pusty lub z ilością gazów poniżej wykrywalności metody	
		9×0,4	H <sub>2</sub> O	
2	Szkło gospodarcze bezbarwne (wazon)	0,7×0,8; 0,5×0,7	N <sub>2</sub> – 5; H <sub>2</sub> O – 95	
		0,5×0,7; 0,4×0,6; 0,3×0,3	N <sub>2</sub> – 17; H <sub>2</sub> O – 83	
		0,8×1; 0,3×0,5	N <sub>2</sub> – 26; H <sub>2</sub> O – 74	
		1,2 × 2	N <sub>2</sub> – 96; CO <sub>2</sub> – 4; H <sub>2</sub> O – ślady	
3	Szkło opakowaniowe bezbarwne (butelki)	1,5×6	CO <sub>2</sub> – 31; H <sub>2</sub> O – 69	Pęcherzyk z widocznym osadem
		2,5×6	CO <sub>2</sub> – 99; SO <sub>2</sub> – 1	
		2×7,5	CO <sub>2</sub> – 100	
		4,3×5	O <sub>2</sub> – 18; N <sub>2</sub> – 82	
		5×6,8	CO – 58; CO <sub>2</sub> – 42 H <sub>2</sub> O – ślady	
4	Szkło gospodarcze bezbarwne (wazon)	1,7×2,4	N <sub>2</sub> – 63; CO <sub>2</sub> – 1; H <sub>2</sub> O – 36	Wyniki analizy rentgenograficznej sąsiadujących z pęcherzykami wtrąceń krystalicznych, pozwoliły stwierdzić we wtrąceniach obecność trzech faz krystalicznych: korundu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mulitu 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> i leucytu K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> . Obserwacje szliflu cienkiego wykazały obecność silnie skorodowanego ziarna materiału ogniotrwałego glinokrzemianowego. W szliflu cienkim obserwowano również kryształy trydymitu w formie listew, heksagonalnych blaszek oraz śnieżyczek.
		1,5×2	N <sub>2</sub> – 27; H <sub>2</sub> O – 73	
		0,9×2,7	N <sub>2</sub> – 6; H <sub>2</sub> O – 94	
5	Szkło bezbarwne płaskie walcowane	1,95×1,1	stwierdzono obecność tylko jednego składnika gazowego – H <sub>2</sub> O (100% obj.)	Z informacji uzyskanych w terminie późniejszym okazało się, iż przyczyną awarii było rozszczelnienie się osłon elektrycznych prętów grzewczych, chłodzonych wodą.
		0,4×0,6 0,4×0,7		
6	Szkło opakowaniowe bezbarwne (butelki)	9,5×2,4	N <sub>2</sub> – 84; X – 16	W wyniku analiz otrzymano wynik zawierający niezidentyfikowany związek (X). Przypuszcza się, że mogą to być gazy spalinyowe.
		7,5×1,5	N <sub>2</sub> – 55; X – 3; H <sub>2</sub> O – 42	
		7×1,8	N <sub>2</sub> – 11; X – 1 H <sub>2</sub> O – 88	
		5,5×1	N <sub>2</sub> – 83; X – 17	
		4,5×1,2	N <sub>2</sub> – 27; X – 4; H <sub>2</sub> O – 69	
		4,5×2	N <sub>2</sub> – 38; O <sub>2</sub> – 5; X – 3; H <sub>2</sub> O – 54	
7	Szkło gospodarcze bezbarwne (galanteria szklana)	1,2×2	N <sub>2</sub> – 96; CO <sub>2</sub> – 4; H <sub>2</sub> O – ślady	
		0,7×0,8; 0,5×0,7	N <sub>2</sub> – 5; H <sub>2</sub> O – 95	
		0,5×0,7 0,4×0,6; 0,3×0,3	N <sub>2</sub> – 17; H <sub>2</sub> O – 83	
		0,8×1; 0,3×0,5	N <sub>2</sub> – 26; H <sub>2</sub> O – 74	
8	Szkło gospodarcze bezbarwne (misa)	1,7×2,4	N <sub>2</sub> – 63; CO <sub>2</sub> – 1; H <sub>2</sub> O – 36	Wyniki analizy rentgenograficznej sąsiadujących z pęcherzykami wtrąceń krystalicznych pozwoliły stwierdzić we wtrąceniach obecność trzech faz krystalicznych: korundu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mulitu 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> i leucytu K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> . Obserwacje szliflu cienkiego wykazały obecność silnie skorodowanego ziarna materiału ogniotrwałego glinokrzemianowego.
		1,5×2	N <sub>2</sub> – 27; H <sub>2</sub> O – 73	
		0,9×2,7	N <sub>2</sub> – 6; H <sub>2</sub> O – 94	

Niezwykle wysoka prężność pary wodnej w temperaturze rzędu 1500°C a mała lepkość szkła sprawiła, że nawet jej bardzo małe ilości wystarczyły aby powstały duże pęcherze. Obniżenie temperatury masy szklanej w trakcie przejścia masy szklanej do etapu formowania tafli szklanej spowodowało, że para wodna została ponownie resorbowana lub pozostała część w niskiej temperaturze skropiła się (rys. 1).

Przypadek 2 dotyczy pęcherzy w wyrobach ze szkła gospodarczego. Są to drobne pęcherze o wymiarach 0,5–1,2 mm. Zawierają one  $N_2$  w ilościach od 5 do 96% i  $H_2O$  odpowiednio od ilości śladowych do 95%. Należy przypuszczać, że źródłem składników gazowych w pęcherzach są azot i woda rozpuszczona fizycznie oraz związane chemicznie w strukturze szkła. Ich wydzielenie nastąpiło jako wtórne pienienie wyklarowanej masy szklanej na skutek jej przegrzania. Wskazują na to m.in. małe wymiary pęcherzy. Tak znaczna zawartość  $H_2O$  w pęcherzach wskazuje na jej zwiększony udział w masie szklanej i sugeruje, że pochodzi ona z zestawu i mogła być wprowadzona do niej w czasie topienia zestawu. Natomiast źródłem azotu może być powietrze znajdujące się pomiędzy ziarnami składników zestawu i zamkniętego w czasie jego topienia przez tworzące się szkło. Tlen mógł być zużyty na utlenienie składników szkła i został związany na trwałe w jego strukturze oraz wykorzystany w procesie klarowania mieszanki siarczku i węgla. W niektórych pęcherzach występują bowiem niewielkie ilości  $CO_2$ .

W podobny sposób wyjaśnić można przyczynę powstawania pęcherzy przedstawionych w pozycjach 7 i 8 tabeli 1.

W przypadku przedstawionym w pozycji 3 (tabela 1) miało miejsce pojawienie się pęcherzy zawierających prawie wyłącznie  $CO_2$ . Jego źródłem mógł być tylko zestaw. Zbyt niska temperatura w strefie topienia spowodowała reakcje pomiędzy składnikami zestawu a równocześnie spowodowała, że tworzące się szkło miało zwiększoną lepkość, która utrudniała wydostanie się na zewnątrz tworzących się pęcherzy  $CO_2$ . Zapewne również proces klarowania nie przebiegał prawidłowo, na co wskazuje obecność  $SO_2$  w niektórych pęcherzach i osad  $Na_2SO_4$  (rys. 2). Spotyka się też pęcherze wypełnione powietrzem o niemal naturalnym jego składzie (82%  $N_2$  i 18%  $O_2$ ).



Fot. 3. Pęcherzyk „powietrzny”

Natomiast w przypadku przedstawionym w punkcie 4 miało miejsce zaawansowana korozja materiałów ogniotrwałych glinokrzemianowych przez masę szklaną. Wskazuje na to pojawienie się wtrąceń stałych („kamienie”) powstających jako efekt tej korozji. W takim przypadku powietrze zamknięte w porach przedostając się do masy szklanej mogło być powodem tworzenia się pęcherzy. Składniki gazów wypełniające pęcherze, którymi są  $N_2$  i  $H_2O$  pozwalają wnioskować, że przyczyna ich tworzenia się jest podobna jak we wcześniej opisanym przypadku 2.

W pozycji 5 przedstawiony został szczególny przypadek powstawania pęcherzy, kiedy przez nieszczelną osłonę elektrody dogrzewu elektrycznego masy szklanej, przedostawała się do niej woda. Powstająca para wodna absorbowana była przez masę szklaną, a gdy przekroczony został stan nasycenia następowało jej wydzielanie się w postaci drobnych pęcherzy o średnicy poniżej 1 mm.

Przedstawione dane pokazują, że najczęściej występujące wypełnienie pęcherzy w produkowanych szklach stanowią  $N_2$  i  $H_2O$ , z tym że ilościowo przeważa zwykle para wodna i są to pęcherze o małych wymiarach. Pozwala to przyjąć, że ich przyczyną jest wtórne pienienie wywołane naruszeniem ustalonego reżimu temperaturowego w poszczególnych strefach pieca szklarskiego. Zdecydowana przewaga  $H_2O$  w składzie wypełnienia pęcherzy gazowych wskazuje, że jest ono uwalniane łatwiej i w niższej temperaturze niż silnie związany w strukturze szkła azot, a zapewne jej zawartość w masie szklanej jest również większa.

## Podsumowanie

Analizując uzyskane dane, można zauważyć iż najczęściej występują w pęcherzach woda oraz składniki powietrza. Pomimo uzyskanych informacji o składzie pęcherzy nie zawsze można wskazać jednoznacznie na przyczynę ich powstawania. To technolog prowadzący wytop, znający skład zestawu szklarskiego, parametry wytopu oraz aparat topliwny (wanne szklarską) jest w stanie, w oparciu o informacje o składzie pęcherzy gazowych oraz korzystając ze swojego doświadczenia, określić potencjalną przyczynę problemów. Niemniej informacja o składzie gazu w pęcherzu jest niezwykle pomocna z uwagi na szybkie potwierdzenie lub wykluczenie niektórych przyczyn technologicznych.

Niestety, z wielką szkodą dla osób uprawiających swoją przygodę ze szkłem, w opisanych przypadkach, nie można było zweryfikować uzyskanych danych o występujących gazach z ostateczną diagnozą problemu w hucie. Huty odmawiają udzielenia informacji dotyczących swoich procedur i parametrów wytopów z obawy przed konkurencją.

## Podziękowanie

Dziękuję serdecznie prof. dr. hab. inż. Leszkowi Stochowi za cenne wskazówki i konsultacje przy realizacji badań oraz redagowaniu tej publikacji.

## Literatura

- [1] Bartuška M.: Vady skla s. 427-554 PRAH 2001
- [2] Němec L.: K systémum odstraňování vad skla: Sklař a keramik 46 (6-7), 151 (1996).
- [3] Clark P. D., Ford W. F., Erett N. H.: Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> release from sites on refractory – glass interfaces: Glass Technol. 15 (2), 39 (1974).
- [4] Banche F. G. K., Roth G.: Electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation on the interface between oxidic melts and zirconium silicate refractories: Glastechn. Ber. 61 (5), 109(1988).
- [5] Jebsen – Marwedel M.: Glastechn. Ber. 20 (8), 221 (1942).
- [6] Swarts E. L.: Bubble generation at glass/refractory interlaces: A review of fundamental mechanisms and practical considerations: Glastechn. Ber. 65 (4), 87 (1992).
- [7] Stoch L., S. Kreishan, Interface phenomena accompanying the early stages of Glass batch reactions. Glastechn. Ber. 70 (1997) 298–305.
- [8] R. Conradt, P. Suwannathada, P. Pinkhaokham, Local temperature distribution and primate melt formation in a melting batch heap. Glastechn. Ber. 70 (1994) 103–113.
- [9] Z. Stoch, L. Stoch, Właściwości technologiczne piasków szklarskich w świetle badań mineralogicznych. PAU Oddz. w Krakowie Prace Mineralogiczne v.63(1980), str. 56
- [10] Ziemia B. Pęcherze i gazy w szkło i ich identyfikacja. Szkło i Ceramika 2004/3, str. 4–11.
- [11] Ziemia B. Interakcja gazów i masy szklanej w procesie produkcyjnym. Szkło i Ceramika 2004/2, str. 2–9.
- [12] Kuśnierz A.: Wpływ zwiększonej zawartości surowców zastępczych na fazę gazową w procesie topienia masy szklanej. Szkło i Ceramika, nr 6, 2012, s. 15–19.

## Dr inż. TOMASZ STRACHOWSKI

Institut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa  
Zakład Bioceramiki

# Hydrotermalna synteza nano tlenku cynku z zastosowaniem wybranych substancji strącających

## Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu zastosowanych substancji strącających na morfologię, wielkość ziarna nano tlenku cynku otrzymanego metodą hydrotermalną w reaktorze mikrofalowym. Jako substancji strącających użyto: zasady potasowej, mocznika, amoniaku oraz trietanolaminy (TEA). Przeprowadzone eksperymenty pokazały jak istotny wpływ na właściwości otrzymywanego produktu ma dobór odpowiednich substancji strącających. Zauważyć można różny kształt ziaren, ich wielkość oraz powierzchnię właściwą. Wyniki przedstawione w niniejszym artykule są kontynuacją pracy nad doбором optymalnego reaktora do syntezy hydrotermalnych nano tlenku cynku. Zamieszczone wyniki autor przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej.

**Słowa kluczowe:** synteza hydrotermalna, strącanie, nano tlenek cynku, reaktor mikrofalowy.

## Hydrothermal synthesis of nano zinc oxide with selected precipitating substance application

### Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of the substance precipitating on the morphology, particle size nano zinc oxide derived hydrothermal method in a microwave reactor. Was used as the precipitating substances: potassium hydroxide, urea, ammonia and triethanolamine (TEA). Conducted experiments have shown a significant effect on the properties of the resultant product is the selection of suitable precipitants. However, there were different grain shape, size and surface area. The results presented in this article is a continuation of work on the selection of the optimal reactor for hydrothermal synthesis of nano zinc oxide. Posted by results presented in his doctoral thesis.

**Keywords:** hydrothermal synthesis, precipitation, nano zinc oxide, microwave reactor.

## Wprowadzenie

W ostatnim dziesięcioleciu zaobserwowano znaczący postęp w zrozumieniu wielu podstawowych aspektów syntezy nanocząstek, a to jest przyczyną powstawania i rozwoju kolejnych metod syntezy i komercyjnej produkcji nanocząstek. Najnowsze metody syntezy, których przykłady zostały opisane w pracy [1], pozwalają w coraz większym stopniu na pokonanie problemów związanych z preparatyką nanomateriałów.

Od procesu syntezy związków chemicznych wymaga się nie tylko możliwości uzyskania produktu spełniającego kryteria rozmiaru nanometrycznego. Jak się okazuje, kryterium to jest ważne, ale nie wystarczające aby uznać daną metodę syntezy za odpowiednią. Dla wielu zastosowań praktycznych niezbędne jest bowiem otrzymanie nanoproszków charakteryzujących się obok rozmiaru nano, także:

- zbliżonym kształtem (morfologia)
- identycznym składem chemicznym