

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 2**

ISSN 1899-3230

**Rok I**

**Warszawa–Opole 2008**

---

JÓZEF ZAWIŁA\*

# Metody określania potencjału redox zestawu surowcowego i masy szklanej

W artykule omówiono zagadnienia związane z rolą stanu redox w procesie topienia szkieł przemysłowych oraz z oznaczaniem i kontrolą potencjału utleniająco-redukującego (potencjału redox) – jednego z najbardziej istotnych parametrów tego procesu.

Szczególną uwagę zwrócono na metody określania potencjału redox szkieł przemysłowych. Omówiono i porównano ze sobą metody empiryczne, metodę spektrometryczną oraz metodę *online* pomiaru ciśnieniowej aktywności tlenu w masie szklanej.

## 1. Wstęp

Stan redox szkieł topionych w warunkach przemysłowych zależy przede wszystkim od poziomu udziału składników utleniających i redukujących w zestawie, w tym od poziomu udziału słuczki. Systematyczna kontrola potencjału redox zestawu, słuczki i samego szkła staje się obecnie praktyką coraz częściej stosowaną w przemysłowym procesie topienia szkieł. Ponieważ żelazo jest prawie zawsze obecne w składzie chemicznym szkieł, a ponadto jest pierwiastkiem wielowartościowym, którego jony wchodzą w reakcje i tworzą równowagi redox, przyjęto określać w praktyce stan redox szkła wartością stosunku jonów  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  lub  $Fe^{2+}/Fe_{całk.}$ . Istnieje kilka metod oznaczania stanu redox.

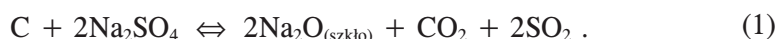
## 2. Metody określające stan redox

### 2.1. Metoda wyznaczania liczby redox dla poszczególnych składników zestawu

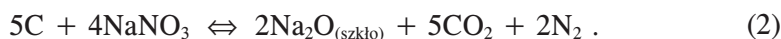
W metodzie tej wykorzystuje się empirycznie wyznaczone współczynniki redox, odpowiadające wpływowi jednostkowego dodatku danego składnika do zestawu na tzw. liczbę redox zestawu (LRZ). Każdy ze składników ma swój określony współczynnik redox.

\* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła w Krakowie.

Liczba redox (LR) jest wartością, którą czasami posługują się producenci szkła przemysłowych. Liczba redox wyraża równowagę redox pomiędzy siarczanem sodu (sulfatem) lub jego równoważnikami (utleniaczami; np. tlenkiem ceru, azotanami sodu i potasu) a węglem lub jego równoważnikami (reduktorami; np.: antracytem, pirytem, chromitem, siarczkami zawartymi w żużlu), zgodnie z odpowiednimi reakcjami chemicznymi:



W myśl tej reakcji współczynnik masy sulfatu ( $2Na_2SO_4$ ) do masy węgla (C) wynosi jak  $284/12 = 23,7$  (1).



Zgodnie z tą reakcją stosunek masy azotanu sodu ( $NaNO_3$ ) do masy węgla (C) wynosi jak  $340/60 = 5,667$ . Pośrednio można też wyrazić zależność pomiędzy oboma współczynnikami:  $23,7/5,667 = 4,182$ .

Liczbę redox danego zestawu lub szkła można wyliczyć według odpowiedniej formuły [1], po odniesieniu wszystkich obecnych w nich utleniaczy i reduktorów do sulfatu, saletry (sodowej lub potasowej) i węgla (lub jego odpowiednika); wówczas:

$$LR = S_s + N_n - C_c , \quad (3)$$

gdzie:

S – siarczan sodu [kg/Mg szkła],

C – węgiel [kg/Mg szkła],

N – azotan [kg/Mg szkła],

s – współczynnik masy  $Na_2SO_4/Na_2SO_4 = 1$ ,

n – współczynnik masy  $Na_2SO_4/NaNO_3 = 4,182$ ,

c – współczynnik masy  $Na_2SO_4/C = 23,7$ .

Dodatnie wartości liczby redox świadczą o utleniających właściwościach, podczas gdy wartości ujemne o właściwościach redukujących zestawu lub szkła. Można też przyjąć, iż każdy ze składników zestawu ma swój określony współczynnik redox, którego wartość możemy wyznaczyć empirycznie.

Całkowitą liczbę redox zestawu (LRZ) według tej koncepcji [2] wylicza się z prostego wzoru:

$$LRZ = \sum p_i \cdot R_i, \quad (4)$$

gdzie:

$p_i$  – ilość danego składnika w zestawie [kg] w przeliczeniu na 2000 kg piasku,

$R_i$  – współczynnik redox danego składnika zestawu.

W tabeli 2 podano współczynniki redox dla poszczególnych składników zestawu, w tym dla różnych rodzajów stłuczki i niektórych jej zanieczyszczeń.

T a b e l a 2

*Współczynniki redox dla niektórych składników zestawu*

Składnik zestawu, surowce	Formuła chemiczna	Współczynnik redox R <sub>i</sub>
1	2	3
Siarczan z żużla (callumite)	SO <sub>3</sub>	1,2
Dwutlenek manganu	MnO <sub>2</sub>	1,09
Tlenek(v) arsenu	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,93
Anhydryt	CaSO <sub>4</sub>	0,7
Sulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,67
Dwuchromian potasu	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,65
Gips	CaSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	0,56
Baryt	BaSO <sub>4</sub>	0,4
Saletra sodowa	NaNO <sub>3</sub>	0,32
Tlenek(III) żelaza	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25
Magnetyt	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,19
Soda*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0
Czysty piasek*	SiO <sub>2</sub>	0,0
Skalenie*		0,0
Węglan wapnia	CaCO <sub>3</sub>	
Żużel (callumite)		-0,073
Tlenek(III) arsenu	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,93
Chromit żelaza	FeCrO <sub>3</sub>	-1,0
Piryt	FeS <sub>2</sub>	-1,2
Siarczek żelaza	FeS	-1,6
Karbocyt	65% C	-4,36
Koksik	85% C	-5,7
Węgiel	100% C	-6,7
Siarczki w żużlu	S <sup>2-</sup>	-9,0
Stłuczka szklana		
Utliony flint		0,003–0,005
Flint (średnio zredukowana)		0,002

cd. tab. 2

1	2	3
Zielona		-0,002
Zielona zredukowana		-0,0035
Bursztynowa		-0,009
Zanieczyszczenia w stłuczce (wartości szacunkowe)		
Plastiki		-1,2
Zboża		-0,95
Papier		-0,68
Skorupy, muszelki		0,07

\* Czysty surowiec bez udziału składników redukujących.

Liczby redox zestawu, wyliczone z uwzględnieniem współczynników redox, wynoszą zwykle: -20 dla zestawów szkieł bursztynowych,  $-10 \div -5$  dla zestawów szkieł zielonych, +5 dla zestawów szkieł bezbarwnych (utlenione flinty) i ok. +20 dla szkieł zielonych, absorbujących ultrafiolet. W praktyce wyliczone wartości LRZ mogą w pewnych przypadkach znacznie różnić się od podanych tutaj wartości literaturowych, w zależności od rodzaju stosowanych surowców (niekiedy lokalnych), użytych reduktorów, stłuczki i jej zanieczyszczeń.

Metoda wyznaczania liczby redox zestawu jest uciążliwa w codziennej praktyce z uwagi na trudność oznaczenia współczynnika redox dla niektórych składników zestawu (np. niektórych zanieczyszczeń) oraz z uwagi na bardzo precyzyjne określenie składu stłuczki.

## 2.2. Metoda wyznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu (COD) dla zestawu

Wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (COD) określa się metodami analizy chemicznej, oznaczając ilości tlenu potrzebne do utlenienia składników zredukowanych, znajdujących się w danym zestawie. Jest kilka metod oznaczania COD. Według jednej z nich [3], zestaw i/lub stłuczka są intensywnie przemylwane w gorącej wodzie, a wszystkie składniki zredukowane, które przeszły do roztworu, wprowadza się w reakcje z silnymi utleniaczami, najczęściej z dwuchromianem potasu  $K_2Cr_2O_7$  w obecności kwasu siarkowego i siarczanu srebra jako katalizatorów.

Wykonuje się oznaczenia, nabywając gotowy zestaw w postaci specjalnej tuby zawierający wszystkie potrzebne reagenty. Zmieniające się zabarwienie roztworu w miarę utleniania składników zredukowanych jest rejestrowane spektrofotometrycznie i automatycznie przeliczane za pomocą komputera na wartości COD wyrażone w mg  $O_2$  na litr roztworu.

W tabeli 3 podano przykładowe wartości COD wyznaczone tą metodą dla różnych rodzajów stłuczki.

Tabela 3  
Wartości COD dla różnych rodzajów stłuczki

Rodzaj stłuczki	COD [mg O <sub>2</sub> /litr]
Gruboziarnista (z banku stłuczki)	1500–2000
Czysta	675
Silnie zanieczyszczona, mieszana	2000–3000
Drobnoziarnista (spulweryzowana)	2000–2500
Drobnoziarnista, przemywana	800–1200
Gruba, składowana 8 tygodni	700–1200
Własna z kawałkami szkła płaskiego	200–500
Gruboziarnista, przemywana	300–500

Metoda oznaczania wartości COD jest stosunkowo prosta i szybka, ma jednak swoje mankamenty. Metodą tą nie można np. oznaczyć wartości COD dla składników nierozpuszczalnych w roztworze wodnym, np. zredukowanych cząstek szkła, polimerów, smoły itp. Ponadto metodą tą nie można oznaczyć wpływu utleniających składników zestawu, które mają wpływ na potencjał redox zestawu.

Rzeczywiste wartości COD mogą być niekiedy mniejsze od wyznaczonych tą metodą, np. wtedy, gdy podczas podgrzewania i stapiania zestawu część składników redukujących może odparować lub zostać utleniona i usunięta z zestawu. Utrudnia to uzyskanie dobrej korelacji pomiędzy wyznaczonymi wartościami COD a wartościami potencjału redox topionego szkła.

### 2.3. Metoda spektrofotometryczna oznaczania stanu redox szkła

Metoda spektrofotometryczna oparta jest na pomiarze intensywności pasm absorpcji charakterystycznych dla jonów pierwiastków wielowartościowych. Wartość stosunku  $Fe^{2+}/Fe_{\text{całk.}}$ , który jest wskaźnikiem stanu redox, można zatem wyznaczyć poprzez pomiar absorpcji dla jonów  $Fe^{2+}$  (w okolicy 1050 nm) i absorpcji dla jonów  $Fe^{3+}$  (w okolicy 380 nm). Do pomiaru najbardziej przydatny jest spektrofotometr o zakresie pomiarowym 300 ÷ 1100 nm, czyli spektrofotometr typu UV-VIS-NIR. Bardziej powszechne są jednak znacznie tańsze spektrofotometry typu UV-VIS. W literaturze można spotkać wzory umożliwiające wyliczenie stosunku jonów  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , w oparciu o zmierzone pasma absorpcji. Potrzebna jest do tego znajomość molowych współczynników ekstynkcji dla jonów  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  w danym szkłe. Na przykład według Bamforda [4] stosunek

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dla zwykłych szkieł sodowo-wapniowo-krzemowych można obliczyć ze wzoru:

$$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = 0.133 \cdot \left( \frac{\text{OD}_{1000} - 0.036}{\text{OD}_{380} - 0.036} \right), \quad (5)$$

gdzie:

$\text{OD}_{1000}$  – optyczna gęstość przy 1000 nm (absorpcja  $\text{Fe}^{2+}$ ),

$\text{OD}_{380}$  – optyczna gęstość przy 380 nm (absorpcja  $\text{Fe}^{3+}$ ),

przy czym optyczna gęstość dla określonej długości fali definiowana jest jako:

$$\text{OD}_{\lambda} = \log_{10} \left( \frac{1}{T_{\lambda}} \right), \quad (6)$$

gdzie:

$T_{\lambda}$  – przepuszczalność światła przy długości fali  $\lambda$ .

Metodą spektrofotometryczną można wyznaczyć stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  tylko dla szkieł bezbarwnych, utlenionych i zredukowanych flintów. W przypadku szkieł bursztynowych i zielonych można oznaczyć jedynie stężenie jonu  $\text{Fe}^{2+}$ , bowiem pasmo absorpcji jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest bezużyteczne. W szklach bursztynowych nakłada się na nie pasmo chromoforu  $\text{Fe}^{3+}/\text{S}^{2-}$ , z maksimum absorpcji przy 425 nm, a w przypadku szkieł zielonych pasmo jonów  $\text{Cr}^{3+}$ , z maksimum absorpcji przy 450 nm. Stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  można w tej sytuacji wyliczyć ze wzoru:

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{E_{1050}}{d \cdot e_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (7)$$

gdzie:

$E_{1050}$  – ekstynkcja przy długości fali 1050 nm,

$\tau_{1050}$  – przepuszczalność przy długości fali 1050 nm,

$d$  – grubość próbki (cm),

$\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}$  – liniowy współczynnik absorpcji dla  $\text{Fe}^{2+}$  przy 1050 nm [(%mas.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>],

$c_{\text{Fe}^{2+}}$  – stężenie jonu  $\text{Fe}^{2+}$  (%mas.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),

przy czym:  $E_{1050} = -\log \tau_{1050}$ .

Stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  wyznacza się natomiast z różnicy pomiędzy całkowitą zawartością żelaza w szkłe (oznaczoną metodami analizy chemicznej) a stężeniem jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Wartości odpowiednich współczynników ekstynkcji można znaleźć w dostępnej literaturze fachowej.

Próbki szkła przeznaczone do pomiaru metodą spektrofotometryczną powinny być przygotowane w postaci płytek płaskorównoległych, dobrze oszlifowanych, bez zarysowań, smug, pęcherzy i zabrudzeń. Próbki powinny też mieć odpowiednią grubość; np. dla szkła bursztynowego ok. 5 mm, a dla szkła bezbarwnych, o kilkakrotnie mniejszej zawartości żelaza – ok. 10 mm. W razie potrzeby oznaczania stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{calc}}$  dla samej słuczki albo zestawu ze słuczka, najpierw należy je stopić w temperaturze  $1400 \div 1550^\circ\text{C}$ , odprężyć, a po wystudzeniu przygotować odpowiednią próbkę. Metoda spektrofotometrycznego oznaczania stosunku jonów  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{calc}}$  jest najbardziej rozpowszechniona i daje dobrą korelację pomiędzy wartościami oznaczonymi a rzeczywistymi. Metoda ma też swoje wady; pomiar wykonywany jest w temperaturze pokojowej, a ponieważ podczas stygnięcia masy szklanej zawierającej kilka pierwiastków wielowartościowych może dochodzić do zmiany równowag redox, to wyniki pomiarów mogą odbiegać od wartości rzeczywistych. Na przykład przy studzeniu masy szklanej zawierającej żelazo i cer, jony  $\text{Ce}^{4+}$  mogą utlenić jony  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ , zmieniając wartość  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Przy małej koncentracji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  może to nawet uniemożliwić oznaczenie jego stężenia z pasma absorpcji. Ponadto metoda spektrofotometryczna jest dość pracochłonna.

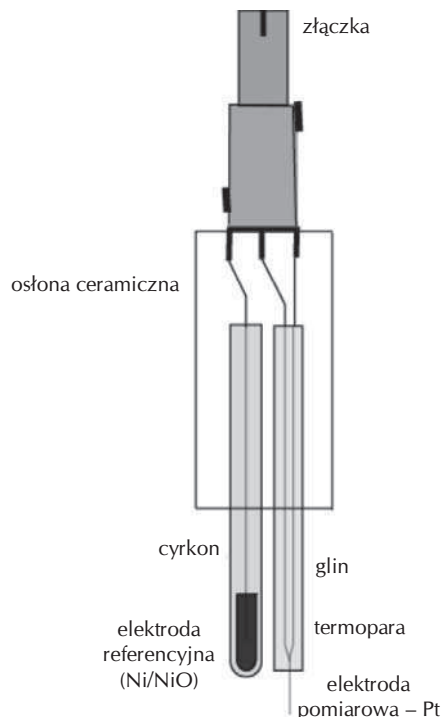
#### 2.4. Metoda oznaczania ciśnieniowej aktywności tlenu w masie szklanej

Metoda pomiaru ciśnieniowej aktywności tlenu w masie szklanej jest stosunkowo nowa (pierwsze próby jej zastosowania sięgają lat osiemdziesiątych), wciąż udoskonalana. Oznaczenie cząstkowego (parcjalnego) ciśnienia tlenu lub tlenowej aktywności masy szklanej oparte jest na zasadzie ogniwa elektrochemicznego [5–7].

Czujnik pomiarowy składa się z nieaktywnej chemicznie elektrody pomiarowej oraz z elektrody odniesienia (referencyjnej) metal/tlenek metalu – obie zanurzone w masie szklanej. Mixture (referencyjna) metal/tlenek metalu jest fizycznie i chemicznie odseparowana od bezpośredniego kontaktu z masą szklaną przez stabilizowaną (częściowo) rurę cyrkonową, która działa w tym układzie jak stały elektrolit, przewodzący tylko jony tlenu [ryc. 1].

Tlenowa aktywność mixtury metal/tlenek metalu jest stała i zazwyczaj znana jest jej wartość w danej temperaturze. Wartość ta porównywana jest z tlenową aktywnością masy szklanej, „wyczuwaną” przez platynową elektrodę pomiarową. Z różnicy potencjałów elektrochemicznych obu elektrod zwanej siłą elektromotoryczną (emf) oraz z temperatury masy szklanej można obliczyć jej tlenową aktywność. Innymi słowy: czujnik pomiarowy można uważać w tym układzie za swego rodzaju baterię, ale z różnym elektrolitem, którym jest płynna masa szklana.





Ryc. 1. Schemat czujnika pomiarowego (czujnika redox)

Dobrze znane równanie Nernsta pokazuje relacje pomiędzy zmierzoną siłą elektromotoryczną (emf), tlenową aktywnością masy szklanej [ $a_{O_2}(m)$ ] i tlenową aktywnością elektrody referencyjnej [ $a_{O_2}(ref.)$ ].

$$emf = \frac{RT}{TF} \ln \left\{ \frac{a_{O_2}(m)}{a_{O_2}(ref.)} \right\}, \quad (8)$$

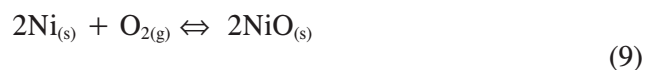
gdzie:

$F$  – stała Faradaya [C/mol],

$R$  – stała gazowa [J/mol/K],

$T$  – temperatura [K].

Tlenowa aktywność mixtury referencyjnej Ni/NiO jako funkcji temperatury dla reakcji równowagi:



wyraża się wzorem:

$$\ln[aO_{2(ref.)}] = \frac{\Delta G_r}{RT}, \quad (10)$$

gdzie:

$aO_{2(ref.)}$  – aktywność tlenu,

$$\Delta G_r - (-) 467543 + 169,996T \text{ [J/mol]}, \quad (10a)$$

$R$  – stała gazowa [ $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ],

$T$  – temperatura [K].

Wstawiając zależności podane w równaniach (10) i (10a) do wzoru Nernsta (8) oraz przyjmując założenie, że w wysokich temperaturach zachowanie tlenu jest zbliżone do zachowania gazu doskonałego ( $aO_2 = pO_2$ ), można uzyskać następującą zależność:

$$\log[pO_{2(ref.)}] = \frac{20,171 \cdot emf - 24\,420}{T} + 8,88, \quad (11)$$

gdzie:

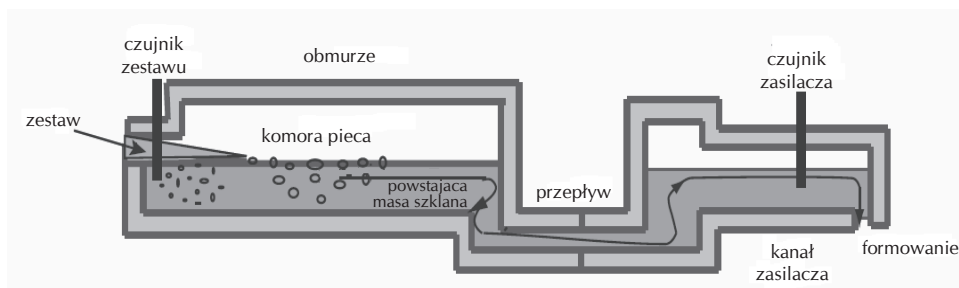
$pO_{2(m)}$  – ciśnienie cząstkowe (parcjalne) tlenu [bar],

$emf$  – siła elektromotoryczna [mV].

Czujnik redox z referencyjną elektrodą Ni/NiO umożliwia pomiar cząstkowego ciśnienia tlenu z dobrą dokładnością w zakresie temperatur  $1050 \div 1400^\circ C$  (z uwagi na temperaturę topienia niklu, która wynosi ok.  $1455^\circ C$ ). Jeśli istnieje potrzeba pomiaru w wyższych temperaturach, rekomenduje się stosowanie elektrody referencyjnej Mo/MoO, która pozwala uzyskać dokładne pomiary nawet do temperatury  $1650^\circ C$ . W takim przypadku wzór (11) przybiera postać:

$$\log[pO_{2(ref.)}] = \frac{20,171 \cdot emf - 30\,620}{T} + 9,33. \quad (12)$$

Czujniki redox mogą być wprowadzane do masy szklanej w każdym dogodnym miejscu wanny szklarskiej. Dla właściwego monitoringu preferowane są jednakże te miejsca, w których masa szklana ma lepkość pomiędzy  $10^{5,2} - 10^{1,5}$  P, a najlepiej pomiędzy  $10^{3,8} - 10^{2,8}$  P, co dla typowego szkła sodowo-wapniowego odpowiada temperaturom odpowiednio  $900 \div 1630^\circ C$  oraz  $1150 \div 1250^\circ C$ . W praktyce redox masy szklanej mierzony jest w dwóch różnych miejscach (ryc. 2): w części zasypowej wanny, poniżej warstwy zestawu (tzw. czujnik zestawu) oraz w kanale zasilacza (tzw. czujnik zasilacza).



Ryc. 2. Przykład rozmieszczenia czujników redox w wannie szklarskiej

Żywotność czujników pomiarowych jest różna i determinowana podatnością na korozję zanurzonych w masie szklanej części elektrod. Zależy ona w dużym stopniu również od temperatury masy szklanej i wynosi ok. jednego miesiąca dla temperatury 1100°C i ok. jednego tygodnia dla temperatury 1300°C [7]. W praktyce żywotność czujnika umieszczonego w części zasypowej wanny nie przekracza 3–4 dni. Jest to związane najprawdopodobniej z dość wysokimi lokalnie występującymi temperaturami (1350 ÷ 1450°C) i z dużo bardziej agresywną niż gdzie indziej, niekompletnie jeszcze przereagowaną, świeżo powstającą w tym obszarze masą szklaną.

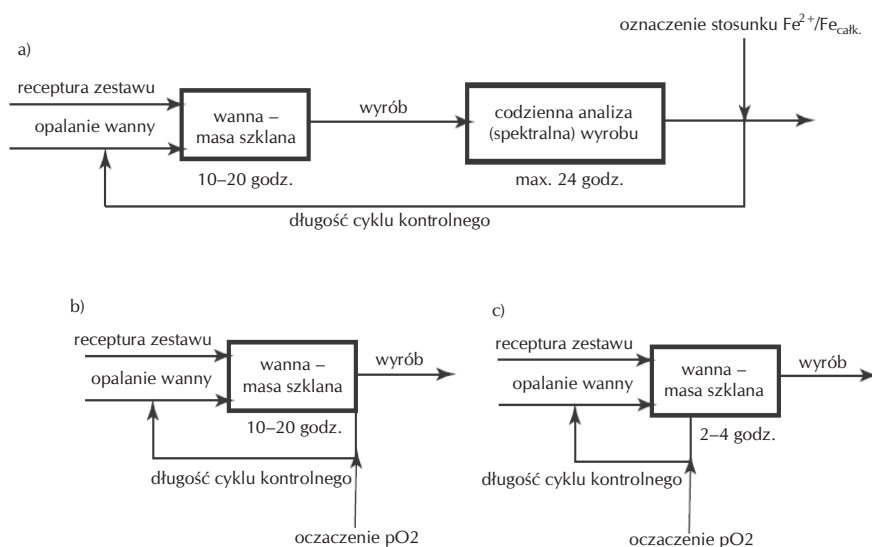
Za pomocą czujników redox można też oznaczać potencjał redox zestawu i słuczki o nieznanym składzie, próbki szkła pobranego bezpośrednio z pieca wannowego, jak również próbki gotowego wyrobu szklanego (po ich uprzednim przetopieniu w małym piecu laboratoryjnym). Pomiar aktywności ciśnieniowej tlenu w jednej tylko temperaturze nie charakteryzuje w pełni stanu redox szkła. Może bowiem się zdarzyć, iż różne szkła będą miały w jednej określonej temperaturze te same wartości ciśnieniowej aktywności tlenu, a w innej temperaturze wartości te będą się różnić. Dlatego dla pełnej charakterystyki stanu redox zaleca się wyznaczenie zależności aktywności O<sub>2</sub> w funkcji temperatury. W warunkach przemysłowych dla szkieł tego samego rodzaju, np. szkieł na opakowania czy szkieł float, pomiar aktywności O<sub>2</sub> w jednej określonej temperaturze jest w pełni wystarczający.

Metoda pomiaru aktywności O<sub>2</sub> jest szybka, daje możliwość kontroli potencjału redox *online*, zapewnia w pełni wiarygodne wyniki, jest najlepsza ze znanych metod.

Na rycinie 3 porównano (przy pewnych założeniach czasowych) szybkość metody spektralnej i metody pomiaru aktywności tlenowej *online*. Jak pokazuje ryc. 3, z punktu widzenia kontroli stanu redox masy szklanej, optymalne byłoby korzystanie z czujnika umieszczonego w obszarze części zasypowej wanny, gdzie już po ok. 2–4 godz. od zasypu można by dokonać stosownej korekty zestawu.

Istnieje dość dobra korelacja pomiędzy tą metodą a metodą spektrofotometryczną, nie ma natomiast takiej zależności w przypadku metody oznaczania COD zestawu.

Wadą metody pomiaru aktywności  $O_2$  może być dość wysoki koszt urządzeń pomiarowych.



Ryc. 3. Porównanie metod kontroli potencjału redox pod względem czasowym:

- a) metoda spektrofotometryczna (oznaczenie stosunku  $Fe^{2+}/Fe_{całk.}$  w gotowym wyrobie);
- b) metoda *online* oznaczania  $pO_2$  za pomocą czujnika redox umieszczonego w kanale zasilacza;
- c) metoda *online* oznaczania  $pO_2$  za pomocą czujnika redox umieszczonego w części zasypowej wanny

## 2.5. Inne metody

W szczególnych przypadkach, kiedy w szkle znajduje się jednocześnie kilka pierwiastków wielowartościowych i kiedy istnieje potrzeba określenia stężenia każdego z nich lub określenia wzajemnych stosunków poszczególnych jonów, wynikających z powstałych równowag redox, stosuje się różne techniki oznaczania. Najbardziej popularną metodą oznaczania całkowitej zawartości któregoś z pierwiastków jest metoda fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej. Z kolei siarczki i siarkę całkowitą w próbkach szkła płaskiego oznacza się metodą optycznego i paramagnetycznego rezonansu elektronowego [8]. Często stosowane są metody mokrych analiz chemicznych. W metodach tych próbki szkła są rozdrabniane i rozpuszczane w silnych kwasach, najczęściej w kwasie fluorowodorowym (lub kombinacji HF z innymi kwasami). Analizy przeprowadza się tak, by nie doszło do zmiany wartościowości jonów poszczególnych pierwia-

stków. Stężenie poszczególnych jonów określa się poprzez miareczkowanie właściwym utleniaczem lub reduktorem. Czasami analizę wspomaga się metodami potencjometrii, polarografii, i kolorymetrii. Znane są szczegółowe procedury oznaczania m.in.:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{całk.}}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}_{\text{całk.}}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}/\text{As}_{\text{całk.}}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}_{\text{całk.}}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{S}_{\text{całk.}}$  [9,10].

### 3. Podsumowanie

W praktyce decydujący wpływ na jakość topionej masy szklanej ma zachowanie we wzajemnej równowadze układów:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{O}^0/\text{O}^{2-}$  oraz  $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$  i  $\text{O}^0/\text{O}^{2-}$ . Kontrolując równowagę tlenu, utrzymujemy zatem także kontrolę nad równowagą żelaza i siarki, czyli nad stanem redox.

Istnieją różne metody określania wartości potencjału redox, zarówno zestawu szklarskiego, jak i samego stopu szklanego. Najlepszą metodą określania potencjału redox jest pomiar aktywności ciśnieniowej tlenu, bezpośrednio w masie szklanej. Dobre rezultaty można także uzyskać, stosując metodę spektrofotometryczną. Metody oznaczania liczby redox zestawu jak i COD są mniej dokładne i dość uciążliwe. Tym niemniej mogą być one bardzo przydatne do szacunkowego określania stanu redox i wskazywania kierunku przy dokonywaniu niezbędnych korekt zestawu.

### Literatura

- [1] Method of recycling batchess of mixed colour cullet into amber, green, or flint glass with selected properties. Pat. USA nr 6810301, 2004.
- [2] Simpson W., Myers D. D., *The redox number concept and its use by the glass technologist*, „Glass Technology” 1978, vol. 19, No 4, s. 22–35.
- [3] Beerkens R. G., Faber A. J., Plessers J., *Measuring the redox state of cullet*, „Glass” 1977, No 10, s. 371–375.
- [4] Bamford C. R., *Glass Science and Technology, Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam 1997.
- [5] Tran T., Brungs M. P., *Applications of oxygen electrodes in glass melts. Part 1. Oxygen reference electrode*, „Phys. Chem. Glasses” 1980, vol. 21, s. 178–183.
- [6] Bauke F. G., Werner R. D., Müller-Simon H., *Application of oxygen sensors in industrial glass melting tanks*, „Glastech. Ber. Sci. Technol.” 1996, vol. 69, s. 57–63.
- [7] Laimböck P. R., *On-line redox sensors in industrial glass melting tanks*. Materiały TNO-TPD, Eindhoven (NL).
- [8] Mestdagh M., Dauby C., *Optical and electron paramagnetic resonance investigations of colour instabilities in amber glass as a function of melting temperature and batch redox conditions*, „Glass Technology” 1983, vol. 24, No 4, s. 184–191.
- [9] Johnston W. D., *Oxidation – reduction equilibria in molten  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass*, „Journal of the American Ceramic Society” 1965, vol. 48, No 4, s. 184–190.
- [10] Krol D. M., Rommers P. J., *Oxidation-reduction behavior of antimony in silicate glasses prepared from raw materials and cullet*, „Glass Technology” 1984, vol. 25, No 2, s. 115–118.

JÓZEF ZAWIŁA

THE METHODS OF DETERMINATION REDOX POTENTIAL OF THE  
GLASS BATCH AND GLASS MELT

In the paper, there have been described problems connected with function of the redox-state in the melting process of the commercial glasses and with determination and control of redox potential – one of the most important parameters of this process. Especially, attention has been devoted to the methods of determination redox potential of the commercial glasses. This article describes and compares the empirical method, spectrometric method and method of measurement *online* of the chemical activity of oxygen dissolved in the glass melt.