

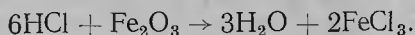
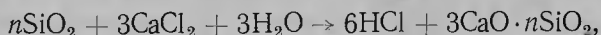
В. Ф. БОЙКО, И. В. ПИЩ

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ОКИСИ-ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В СТЕКЛАХ

Качество выпускаемых сортовых изделий стекла во многом зависит от наличия красящих примесей, которые вносятся сырьевыми материалами и продуктами разьедания стеклоприпаса. К таким примесям в первую очередь относятся окислы железа. Чем меньше их содержится в стекле, тем выше его качество.

Чтобы уменьшить количество окислов железа производят обогащение сырья. Один из способов обогащения — обработка сырья газообразным хлористым водородом или хлором при температуре 800—900°. По мнению И. И. Китайгородского и Л. С. Ландау, в основе этого метода обогащения лежит перевод соединений железа в хлорное железо, которое при высоких температурах способно улетучиваться.

Процесс образования хлорного железа состоит из двух стадий: диссоциации добавок хлоридов и взаимодействия продуктов диссоциации с составными частями шихты. В результате этих реакций наряду с другими химическими соединениями образуется хлорное железо. Это образование может протекать наиболее интенсивно и полно, если сдвинуть равновесие химических процессов в сторону диссоциации хлоридов и реакции взаимодействия хлора и хлористого водорода с окислами железа. Соединения железа взаимодействуют более интенсивно с хлористым водородом, чем с хлором. Образованию хлористого водорода способствует выделяющаяся при высокой температуре влага. Механизм каталитического действия воды при обезжелезивании с добавкой хлоридов может быть представлен следующей схемой:

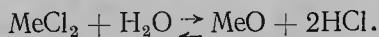


В результате реакции образуется хлорное железо, которое является легколетучим соединением.

Разложение хлоридов происходит при разной температуре. Так,  $\text{CaCl}_2$  разлагается при температуре 642°, а  $\text{NaCl}$  при 910°.

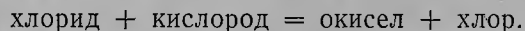
Как отмечается некоторыми исследователями, устойчивость хлоридов уменьшается от хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов к хлоридам тяжелых металлов [3—6].

В присутствии паров воды разложение хлоридов происходит при более низких температурах с образованием хлористого водорода.



Наряду с разложением добавок хлоридов необходимо создать условия для образования хлорного железа. Добиться этого можно дей-

ствием избытка хлора и непрерывным удалением кислорода из зоны реакции [7—10]. Схематически процесс разложения хлорида можно представить следующим образом:



В ходе экспериментов было исследовано влияние хлоридов в отдельности и в сочетании с гидроокисью кальция, которая служила катализатором.

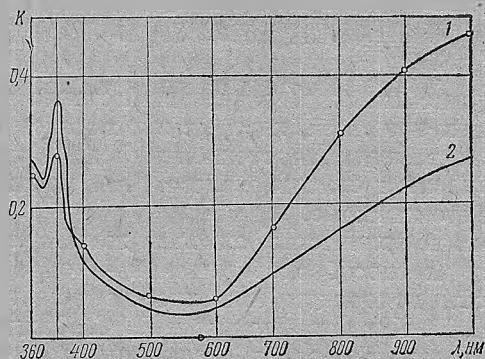


Рис. 1. Кривые оптической плотности стекол:  
1 — кривая стекла, содержащего NaCl;  
2 — кривая стекла без NaCl.

Объектом исследования служило стекло следующего химического состава:  $\text{SiO}_2$  — 74,5,  $\text{CaO}$  — 9,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 12,6,  $\text{K}_2\text{O}$  — 4,0%. Для осветления стекломассы применялась  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , концентрация которой на 100 г стекла составляла 0,1 г. Хлорид кальция и натрия вводился в шихту в виде сухой соли и в виде раствора. Количество их колебалось от 0,5 до 2%.

Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл. Варка осуществлялась в газовых печах. Максимальная температура — 1480°, выдержка при ней — 2 час. Из сваренных стекол отливались пластинки, которые затем обжигались в муфельных печах при температуре 615°. Образцы были отшлифованы и отполированы для снятия оптических характеристик. Кривые поглощения исследуемых стекол были сняты на спектрофотометре марки СФ-4А. На основании полученных кривых поглощения рассчитаны концентрации окислов железа в стеклах с добавками хлоридов и без них.

В одинаковых технологических условиях были сварены стекла для сравнения без окислителей. В один тигель с шихтой добавлялся NaCl в количестве 1,0% от веса шихты, а в другом находилась только шихта.

Спектрофотометрический анализ показал, что содержание окислов железа в стеклах как в первом, так и во втором тигле одинаково. Замечено лишь различие в спектрах поглощения первого и второго образцов. Если для образца, содержащего 1,0% NaCl, кривая оптической плотности резко возрастает в инфракрасной области спектра, а в ультрафиолетовой уменьшается, то для образца, не содержащего добавок поваренной соли, такого изменения спектров не наблюдается.

На рис. 1 приведены кривые оптической плотности 1-го и 2-го образца. Расчет показывает, что в 1-ом образце содержание закиси железа составляет 31% от общего количества железа, а во 2-ом образце —

15,1%. Следовательно, введение только одного хлорида натрия приводит к резкому возрастанию FeO. Это нежелательно при производстве сортового стекла, так как закись железа в видимой области спектра вызывает поглощение в 10 раз сильнее, чем окись, поэтому светопрозрачность стекла с NaCl гораздо ниже, чем без добавки поваренной соли.

На наш взгляд подобное явление объясняется тем, что, во-первых, в стекломассе наблюдается недостаток кислорода. Это оказывает влияние на состояние химического равновесия



Кислород, который должен был бы сдвинуть это равновесие в сторону образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , расходуется для других целей. По-видимому, он используется для окисления хлоридов металлов в окислы. Во-вторых, в подобном случае не достигается эффекта по удалению окислов железа. Замечено, что общее содержание окислов железа в образцах с хлоридом натрия и без него одинаково. Кислород фактически не удаляется со стекломассы, а используется на реакции окисления хлоридов металлов.

В дальнейших исследованиях в состав шихты вместе с хлоридом вводился окислитель  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в концентрации 0,1 г на 100 г стекломассы. Хлориды вносились посредством насыщенных растворов. Источником получения каталической воды при высоких температурах могут служить гидроокиси, содержащие конституционную воду, в частности гидроокись кальция. Она вводилась частично взамен окиси кальция, которая входит в состав стекла. В составе шихты 3% CaO заменялись на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , количество NaCl составляло 1 г на 100 г стекломассы. Стекломасса с такими добавками хорошо проваривалась и осветлялась. Количественное определение окислов железа в таком стекле показало, что общее содержание  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  уменьшается, а также значительно снижается концентрация закиси железа. По сравнению со стеклом без добавок хлоридов и гидроокиси кальция соотношение

$$\frac{\text{FeO} \cdot 100}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

уменьшается с 15,1 до 3,8%.

Таким образом, при совместном введении хлорида натрия и гидроокиси кальция можно достигнуть положительных результатов. Повышение концентрации NaCl до 4% при том же содержании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к увеличению содержания железа в виде закиси. Соотношение  $(\text{FeO} : 100) : (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  в данном случае составляет 10,0%. Увеличение концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в два раза по сравнению с предыдущим количеством не приводит к заметному изменению соотношения между закисью и суммой окислов железа.

На этом основании можно считать, что добавка поваренной соли приводит к увеличению прозрачности сортового стекла только при определенных условиях:

- 1) добавка гидроокиси кальция вместо мела в количестве  $\frac{1}{3}$  части от всего вводимого в состав шихты  $\text{CaCO}_3$ ;
- 2) концентрация NaCl не должна быть выше 2%;
- 3) хлорид натрия желательнее вводить посредством концентрированных растворов.

Было также изучено влияние хлористого кальция на состояние равновесия окиси-закиси железа в сортовом стекле. Концентрация хлоридов составляла 1, 2, 4%.

Как показали эксперименты, при такой концентрации хлористый кальций не оказывает существенного влияния на состояние равновесия  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах. Причину подобного явления можно объяснить, исходя из того факта, что  $\text{CaCl}_2$  начинает улетучиваться при довольно низкой температуре ( $642^\circ$ ). К моменту диссоциации окиси железа ( $1150^\circ$ ) количество его в стекломассе очень незначительно.

Таблица 1

## Оптические характеристики стекла

$\lambda_{\text{нм}}$	$T$	$D$	$D-Dr$	$K$
360	79,2	0,101	0,063	0,063
370	90,7	0,042	0,040	0,004
380	88,7	0,52	0,014	0,014
900	82,6	0,083	0,045	0,043
1000	82,0	0,086	0,048	0,048

Примечание:  $l=10,0$  мм;  $\text{CFe}_2\text{O}_3=0,014\%$ ,  $\text{CFeO}=0,006$ ;  $\frac{\text{FeO} \cdot 100}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 3\%$ .

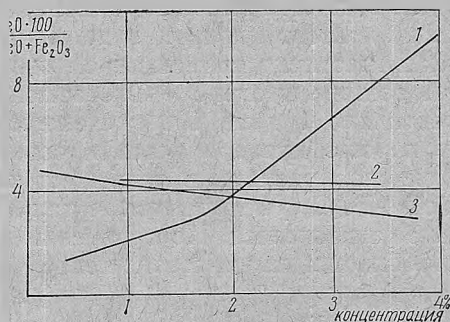


Рис. 2. Изменение соотношения закиси и окиси железа в зависимости от вводимых хлоридов:  
1 —  $\text{NaCl}$ ; 2 —  $\text{CaCl}_2$ ; 3 —  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ .

Добавка гидроокиси кальция в состав шихты, содержащей  $\text{CaCl}_2$ , практически не изменяет соотношения между закисью и окисью в стеклах.

При совместном введении в состав шихты хлоридов кальция и натрия, а также гидроокиси кальция, достигается наиболее положительный эффект. Происходит не только уменьшение концентрации закиси железа, но также снижается общее содержание железа в стеклах. В табл. 1 приведены оптические характеристики стекла, содержащего 1%  $\text{CaCl}_2$  и 1%  $\text{NaCl}$ , а также 35%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от общего количества  $\text{CaCO}_3$ .

Как видно из таблицы, стекло имеет высокую прозрачность. Концентрация окислов железа составляет 0,02%, а соотношение закиси и окиси железа — 3%. По сравнению со стеклами без добавок хлоридов общее содержание окислов железа уменьшается на 30%.

На рис. 2 приведен график изменения соотношения закиси и окиси железа в зависимости от вводимых хлоридов.

### Выводы

1. Добавка хлоридов не оказывает влияния на технологию варки и выработки стекол.

2. Введение хлоридов в стекла, не содержащие окислителей, приводит к увеличению количества закиси железа по сравнению со стеклами, не содержащими хлоридов.

3. Хлористый натрий без других добавок смещает равновесие  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—FeO}$ , увеличивая концентрацию закисного железа.

4. Добавка к хлористому натрию гидроокиси кальция оказывает положительное влияние на уменьшение концентрации железа. В стеклах, не содержащих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , количество  $\text{FeO}$  уменьшилось почти в 1,5 раза.

5. Введение хлористого кальция не оказывает существенного влияния на соотношение закиси и окиси железа.

6. Введение  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  совместно с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к уменьшению концентрации окислов железа на 30% по сравнению со стеклами без добавок указанных компонентов, а также уменьшает концентрацию закиси железа. Если в стеклах без добавок хлоридов соотношение  $\frac{(\text{Fe} \cdot 100)}{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})}$  составляет 4,5—5%, то в стеклах с добавками хлоридов оно составляет 3%.

Таким образом, можно рекомендовать производству вводить хлориды натрия и кальция, а также частично заменить мел гашеной известью. Эти добавки следует вводить в шихту и тщательно перемешивать их с другими компонентами. Режим варки и выработки стекол не изменяется по сравнению с существующим.

Концентрация добавки на 100 кг шихты следующая: хлористый натрий в виде концентрированного раствора (360 г на 1 л воды) — 1 л; хлористый кальций той же концентрации — 2 л; гидрат окиси кальция — 15 кг.

Внедрение хлоридов позволит улучшить качество выпускаемой продукции.