

Варка стекол и выработка крупных изделий прошли успешно. Их качество полностью соответствовало технологическим условиям ТУ 21-23-12-65-75. Разработана технологическая карта процесса производства прядильных дисков, в которую включены технология процесса варки стекла в ванной стекловарочной печи прямого нагрева, прессовка изделий, отжиг, обработка изделий, промывка, разбраковка, контроль качества готовых изделий, упаковка и отправка.

Произведен расчет условно-годовой экономической эффективности нового состава 6ХТ по сравнению с составом 3с-5, из которого раньше производили стеклянные изделия на заводе ВНИИТехстройстекло для Балаковского химического комбината синтетического волокна — 29 336 руб.

### Л и т е р а т у р а

1. Д у б р о в о С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. — М., 1966.
2. Исследование стеклообразования и кристаллизационных свойств некоторых алюмоборосиликатных стекол /Н.Н. Е р м о л е н к о, Е.Ф. К а р п о в и ч, Л.Г. Я с и н с к и й, А.М. Н а у м е н к о. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 60—64.
3. Стеклообразование и кристаллизационные свойства стекол системы  $MgO-V_2O_5-Al_2O_3-Ca_2O_3-SiO_2$  /Н.Н. Е р м о л е н к о, Е.Ф. К а р п о в и ч, А.М. Н а у м е н к о, Л.Г. Я с и н с к и й. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 57—61.
4. Е р м о л е н к о Н.Н., Н а у м е н к о А.М., К а р п о в и ч Е.Ф. Исследование некоторых свойств стекол алюмоборосиликатной системы. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 8, с. 21—24.
5. А.с. 6200440 С03 с 3/08 (СССР). Стекло /Н.Н. Е р м о л е н к о, Е.Ф. К а р п о в и ч, А.М. Н а у м е н к о и др. — Оpubл. в Б.И., 1978, № 31.

УДК 666.01

О.С.БАБУШКИН\*

### ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА И РАСТВОРИМОСТЬ В НЕМ ОКИСЛОВ ХРОМА

Хлорид натрия относится к группе вспомогательных сырьевых материалов [1], способствующих интенсификации процессов силикато- и стеклообразования [2] и снижению вязкости стекольного расплава [3]. Это определяет целесообразность использования добавок хлорида натрия для повышения растворимости тугоплавких соединений в стекломассе, в частности катализаторов кристаллизации стекол [3]. Однако по вопросу оптимального количества NaCl четкие рекомендации отсутствуют, и содержание этой добавки подбирается экспериментально применительно к конкретному составу стекла.

С целью получения шлакоситалла на основе шлака феррохромового производства нами синтезировано модельное стекло пироксенового состава [4].

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А. Жуниной.

Для устранения пены с поверхности стекломассы и повышения концентрации соединений хрома в стекле были проведены систематические исследования влияния NaCl на технологические свойства стекла.

Стекло модельного состава варили в газовой печи в слабоокислительных условиях, что было обусловлено необходимостью снижения улетучиваемости хлорида натрия [5] в процессе варки. Количество NaCl в шихте составляло 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. стекла. Изучение влияния NaCl на технологические свойства модельного стекла показало, что его введение улучшает варочные и выработочные свойства. Установлено, что добавка 2,5 мас.ч. NaCl полностью устраняет с поверхности стекломассы пену. Такое влияние хлорида натрия, по-видимому, объясняется его способностью к ионнообменным реакциям с образованием летучих соединений  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$  [6], а также повышением растворимости ионов металлов в стекломассе вследствие снижения ее вязкости [7].

Химический анализ стекол на содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  показал (рис. 1), что по мере увеличения содержания NaCl концентрация ионов хрома в стекле изменяется от 1,3 до 1,95 мас. %. Одновременно часть NaCl переходит в стекло в виде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Характер кривых концентраций  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  свидетельствует о различном их растворении в стекле. Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле характеризуется относительно постоянным приращением. В отличие от этого содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}^-$  в стекле изменяется по экспоненте. Максимальное приращение концентрации  $\text{Cl}^-$  в стекле (0,5 мас. %) соответствует 2,5 мас. ч. NaCl.

Проведенный химический анализ модельного стекла на содержание ионов хрома показал: за счет улетучиваемости хрома состав стекла изменяется незначительно (в пределах 0,2—0,05 мас. %). Отсюда следует, что более значительное влияние NaCl оказывает на повышение растворимости окислов хрома в стекле за счет структурных изменений стекольного расплава.

Для получения информации о влиянии хлорида натрия на структуру расплава было проведено исследование зависимости высокотемпературной вязкости модельного стекла от содержания NaCl (рис. 2). Результаты исследований показали снижение вязкости стекла и смещение кривых вязкости в область меньших температур при увеличении содержания NaCl. Наибольшее снижение вязкости наблюдалось в интервале температур 1250—1350°C.

Известно [7—10], что наличие в силикатных расплавах, помимо гетерополярных и гомеополярных связей, обуславливает при их различных соотношениях образование отдельных комплексных анионов различной степени сложности. В первом приближении о размерах кремнекислородных комплексов можно судить по величине отношения количества кислорода к количеству кремния [8]. Для данного расплава величина отношения  $\text{O}:\text{Si} = 3,3$ . По мнению О.А.Есина [8], такой силикатный расплав может характеризоваться наличием одномерных цепочечных комплексов  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  ( $\text{O}:\text{Si} = 3$ ), а также простейших полимеризованных кремнекислородных анионов  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ( $\text{O}:\text{Si} =$

3,5), Помимо этого, поскольку соотношение  $R_2O : Al_2O_3 < 1$  и равно 0,51, вполне вероятно образование в силикатном расплаве также кремне- и алюмо-кислородных комплексов из тетраэдров  $[SiO_4]$  и  $[AlO_4]$  [9].

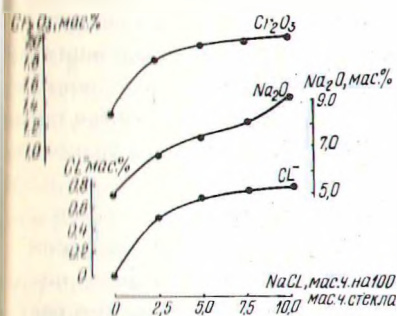


Рис. 1. Содержание  $Cr_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Cl^-$  в модельном стекле в зависимости от концентрации  $NaCl$ .

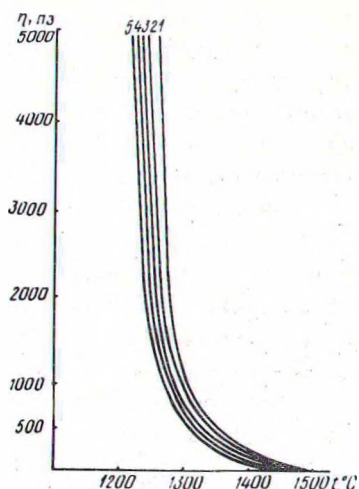


Рис. 2. Высокотемпературная вязкость модельного стекла в зависимости от температуры и количества  $NaCl$  (мас. ч.):

1 — 0  $NaCl$ ; 2 — 2,5; 3 — 5,0; 4 — 7,5; 5 — 10,0  $NaCl$ .

При данной величине отношения  $O:Si = 3,3$  способность к комплексообразованию дополняется также количественной характеристикой энергии связи  $Mo-O$  [10]. В данном составе стекла достаточно высокое содержание катионов  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$  ( $\Sigma Si^{4+}, Al^{3+} = 63,95$  мас. %) повышает долю гомеопольных связей в расплаве, что обусловлено высокими значениями энергий связей  $Si-O$  и  $Al-O$  (более 90 ккал  $\times$  число Авогадро). Таким образом, при рассмотрении данного силикатного расплава как совокупности сложных цепочечных одномерных комплексов  $[SiO_3]^{2-}$  и простейших полимеризованных кремнекислородных анионов  $[Si_2O_7]^{6-}$  снижение вязкости при введении хлорида натрия, по-видимому, объясняется деполимеризацией кремнекислородных цепочек, способствующей повышению их подвижности. Дробление кремнекислородных комплексов происходит путем замещения хлором немостиковых ионов кислорода, связанных с катионами  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ... и образующих в цепочечных комплексах анионные позиции с пониженной локальной симметрией [11]. Такая избирательность в замещении определенных ионов кислорода, очевидно, обусловлена достаточно высокой степенью ре-

фракции катионов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и относительно близкими значениями ионных радиусов [7].

Влияние хлорида натрия на вязкость силикатного расплава можно также рассматривать в аспекте ярко выраженной микрогетерогенности силикатной системы, определяющей поведение и свойства расплава [9]. Установлены [12] стимулирующая роль хлора процессов ликвации, неравномерность его распределения в силикатном расплаве и концентрация в более щелочных ликвационных областях. Следовательно, снижение вязкости силикатного расплава, особенно заметное в интервале температур 1250–1350°C (рис. 2), при введении NaCl, очевидно, объясняется усилением микрогетерогенности силикатной системы и образованием ликвационных областей, обладающих минимальной вязкостью, которая обусловлена преобладанием в них простых соединений с ионными связями типа  $Me$  ( $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ca$ ,  $Fe$ ) —  $Cl^-$ . Наличие таких ликвационных областей, вероятно, способствует общему снижению вязкости силикатного расплава [9].

Таким образом, проведенные исследования технологических свойств стекла пироксенового состава в зависимости от содержания NaCl позволили установить, что вследствие снижения вязкости стекломассы происходят повышение ее гомогенности и устранение пенообразования. Максимальная растворимость окислов хрома, а также хлора достигает 1,95 и 0,76 мас. % соответственно. Снижение вязкости стекломассы обусловлено деполимеризующим действием  $Na^+$  и  $Cl^-$  с образованием дискретных силикатных цепочек типа  $Si-O-R-Cl^-$  и  $Si-O-Na^+$  либо образованием ликвационных областей с минимальной вязкостью по отношению к стекольному расплаву. Это позволило рекомендовать NaCl как добавку в количестве 2,5 мас. ч. для улучшения технологических свойств стекла пироксенового состава.

## Л и т е р а т у р а

1. Справочник по производству стекла. — М., 1963, т. 2. 2. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. — Минск, 1968. 3. Бакаев И.Т., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. Силикатообразование в шлаковых стеклах системы  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ . — В кн.: Силикаты. М., 1973, вып. 76, с. 30–32. 4. Жунина Л.А., Кузьменков В.И., Ягло в В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974. 5. Фотохромные стекла на основе хлористого серебра/ В.В.Варгин, А.В.Кузнецов, С.А.Спанов, В.А.Цехомский. — Оптико-механическая промышленность, 1968, № 1. 6. Реми Г. Курс неорганической химии. — М., 1972, т. 1. 7. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1970. 8. Есино О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М., 1966. 9. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов. — Минск, 1977. 10. Пашенко А.А. Физическая химия силикатов. — Киев, 1977. 11. P a u l A., G o m o l k a S. Absorption and emission spectra of divalent Lead in some borate glasses containing chloride. — Phys. and chem. Gl., 1975, № 2, p. 57. 12. Котлова А.Г., Ольшанский Я.И., Цветков А.И. Некоторые закономерности расслоения в двойных силикатных и боратных системах. — Сб. науч. тр. ИГЕМ АН СССР. — М., 1960, вып. 42, с. 3–20.