

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. А. ЖУНИНА

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОИСХОДЯЩИХ В СУЛЬФАТНОЙ
ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМНОЙ ШИХТЕ ПРИ ЕЕ НАГРЕВАНИИ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 V 1950)

Возможность применения сульфата натрия в стекольной промышленности была впервые указана и экспериментально доказана русским академиком К. Г. Лаксманом в 1764 г., в Барнауле. Позже в течение 11 лет (1784—1795) на своем Тальцинском стекольном заводе близ Иркутска К. Г. Лаксман изготовлял в производственном масштабе стекло, используя природный сибирский мирабилит ⁽¹⁾.

Широкое применение в стекольной промышленности сульфат натрия получил в Советском Союзе лишь в последнее время.

Изучением процессов, происходящих в сульфатной шихте при ее нагревании, занимались около 20 лет тому назад Тамман и Ольсен ⁽²⁾. Ими был избран состав смеси, весьма далекий от состава современной промышленной шихты. Исследование отдельных компонентов и смесей производилось при помощи термического анализа. На основании термических эффектов, полученных исследователями на кривых нагревания, была предложена схема реакций в сульфатной шихте, которая была принята в специальной литературе и даже рекомендовалась в руководствах по стекольной промышленности.

Основной недостаток исследования Таммана и Ольсена заключается в том, что они применили в своей экспериментальной работе один («сепаратный») метод изучения, не контролируя и не дополняя полученные данные иными методами и не освещая наблюдаемые явления с разных сторон.

Технологические трудности, возникающие при варке стекла на сульфате натрия, а также недостатки методики, используемой Тамманом и Ольсеном, заставили нас приступить к ревизии полученных ими результатов и провести исследование сульфатной шихты комплексным методом. Для исследования нами была избрана шихта, соответствующая следующему составу стекла: SiO_2 75%, CaO 10%, Na_2O — 15%. Состав шихты: песок кварцевый марки Ш-00, тщательно обогащенный 75,0 в. ч.; углекислый кальций («чистый») 17,86 в. ч.; сульфат натрия («чистый») 34,35 в. ч. и донецкий каменный уголь марки Д 2,92 в. ч.

Все компоненты просеивались через сито № 20. Кроме вышеуказанной шихты, были подвергнуты исследованию 3 отдельных компонента Na_2SO_4 , CaCO_3 и С, а также 6 вспомогательных смесей: 1) двухкомпонентные $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2$; 2) трехкомпонентные $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{CaCO}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$. Весовые отношения во всех смесях оставались постоянными для возможности сопоставления результатов экспериментов.

При термической обработке всех вышеуказанных шихт использовалось два приема нагревания: динамический и изотермический.

Динамический прием заключался в постепенном нагревании смесей от 20 до 1300° со скоростью 8° в минуту; во время нагревания через определенные промежутки времени определялась потеря веса на аналитических весах, подобно тому как это делалось другими советскими исследователями и было описано ранее (3). Динамический метод позволяет определить потерю веса смесей при всех температурах от начала до конца нагревания. Некоторым недостатком динамического приема нагревания является то, что он не ставит испытуемые смеси в аналогичные условия с промышленной шихтой, так что результаты подобного лабораторного эксперимента не могут быть полностью перенесены на реальную заводскую шихту.

В связи с этим М. А. Безбородов помимо динамического приема нагревания, рекомендовал использовать изотермический нагрев стекольной шихты с целью приближения данных лабораторного эксперимента к производственным условиям варки стекла (4).

Изотермический прием нагревания заключался в следующем: в печь, предварительно нагретую до одной из заданных температур (300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°), быстро помещались тигли с навесками изучаемых смесей и выдерживались в течение 1, 2 и 3 час. (при каждой из указанных температур). После такой термической обработки, происходящей в восстановительной среде, тигли извлекались из печи и на аналитических весах определялась потеря веса как функция температуры и времени.

Все спеки (фритты), полученные при изотермическом нагревании, подвергались микроскопическому исследованию с целью определения начала образования стеклообразной фазы, степени остекловывания смесей, а также появления и характера кристаллических новообразований.

Некоторые спеки исследовались химико-аналитическим путем для установления количества углекислого натрия, образующегося в результате протекающих реакций.

Термический анализ позволял определить при нагревании смесей их тепловые эффекты*.

Таким образом, нами были использованы 5 способов разностороннего изучения шихт, которые составили комплексный метод исследования.

Для возможности сопоставления итогов экспериментов, полученных вышеуказанными методами исследования, нами соблюдались следующие условия:

1. Величина навески для весовых методов исследования и термического анализа всегда бралась около 5 г.
2. Соблюдалась одинаковая продолжительность нагревания испытуемых шихт.
3. Замер температуры производился в середине печи, всегда на постоянном уровне, на высоте 0,5 см над слоем шихты.
4. Скорость подъема температуры соблюдалась всегда одинаковой 8°/мин. при динамическом нагревании и при проведении термического анализа.
5. Применялась платиновая посуда одинаковой формы и объема.
6. Опыты производились всегда в одной и той же печи.
7. Соотношение компонентов в испытуемых шихтах оставалось постоянным.

* Анализ производился нами в лаборатории Геологического института АН СССР, руководимой А. И. Цветковым.

Экспериментальное изучение процессов стеклообразования позволило сделать следующие наблюдения:

1. Начало разложения каменного угля марки Д и улетучивания его составных частей наблюдается при 260° . Потеря веса каменного угля до вступления в реакцию с Na_2SO_4 (500°) составляет около 50%.

2. Согласно данным микроскопического анализа, начало реакций в твердых фазах между компонентами шихты отмечается при температуре 400° и проявляется в обволакивании зерен Na_2SO_4 углем. Это вполне согласуется с современными представлениями о реакциях в твердых фазах (^{5, 6}).

3. Начало весьма слабого разложения CaCO_3 происходит при 400° . До 600° диссоциация слабо нарастает; окончание разложения CaCO_3 в шихте отмечается при 800° .

4. Восстановление Na_2SO_4 идет до Na_2S ; соединение Na_2SO_3 микроскопией не подтверждено, вопреки мнению Таммана и Ольсена. Начало слабого образования Na_2S отмечается при 500° . До 600° Na_2SO_4 восстанавливается в незначительном количестве. В интервале температуры $600\text{--}885^{\circ}$ восстановление идет весьма активно; при 885° (температура плавления Na_2SO_4) и выше отмечается растворение Na_2S в образовавшемся расплаве.

Восстановление Na_2SO_4 углем идет до температуры 885° ; кристаллы Na_2S микроскопически не обнаружены выше этой температуры. Жидкая фаза, в результате плавления эвтектик, образуется в незначительном количестве; восстановление Na_2SO_4 продолжается; еще раз обнаруживается несостоятельность схемы Таммана и Ольсена, утверждающих, что жидкая фаза эвтектик смачивает зерна угля и ограничивает этим его восстанавливающую способность уже при температуре 780° .

Na_2S весьма легко окисляется даже в слабо окислительной среде.

Таблица 1

Схема процессов, происходящих в сульфатной известково-кремнеземной шихте при ее нагревании

Процесс	Т-ра в $^{\circ}\text{C}$
Полиморфное превращение Na_2SO_4	260
Начало разложения каменного угля и улетучивание его составных частей	260
Начало реакции в твердом состоянии между компонентами шихты . .	400
Начало весьма слабого разложения CaCO_3	400
Начало образования соединений Na_2S и Na_2CO_3 по реакции: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca} + \text{S}$. .	500
Начало образования силикатов натрия и кальция, согласно реакциям: $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SiO}_2 = 2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SO}_2 + \text{S}$, $\text{CaS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SO}_2 + \text{S}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	500
Полиморфное превращение β -кварца в α -кварц	575
Усиление реакций силикатообразования	700—900
Начало стеклообразования за счет появления эвтектик	740
Усиленное протекание стеклообразования	740—900
Окончание разложения CaCO_3	800
Плавление Na_2CO_3	851
Плавление Na_2SO_4	885
Начало растворения в образовавшемся расплаве Na_2S	885
Весьма энергичное протекание реакций силикатообразования и стеклообразования	900—1100
Растворение зерен кварца в расплаве	885 и выше
Окончание реакций, связанных с удалением газообразных	1100
Наблюдается ограниченная смешиваемость Na_2SO_4 со стеклом	1200—1300
Гомогенизация расплава	1200—1300

Окисление идет до Na_2SO_4 . Поэтому при варке стекла на сульфате натрия с добавлением угля даже при наличии весьма незначительного количества кислорода в газовой среде печи восстановление Na_2SO_4 практически отсутствует не только из-за горения угля, но, главным образом, по причине быстрого окисления Na_2S . Таким образом, залогом успешной варки сульфатной шихты является обеспечение условий для возможности восстановления Na_2SO_4 до Na_2S в зоне варки.

5. В процессе нагревания в шихте образуется около 12% Na_2CO_3 согласно реакциям содообразования. Начало образования Na_2CO_3 500°.

6. Двойная соль $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ микроскопически не обнаружена, вопреки указанию Таммана и Ольсена.

7. Начало весьма слабого силикатообразования в шихте соответствует 500°. Слабое ускорение наблюдается до 700°. При дальнейшем повышении температуры реакции протекают более интенсивно.

8. Начало весьма слабого стеклообразования происходит при 740°, за счет образующихся эвтектик; при дальнейшем повышении температуры стеклообразование усиливается. Наибольшая скорость этих реакций отмечается в течение первого часа выдержки; дальнейшее продление выдержки влияет на этот процесс незначительно.

Белорусский политехнический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
3 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Г. Лаксман, Тр. Волын. экономич. об-ва, СПб, 1798, ч. III, стр. 241.
² G. Tamman и G. Oelsen, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **193**, Н. 3, 245 (1930).
³ М. А. Безбородов, А. А. Аппен, Т. Ф. Корзухина, Е. П. Ходикель и Г. А. Шинке, Керамика и стекло, № 1 (1934). ⁴ М. А. Безбородов, ЖПХ, 7, № 4, 517 (1934). ⁵ В. П. Барзаковский, Природа, № 4, 12 (1943). ⁶ П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, 1949, стр. 8.