

Fours, compositions et équilibre Rédox

M-H Chopinet
UMR 125 CNRS Saint-Gobain




SAINT-GOBAIN

Agenda

- **État rédox : comment le définir ?**
- **Deux couples rédox importants : le fer et le soufre**
 - Le fer, une impureté colorante et gênante, mais utile pour « mesurer » l'état rédox
 - Le soufre utilisé pour le processus d'affinage
- **Relation entre les deux couples Fer / Soufre**
- **Interaction du « verre » chaud avec l'environnement : atmosphère...**
- **Influence de la matrice du verre sur les deux couples Fer et Soufre**

Etat d'oxydoréduction du verre

Fe^{2+}/Fe_{total} ou P_{O_2} ?

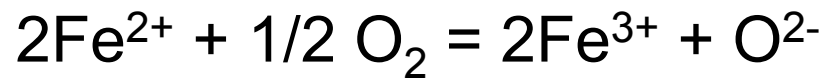
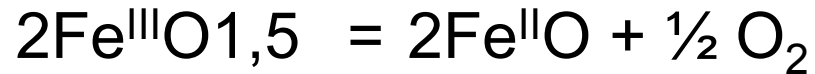
L'impureté la plus souvent présente dans les matières premières

L'état réduit Fe^{2+} du fer induit une coloration bleue relativement beaucoup plus intense que la couleur jaune pâle de Fe^{3+} . Il a donc toujours été assez simple d'évaluer "à l'oeil" l'état rédox d'un verre à partir de sa couleur. Il est évidemment possible de mesurer Fe^{2+} par voie chimique.

«la coloration vert-bleuâtre constamment obtenue n' était due qu' à la présence de l' oxyde de fer, dont une très-minime proportion produit ce résultat... Le fer, qui se rencontre en plus ou moins grande quantité dans presque tous les corps de la nature, est, en raison de cela, l' un des fléaux les plus fréquents du verrier. La couleur verdâtre qu' affectent tant de sortes de verres est le résultat du fer qui existe dans les sables, les chaux ou les alcalins, combiné avec l' effet des matières charbonneuses qui peuvent se trouver dans la composition même après le frittage, ou qui proviennent du combustible même du four de fusion. »

Bontemps – Le guide du verrier - 1860

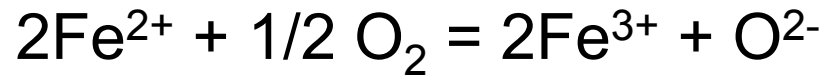
Le fer ... dans son état réduit !



$$R = \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$$

L' état d' oxydoréduction des verres classiques varie de **R = 0.15-0.2 pour les verres dits "oxydés"** à **0.70-0.80 pour les verres les plus "réduits"** contenant des sulfures (verres ambre).

$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$ bien choisi pour caractériser l' état rédox d' un verre puisqu' il varie pratiquement sur toute la gamme possible.



$$R = \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$$

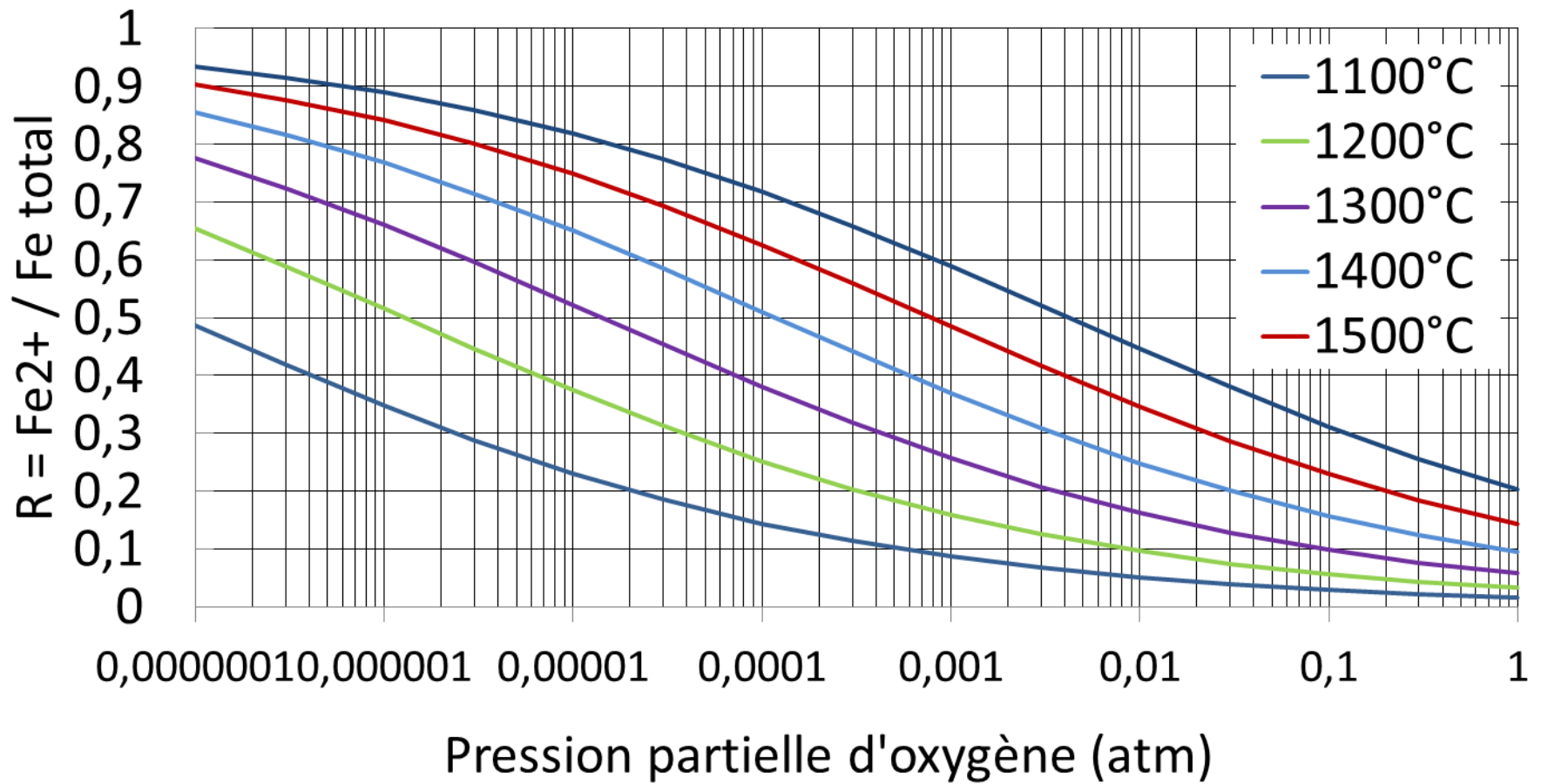
Si on admet que, pour un même verre, les coefficients d'activité des espèces sont constantes, on a :

$$K' = [(1-R)/R]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

L'état rédox R est lié à la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et la température via K' .

P_{O_2} : proportion d'oxygène dans le mélange gazeux qui se trouve en équilibre avec le liquide.

→ Détermination de K' par des essais de bullage en fonction de la température



→ Reasonner de manière simple sur les modifications induites dans l'équilibre du verre par un contact avec une P_{O_2} différente.

C'est généralement un processus qui provoque l'apparition de bulles. Pourquoi ??

La raison en est la présence d'un autre couple rédox dans la grande majorité des verres industriels:

l' affinant

« On profite de l'abaissement momentané (de la température) du four pour macler le verre fondu, afin que les couches inférieures du pot viennent à la surface et puissent laisser échapper leurs gaz, et que toute la masse du verre liquide acquière, par ce mouvement, plus d'homogénéité. Pour obtenir ce mouvement salutaire, les anciens se servaient de l'arsenic qui, plongé, en petite dose, au fond du pot, se volatilise à la haute température, et les vapeurs arsénieuses, remontant à la surface, produisent un soulèvement impétueux dans le verre liquide. On doit introduire la plupart de ces ingrédients dans les pots, lorsque le verre est bien fondu. »



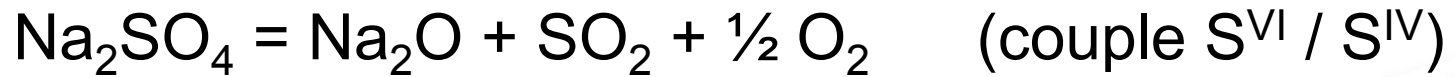
Comme toutes les réactions générant un gaz, elle est favorisée à haute température.

« Mais, depuis vingt-cinq ans environ, **on remplace, pour le maclage, l'arsenic par la pomme de terre.** »

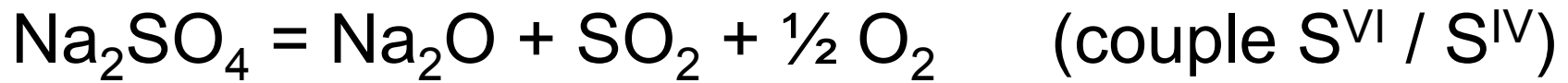
« Pour notre part, nous avons su constamment éviter l'emploi de l'arsenic dans la fabrication du verre, en introduisant une pomme de terre crue dans le verre liquide de chaque pot. A cet effet on se sert d'une longue baguette en fer avec manche en bois, ayant au bout supérieur, légèrement recourbé, une petite traverse en fer formant avec la baguette un T. Cette traverse est appointée aux deux extrémités ; à chacune de ces pointes on fixe la moitié d'une pomme de terre. En plongeant ce fer au fond du pot, **il se produit instantanément dans la masse liquide un soulèvement vigoureux.** Cette opération est préférable à un maclage prolongé à la barre de fer, parce qu'on ne risque point de salir le verre par du protoxyde de fer qui pourrait se détacher du fer incandescent. Quoique les pommes de terre carbonisées colorent le verre momentanément en jaune, cette teinte disparaît pendant l'affinage. On ôte les pommes de terre brûlées, on les remplace par de nouvelles, et on répète la même opération sur le pot suivant ; une seule suffit pour un pot. Le maclage est suivi immédiatement de l'affinage. »

Pourquoi 25 ans et pourquoi une pomme de terre ?

En 1862, date du livre, les verriers utilisaient comme porteur de « soude » le sulfate de sodium, moins cher que le carbonate de sodium alors fabriqué par le procédé Leblanc.



Réduction spontanée à haute température, favorisée par la présence d'un réducteur consommant l'oxygène.



$$K_S = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{a(\text{Na}_2\text{SO}_4)} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{K_S} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$



$$K_{\text{Fe}} = \frac{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^2}$$

Sulfate solubilisé \leftrightarrow état d'oxydoréduction du verre

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^2}{a(\text{FeO})^2} P_{\text{SO}_2}$$

On admet que les seuls gaz présents durant l'affinage sont SO_2 et O_2 , CO_2 étant assez rapidement évacués dans l'opération :

En remplaçant P_{SO_2} par $(1 - P_{\text{O}_2})$, on obtient l'équation

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^2}{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^2} \left(1 - K_{\text{Fe}}^2 \frac{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^4}{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^4}\right)$$

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^2}{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^2} \left(1 - K_{\text{Fe}}^2 \frac{a(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5})^4}{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^4}\right)$$

$\gamma_{\text{Na}_2\text{O}} \times [\text{Na}_2\text{O}]$, constante pour un même verre

$$\cong [\text{Na}_2\text{SO}_4]$$

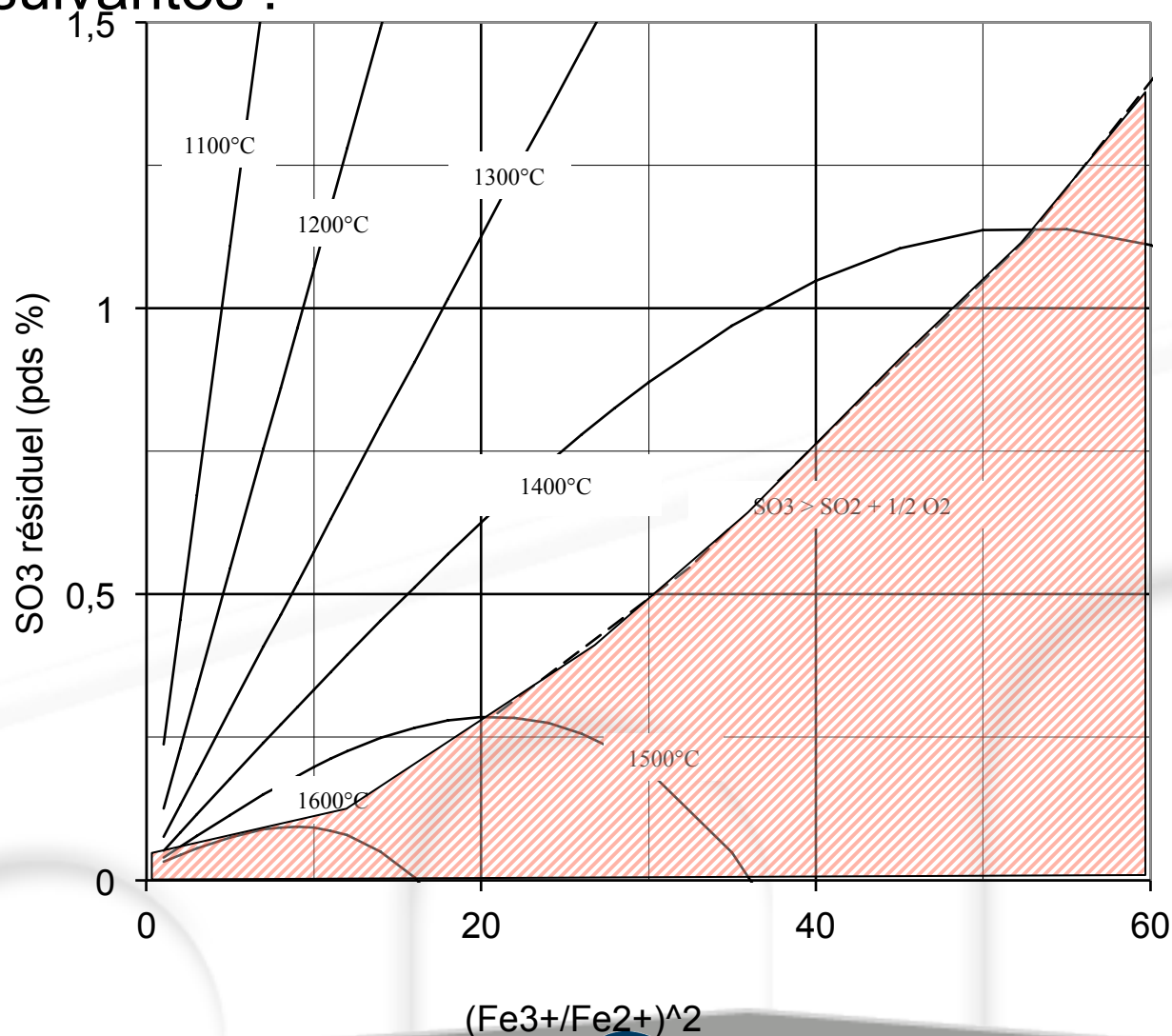
? Concentration
faible

Mais démixtion pas
si éloignée que ça !

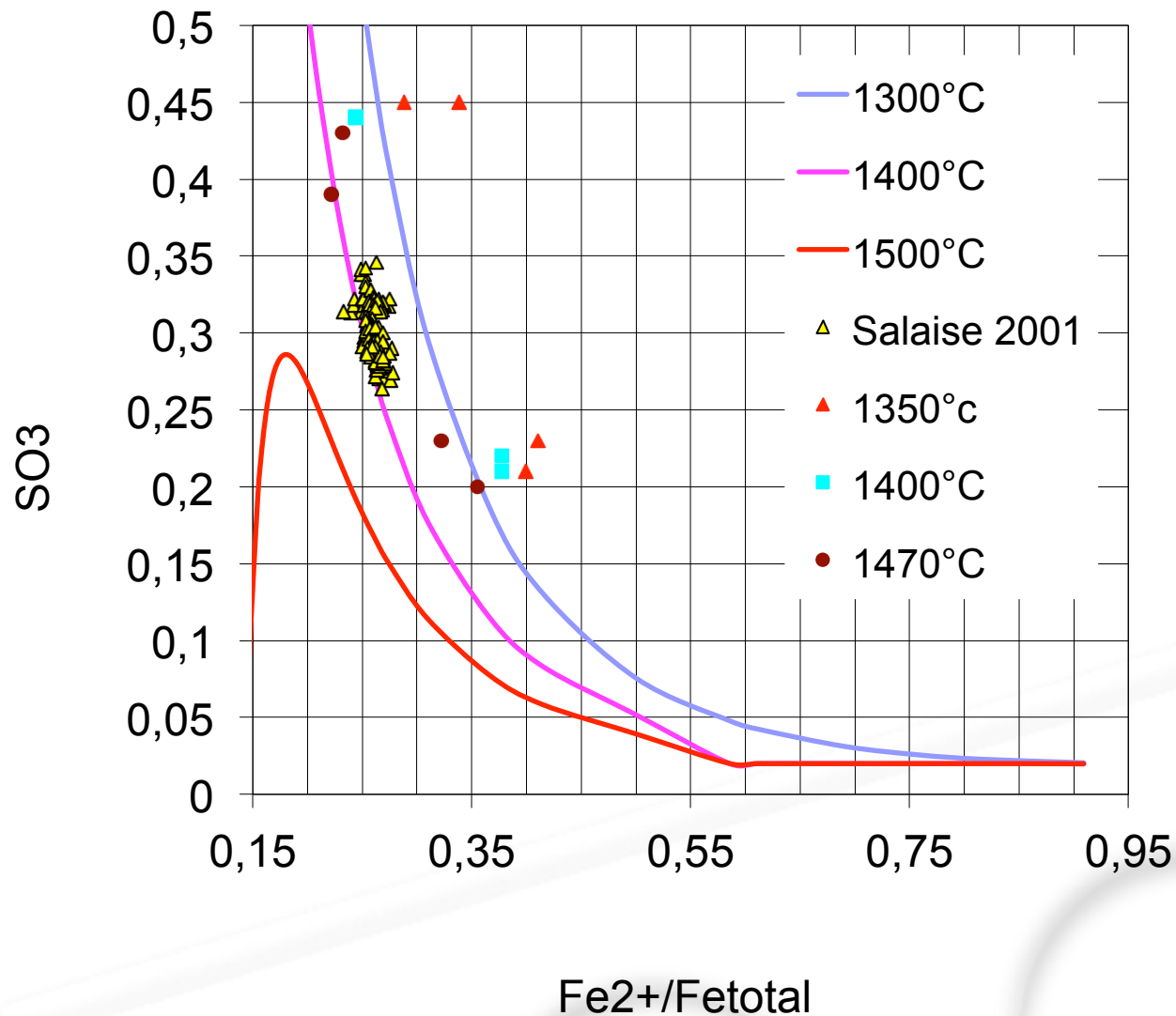
$$\frac{\gamma_{\text{FeO}_{1,5}} [\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]}{\gamma_{\text{FeO}} [\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}]}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = K'_{\text{SFe}} \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]^2}{[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}]^2} \left(1 - K'_{\text{Fe}} \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{1,5}]^4}{[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}]^4}\right)$$

La relation est dépendante de la température via les constantes d'équilibre K'_{SFe} et K'_{Fe} . Leur détermination conduit aux systèmes de courbes suivantes :



La partie inférieure droite du graphique inaccessible → l'affinage au sulfate ne peut pas conduire à plus de 1/3 atmosphère d'oxygène : le lieu du maximum de solubilité est indiqué par la courbe en pointillés.

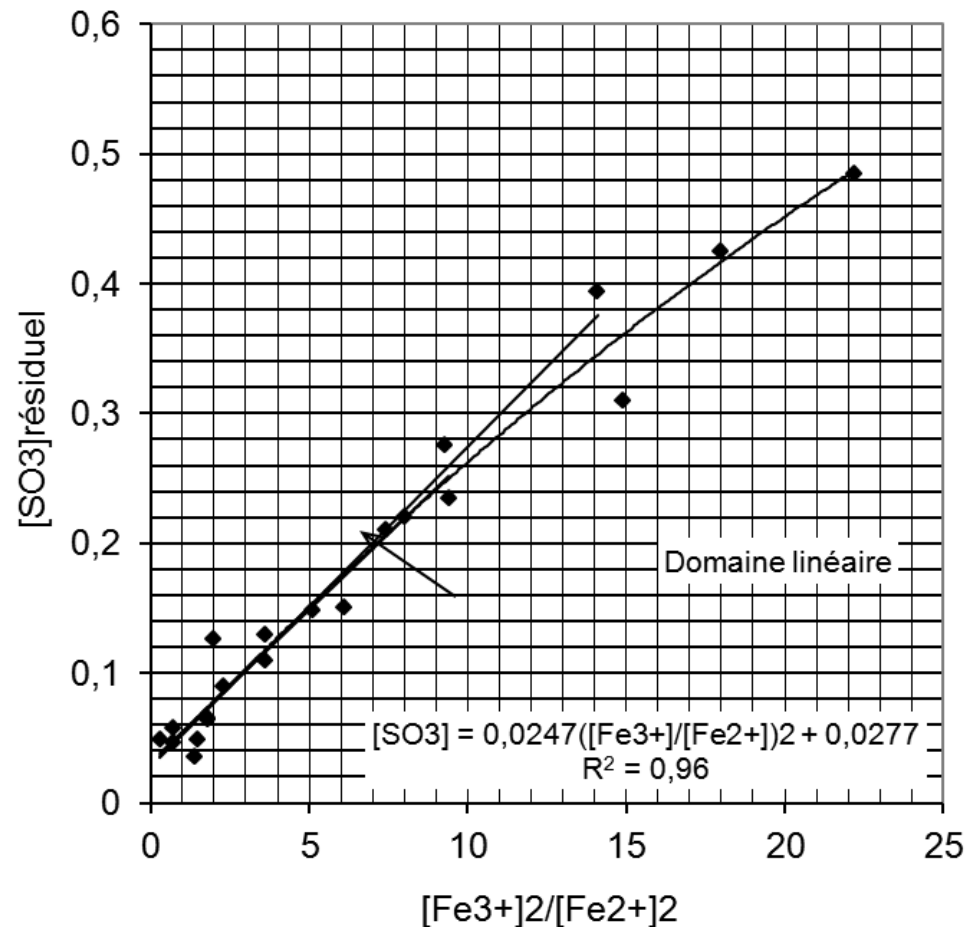


Points jaunes : analyses réalisées sur des verres de l'usine de Salaise. On pourrait obtenir le même genre de graphique à partir des verres provenant d'autres installations industrielles.

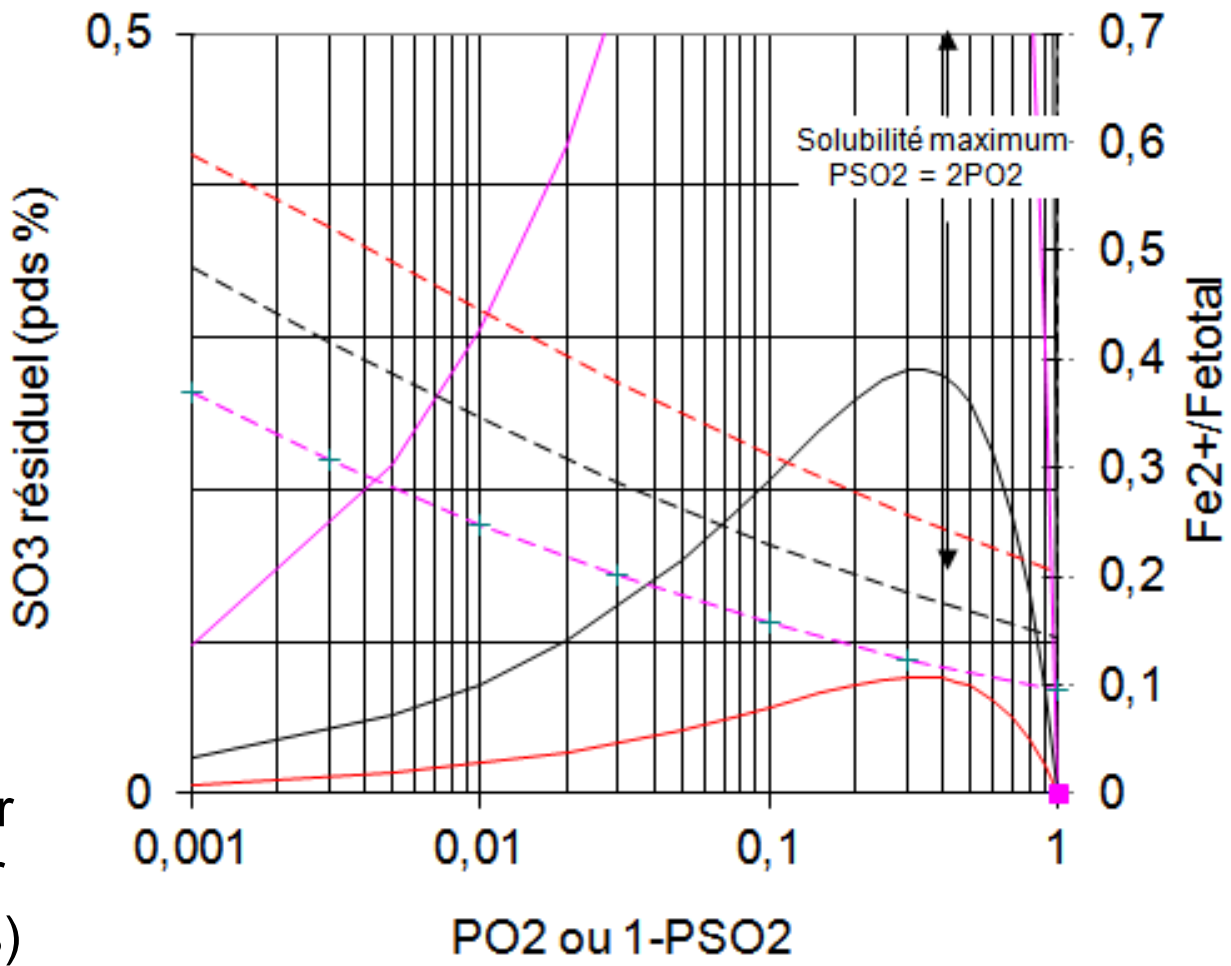
Cette relation vérifiée expérimentalement à de nombreuses reprises a été décrite dans la littérature par Budd en 1969. Ces constatations avaient d'ailleurs aussi été faites antérieurement sur des laitiers par Fincham et Richardson.

Pour les verres légèrement réduits, le terme entre parenthèse est proche de 1 et l'on obtient une relation linéaire entre le sulfate résiduel et $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})^2$: ces verres peuvent être considérés comme équilibrés avec une pression de SO_2 égale à 1.

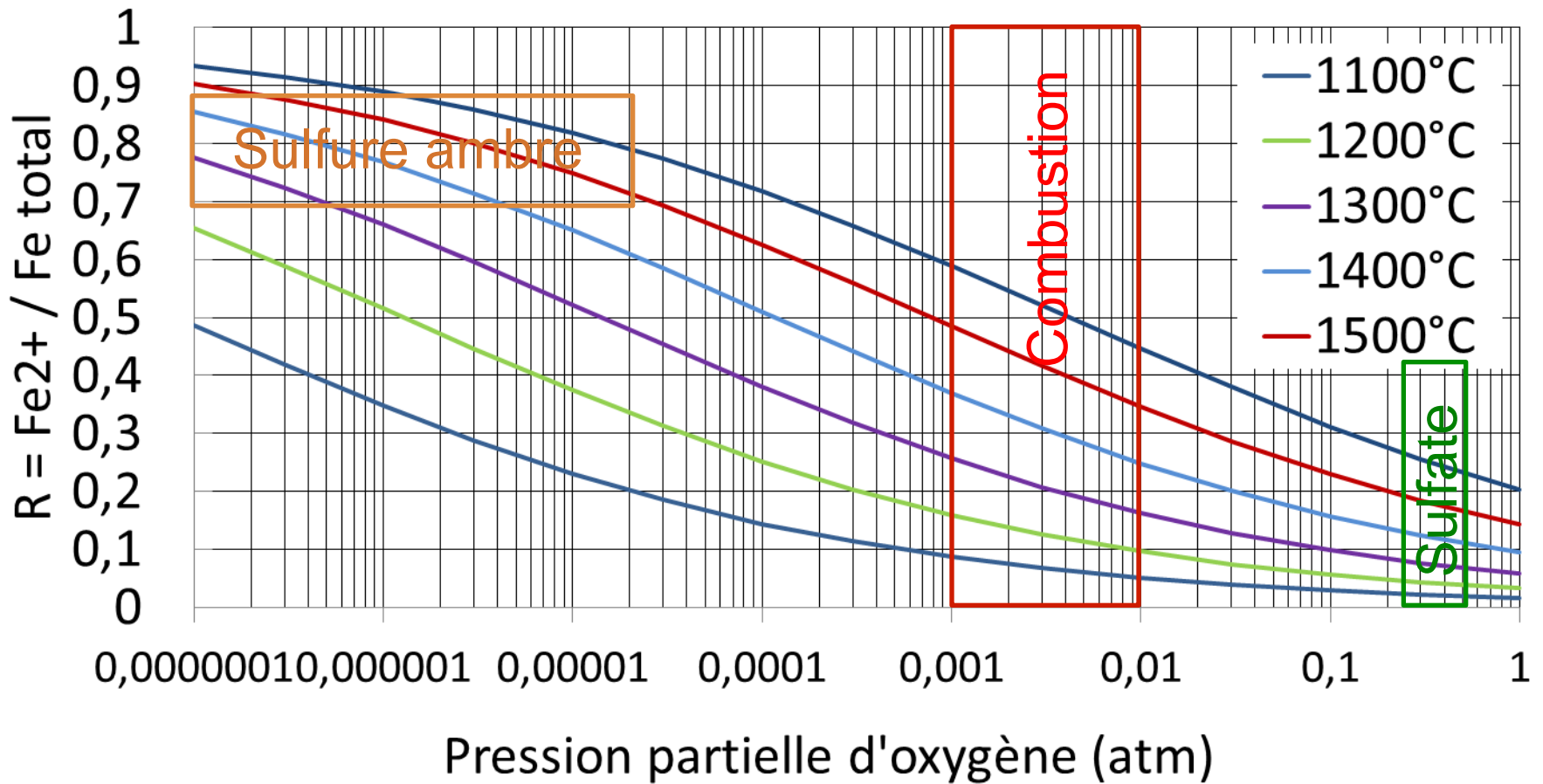
Points expérimentaux obtenus à 1470°C avec un verre TEL (sodocalcique à 4.5 % B_2O_3 et 15.5 % Na_2O)



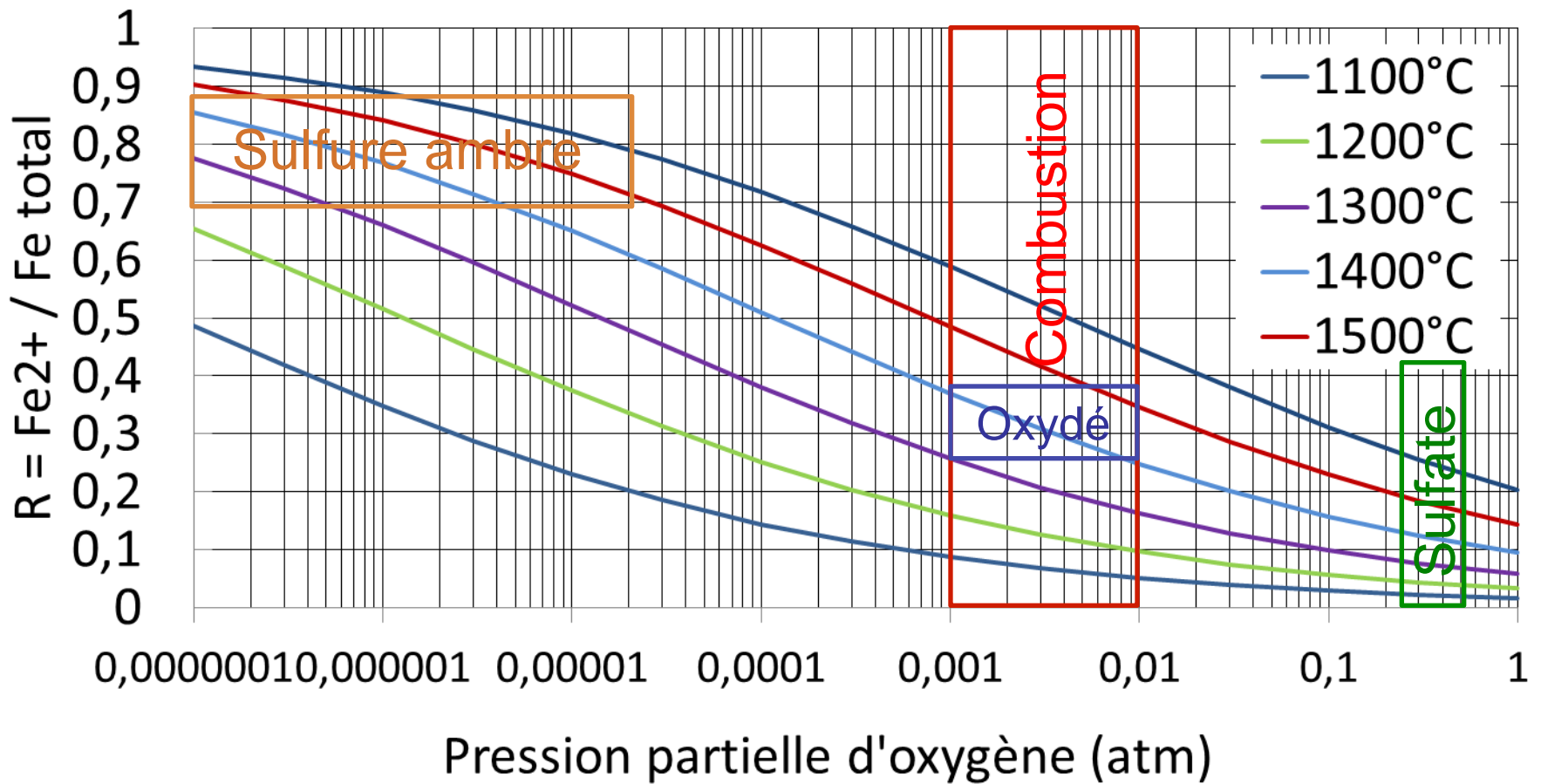
On peut aussi donner les courbes en fonction de $PO_2 = 1 - PSO_2$; on obtient le système suivant :



L'axe secondaire des ordonnées indique la valeur de l'état rédox exprimé par Fe^{2+} / Fe_{total} (en pointillés) en fonction de la température.

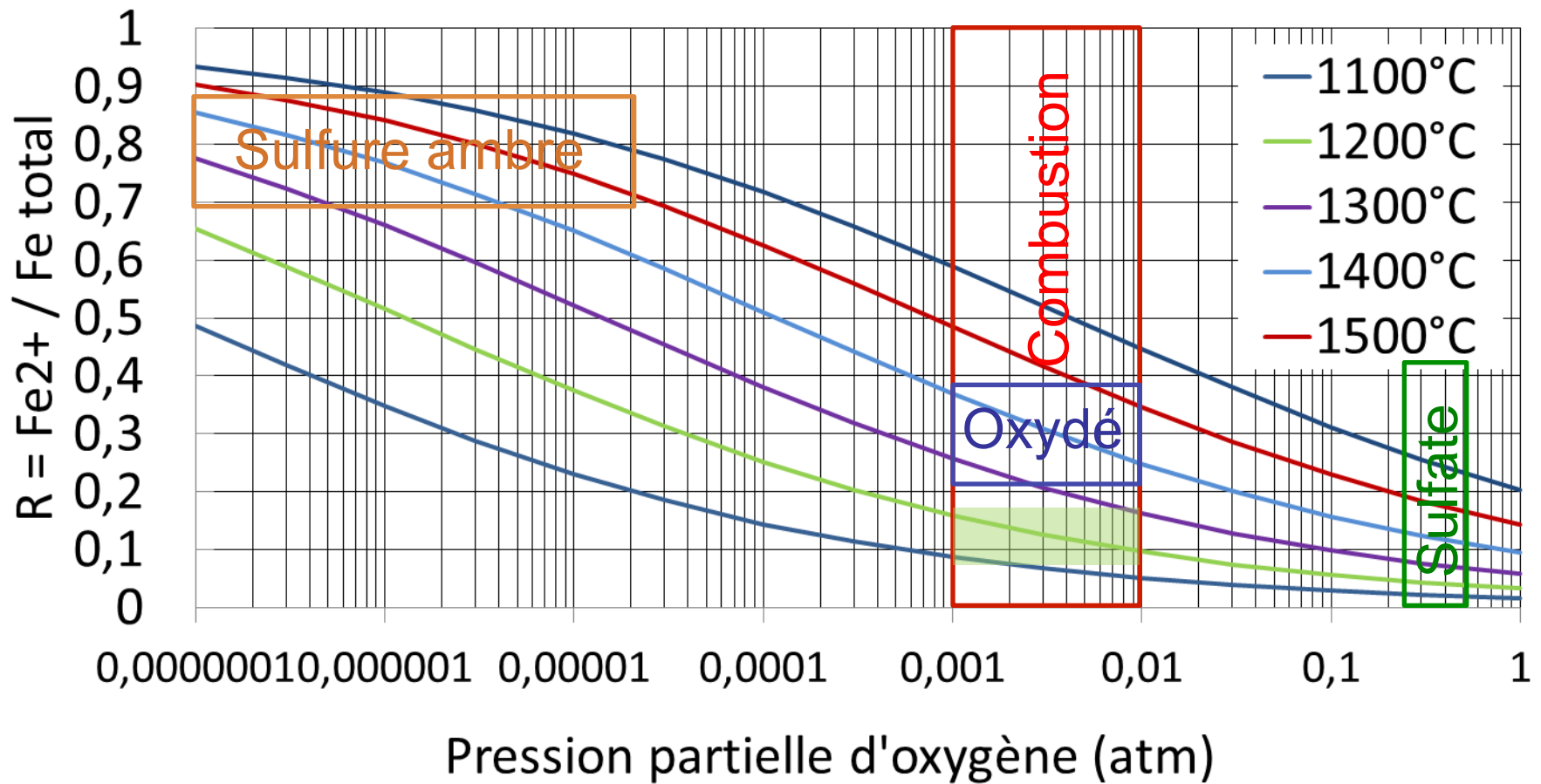


0.15	1450	0.3 atm	Maximum accessible avec le sulfate qui ne peut générer que $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ soit 2/3 SO_2 pour 1/3 O_2
0.20	1450	0.1 atm	
0.30	1450	10^{-2} atm	Proche de l'atmosphère de combustion
0.80	1450	10^{-6} atm	Très inférieure à l'atmosphère de combustion



Verre oxydé

- $R = 0,3$ à $1400^{\circ}\text{C} \rightarrow 0,001$ et $0,01\text{atm. d'oxygène.}$
- En surface à $1500^{\circ}\text{C} \rightarrow R = 0,4 \rightarrow$ réduction par la flamme
 \rightarrow élimination de sulfate \rightarrow formation éventuelle de mousse en surface du bain de verre : $\text{SO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2$

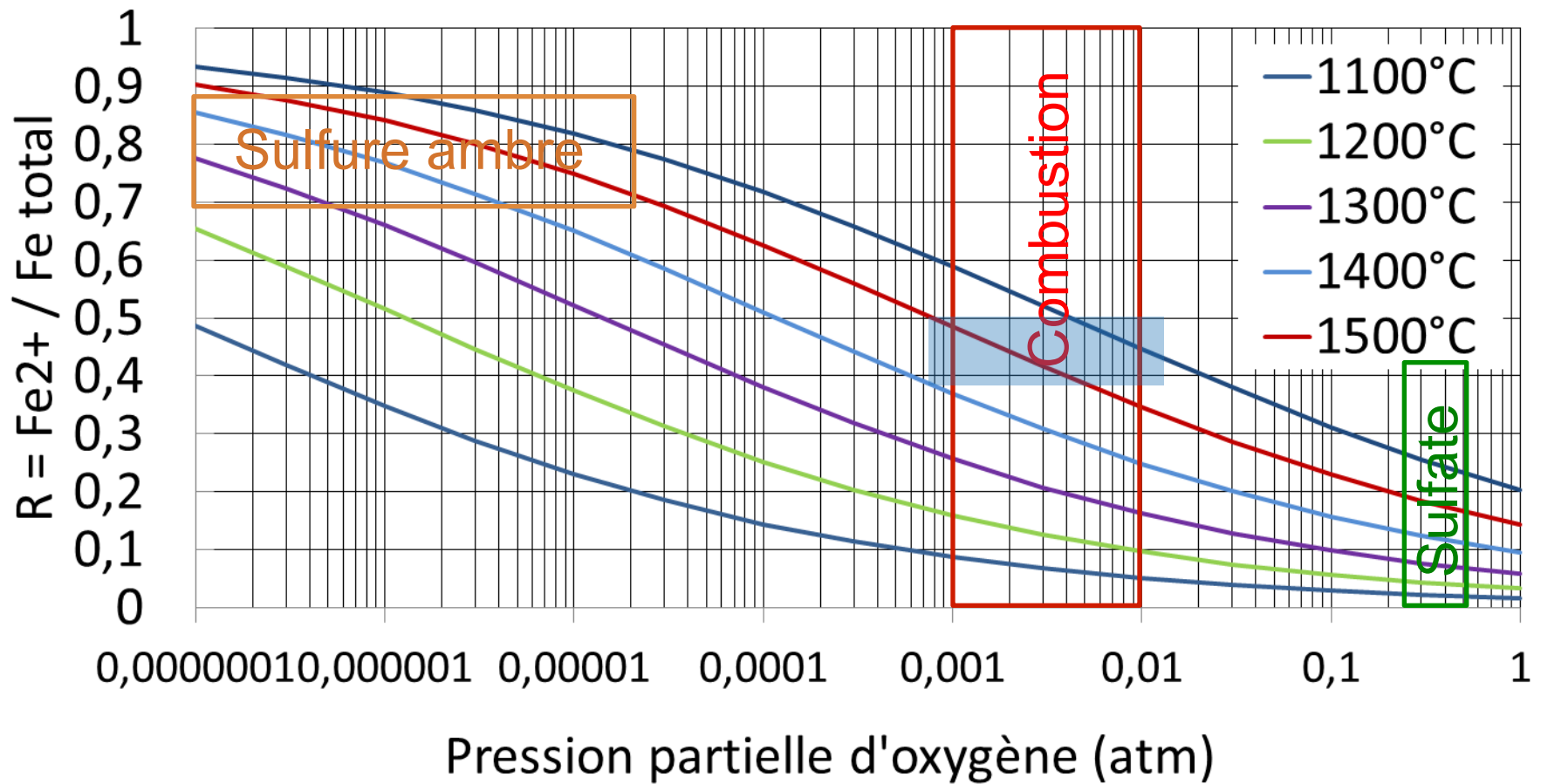


À plus basse température, dans un canal ?

$R > 0.10$ à 0.15 (1200°C + atmosphère de combustion)

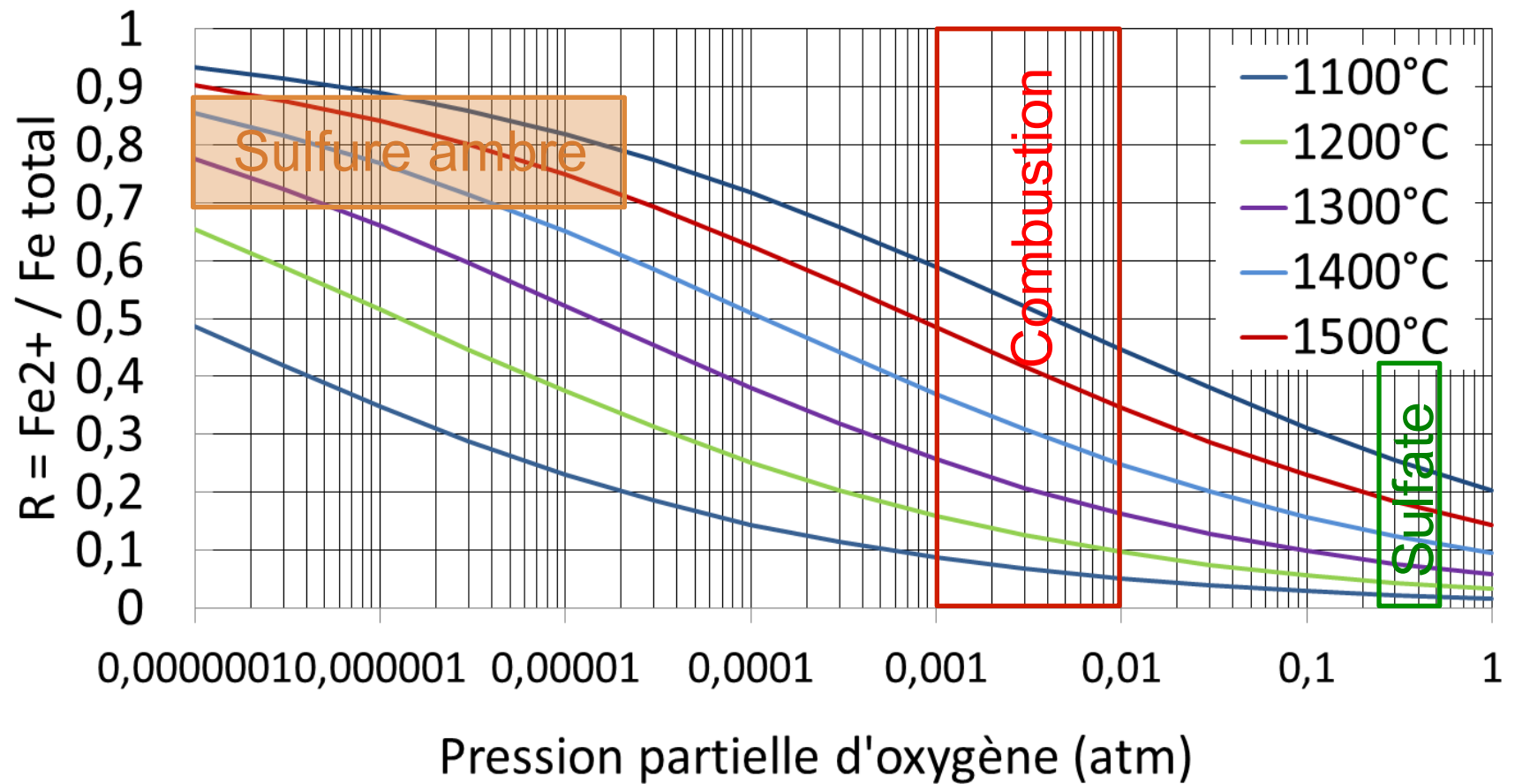
Oxydation \rightarrow augmentation de la solubilité du sulfate dans le verre.

\rightarrow **Aucune réaction n'est donc à attendre à basse température avec les verres oxydés.**



Verre légèrement réduits : $R = 0,4-0,5$

Les verres un peu plus réduits sont relativement **peu déséquilibrés par rapport à l'atmosphère de combustion dans le four.**



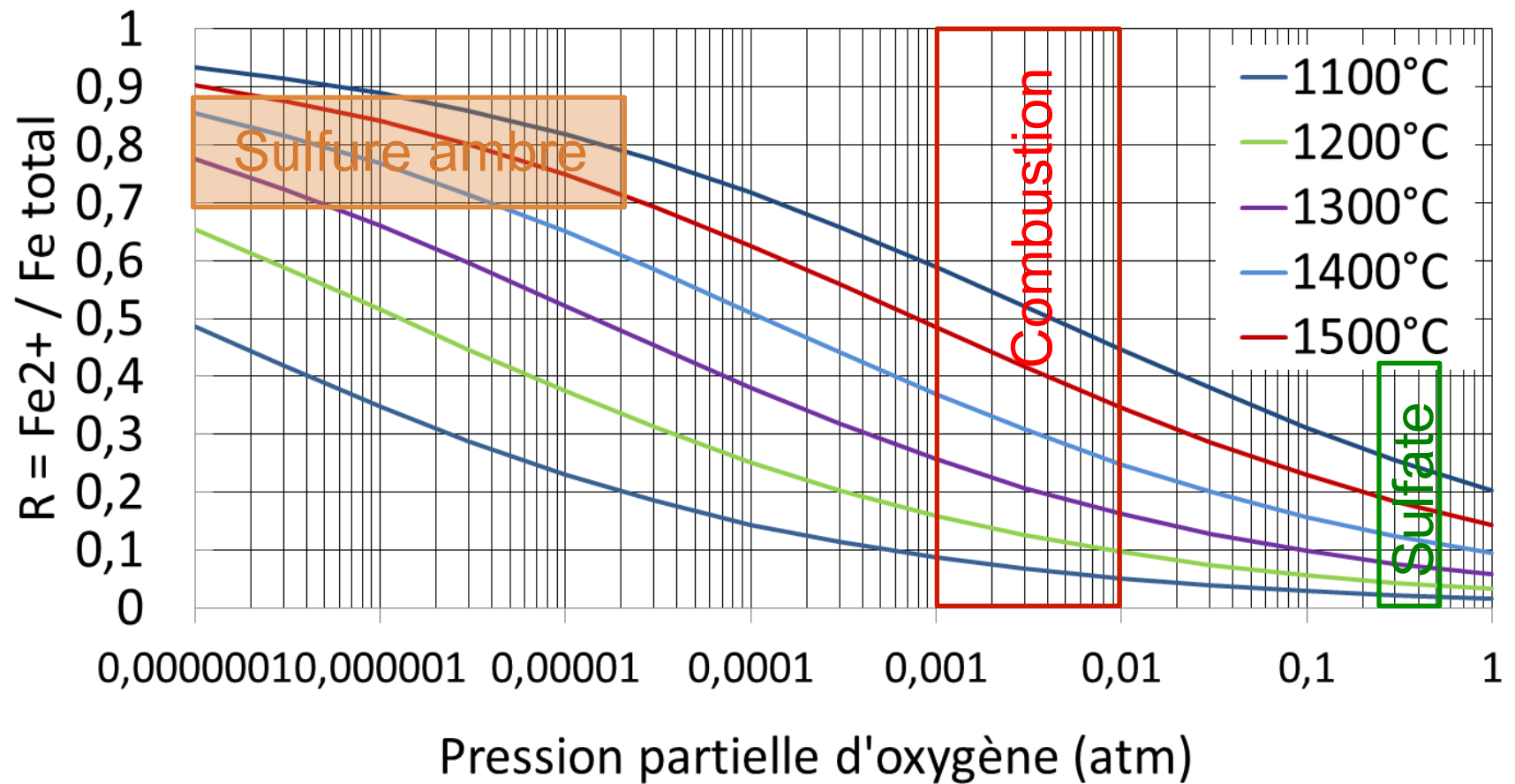
Verre réduit : $R = 0,7 - 0,8 \rightarrow 1400^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{-6} - 10^{-7}$ atmosphère.

L'atmosphère du four oxyde le verre en **extrême surface** car le liquide est trop visqueux pour que le processus soit rapide.

→ Pas de grand changement de couleur sur l'ensemble du verre

→ **Formation de mousse** en surface du fait de la réaction :

Sulfure + oxygène $\rightarrow \text{SO}_2$ gazeux (insoluble)



Dans les feeders, vers 1200°C → très déséquilibré en surface
 → Inévitablement oxydé par l'atmosphère, en surface uniquement du fait de la lenteur du phénomène. La réaction d'oxydation des sulfures se produit donc de manière plus notable que dans le four.

→ **veines décolorées de surface et / ou de rebulage** si le processus a le temps de s'établir

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} \frac{a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^2}{a(\text{FeO})^2}}{\left(1 - K_{\text{Fe}}^2 \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^4}{a(\text{FeO})^4}\right)}$$

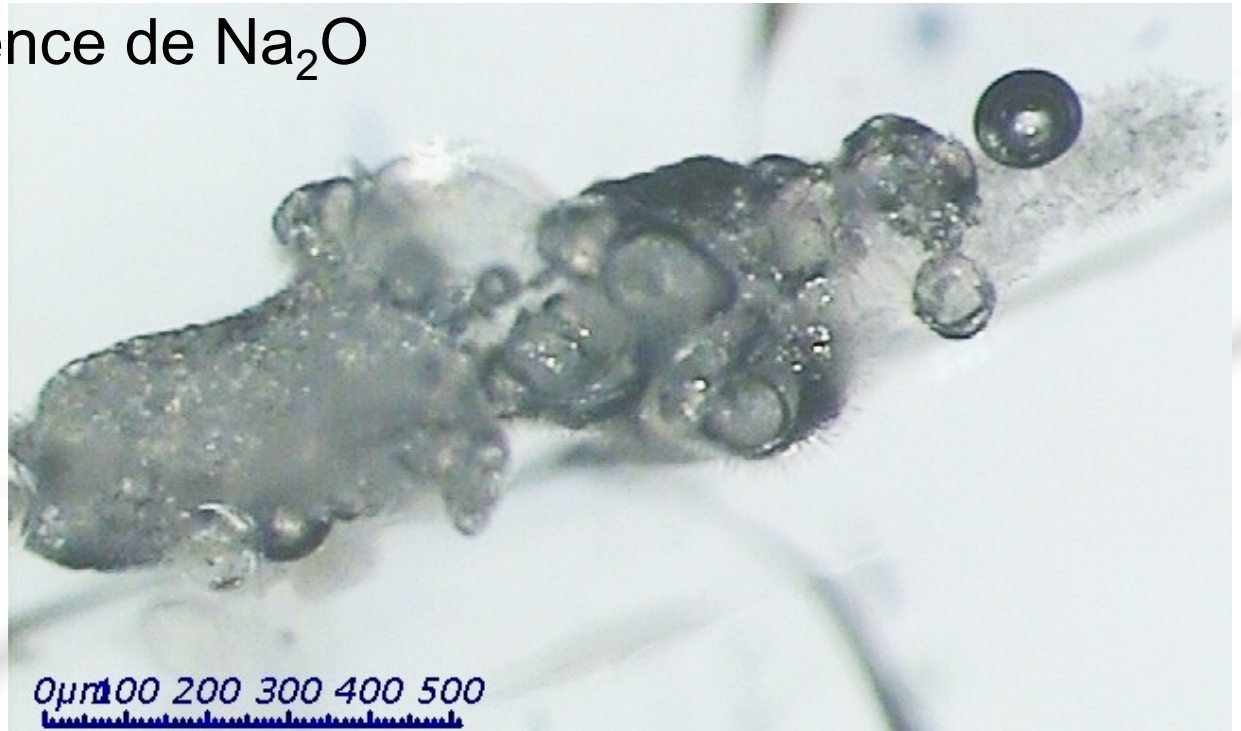
Quelle est l'influence de la composition du verre ??

L'activité de Na_2O est très différente de sa concentration qui est beaucoup trop élevée pour que ce soit l'inverse.

Les coefficients d'activité des espèces Fer changent avec la composition aussi !

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{\text{S}}} a(\text{Na}_2\text{O}) \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^2}{a(\text{FeO})^2} \left(1 - K_{\text{Fe}}^2 \frac{a(\text{FeO}_{1,5})^4}{a(\text{FeO})^4}\right)$$

Le sulfate n'est pas du tout soluble en l'absence de Na_2O



$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{K_s} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$a(\text{Na}_2\text{O})$ est beaucoup plus petit que sa concentration dans le silicate

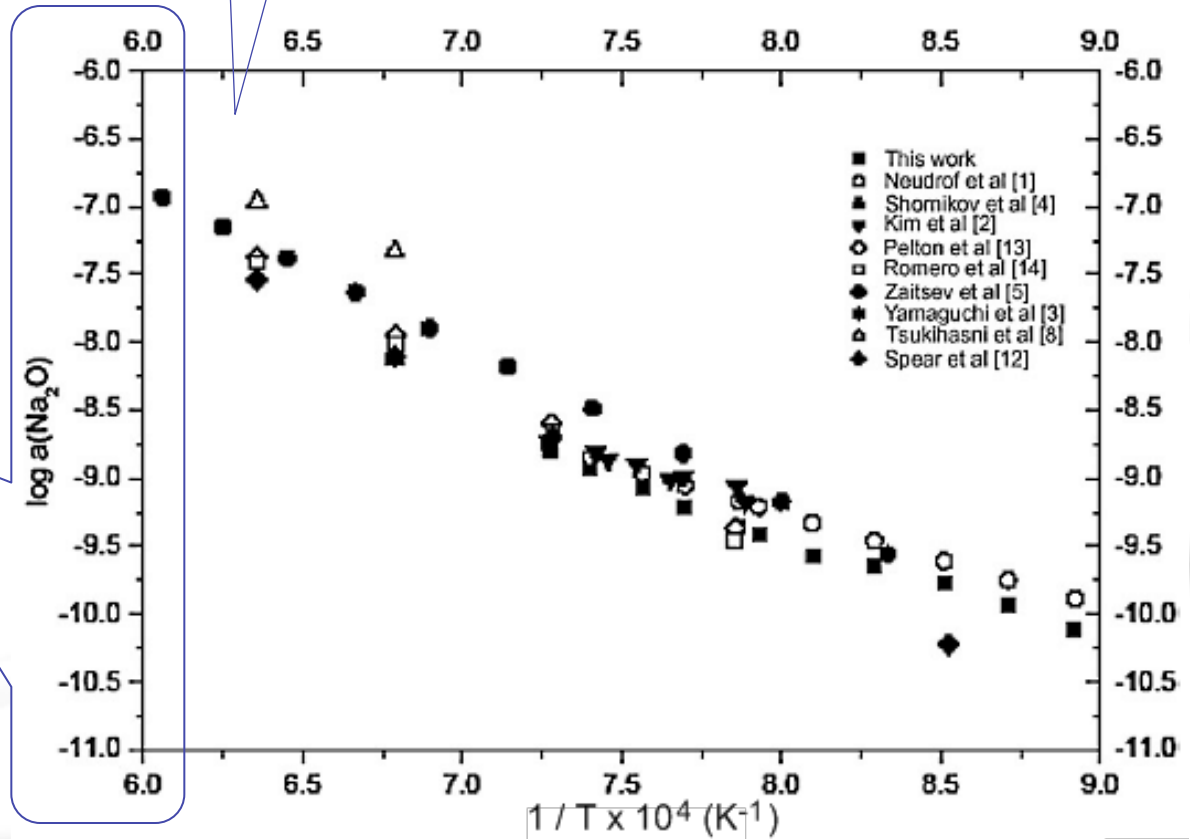


Fig. 2. Na_2O activities in the Na_2O - SiO_2 system, obtained in this work and from bibliographic data, and reported as a function of the reciprocal temperature.

S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi : Determination of Na_2O activities in silicate melts by EMF measurements - *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 [26] (2007) 3001-11

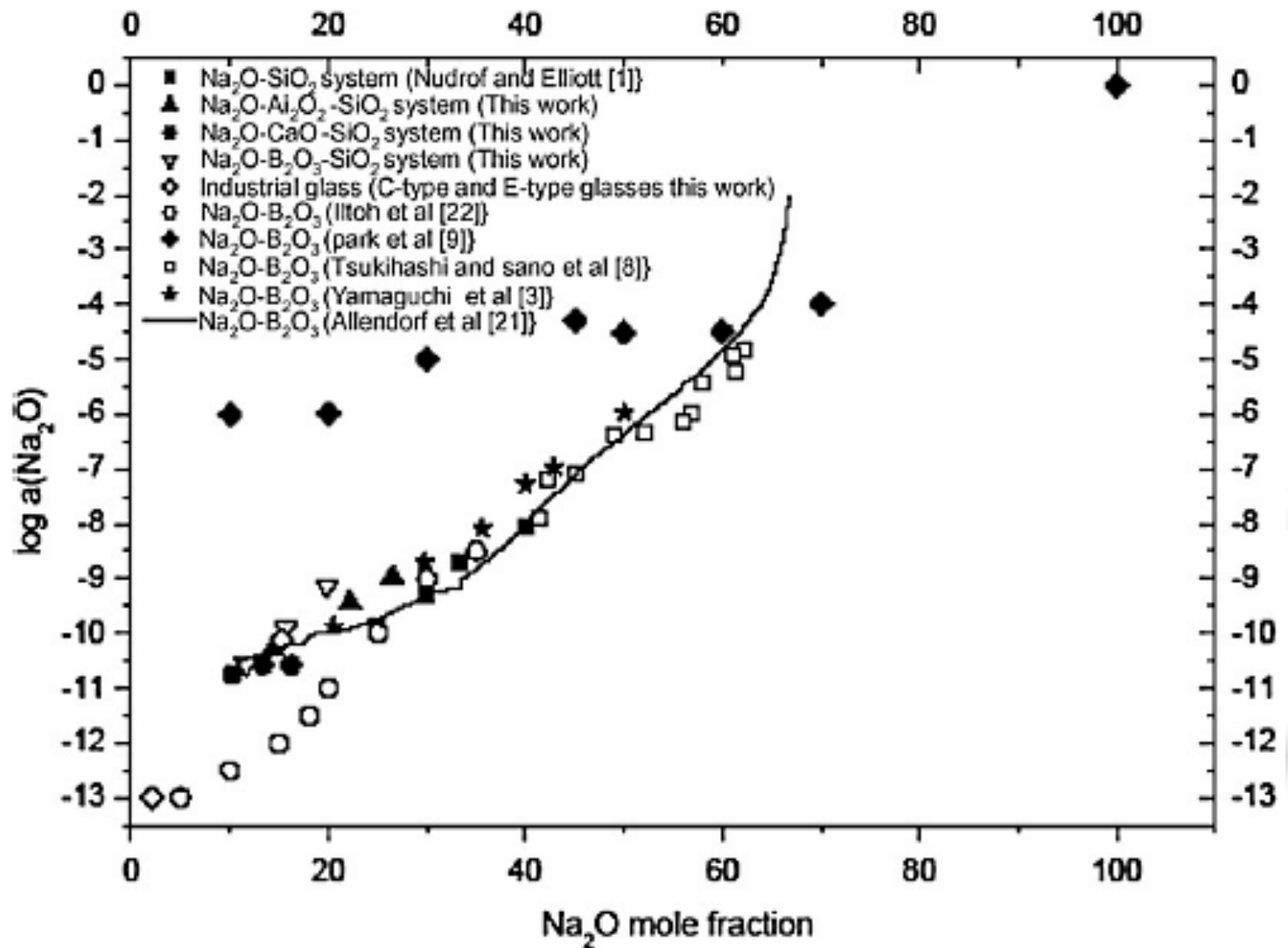


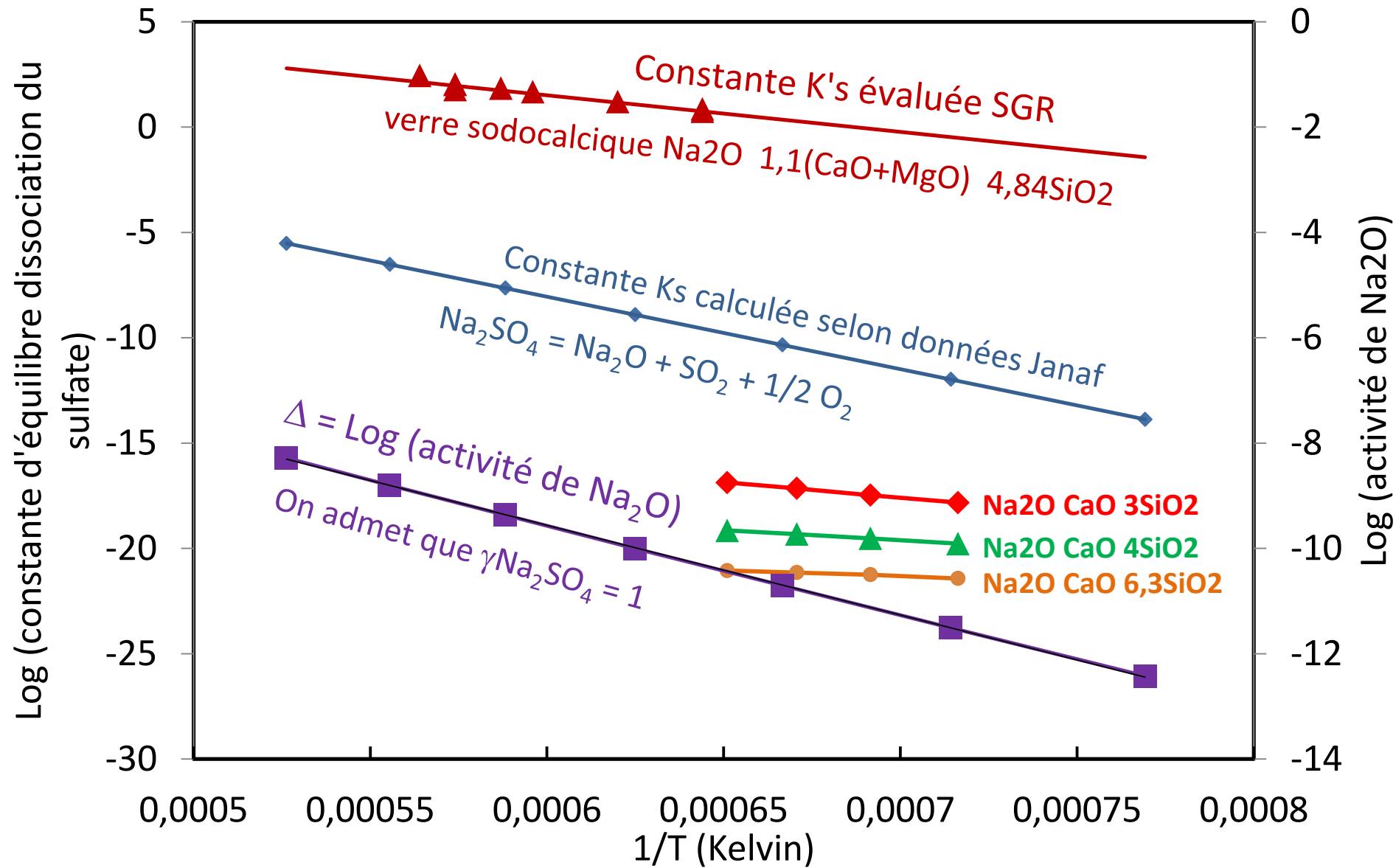
Fig. 5. $\log a(\text{Na}_2\text{O})$ values reported as a function Na_2O mole fraction in binary melts at $T = 1373$ K.

Glass	Temperature (°C)			
	1123	1173	1218	1263
$\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{Al}_2\text{O}_3-2.6\text{SiO}_2$	-8.98	-8.87	-8.73	-8.65
$\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Al}_2\text{O}_3-3.3\text{SiO}_2$	-9.45	-9.33	-9.21	-9.09
$\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Al}_2\text{O}_3-5.2\text{SiO}_2$	-10.28	-10.17	-10.08	-10.00
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$	-9.13	-8.99	-8.86	-8.75
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-4\text{SiO}_2$	-9.91	-9.81	-9.73	-9.66
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6.3\text{SiO}_2$	-10.57	-10.50	-10.46	-10.42
$\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{B}_2\text{O}_3-4.6\text{SiO}_2$	-10.58	-10.52	-10.48	-10.42
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-4.8\text{SiO}_2$	-10.57	-10.47	-10.39	-10.32
$\text{Na}_2\text{O}-0.95\text{B}_2\text{O}_3-7.2\text{SiO}_2$	-10.76	-10.67	-10.59	-10.51
E	-13.00	-12.59	-12.13	-11.89

S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi : Determination of Na₂O activities in silicate melts by EMF measurements - Journal of Non-Crystalline Solids 354 [26] (2007) 3001-11

$$K_S = \frac{a(\text{Na}_2\text{O})}{a(\text{Na}_2\text{SO}_4)} P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$K'_S = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{Na}_2\text{SO}_4]}$$

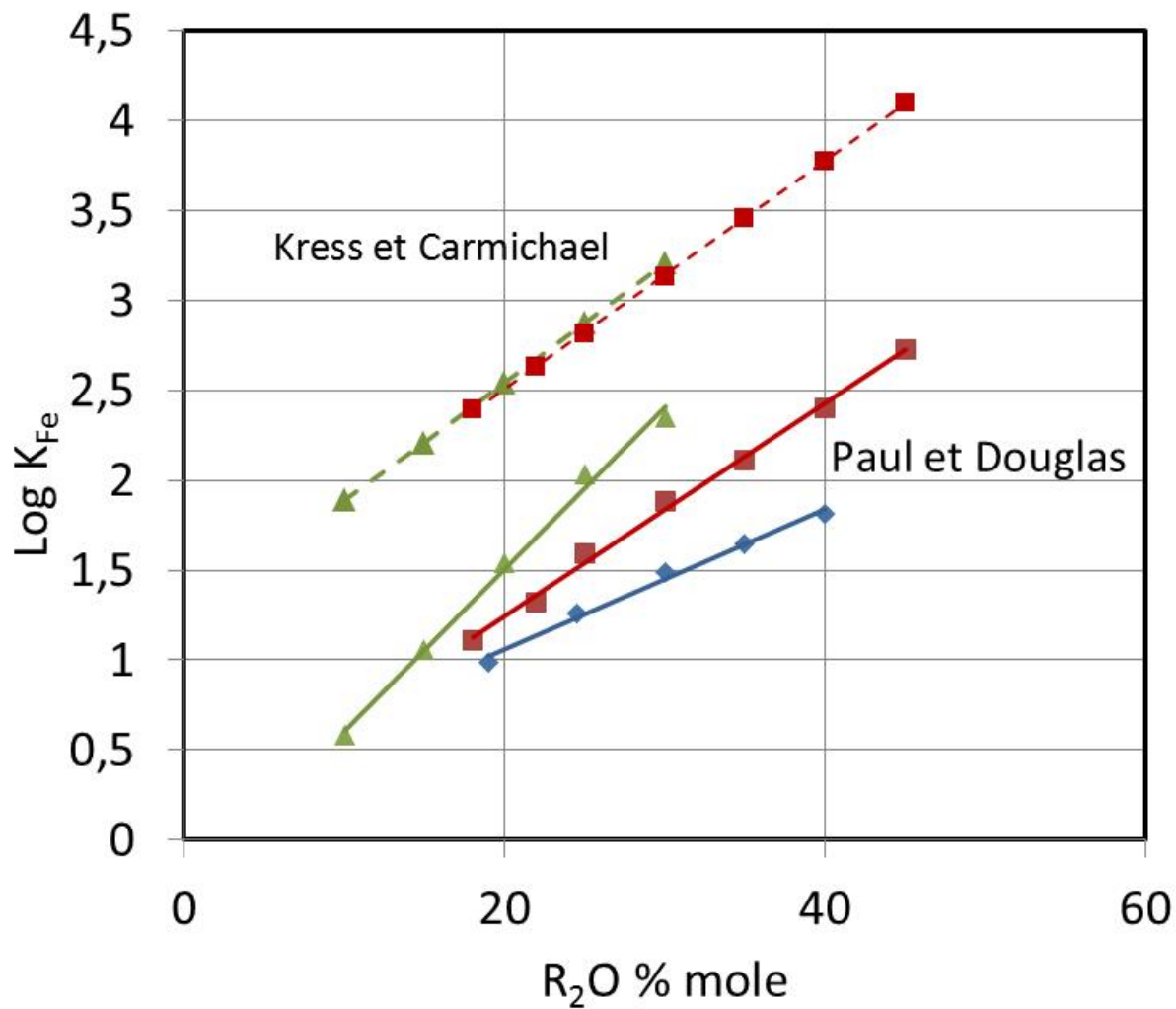




$$K_{\text{Fe}} = \frac{a(\text{FeO})^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a(\text{FeO}_{1,5})^2}$$



[O²⁻] est une manière d'exprimer la contribution du réseau à l'environnement des cations Fe II ou Fe III, qui a une influence sur la stabilisation de l'une ou l'autre espèce.



équilibre à 1400°C :
 $K_{Fe} = (Fe^{3+}/Fe^{2+})^2 \cdot P_{O_2}^{-1/2}$

- ◆ Li₂O SiO₂
- Na₂O SiO₂
- ▲ K₂O SiO₂

Paul et Douglas, Physics and Chemistry of Glasses Vol. 6 No. 6 December 1965
Kress et Carmichael, American Mineralogist. Volume 73. pages 1267-1274, 1988

La présence de Fe³⁺ est nettement favorisée par l'augmentation de la teneur en alcalins

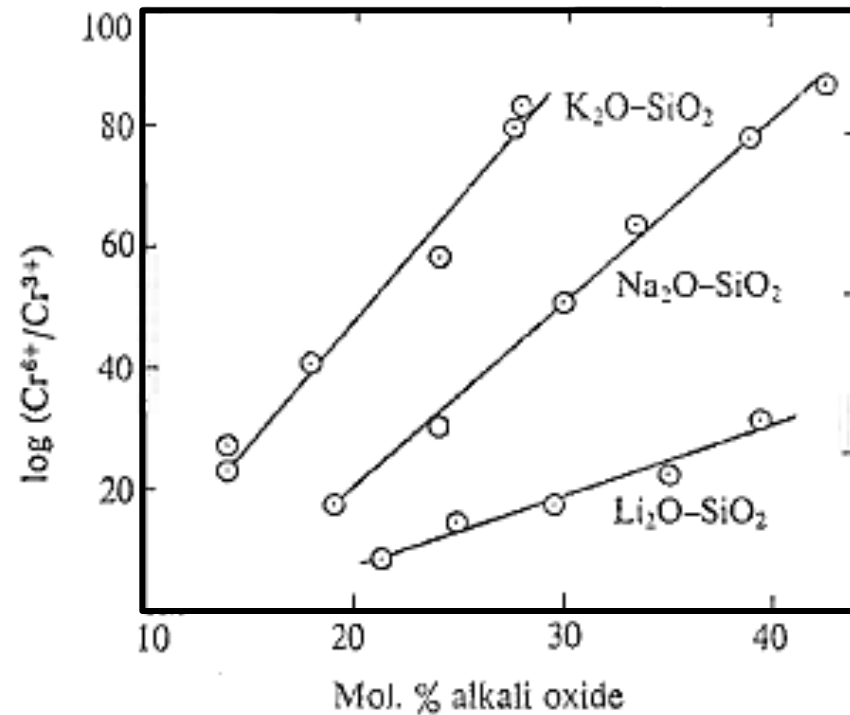
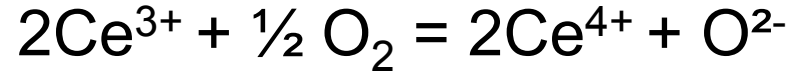
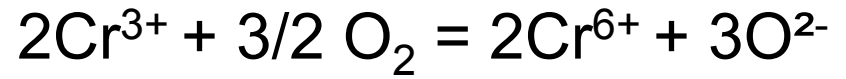
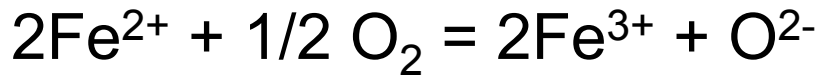


Figure 4. Equilibrium ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$) ratio in different alkali silicate glasses at 1400°C

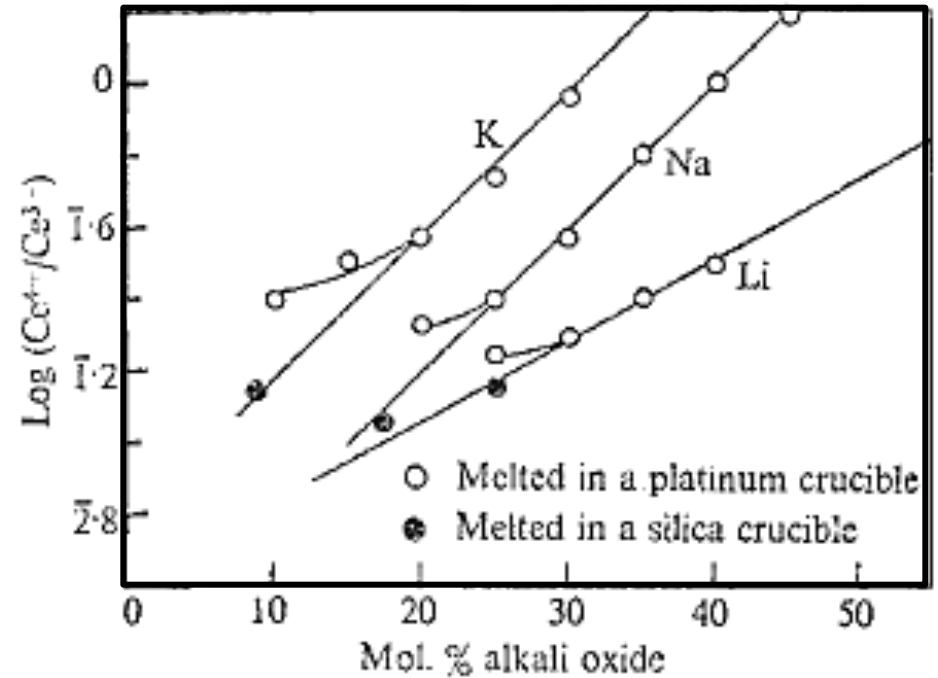
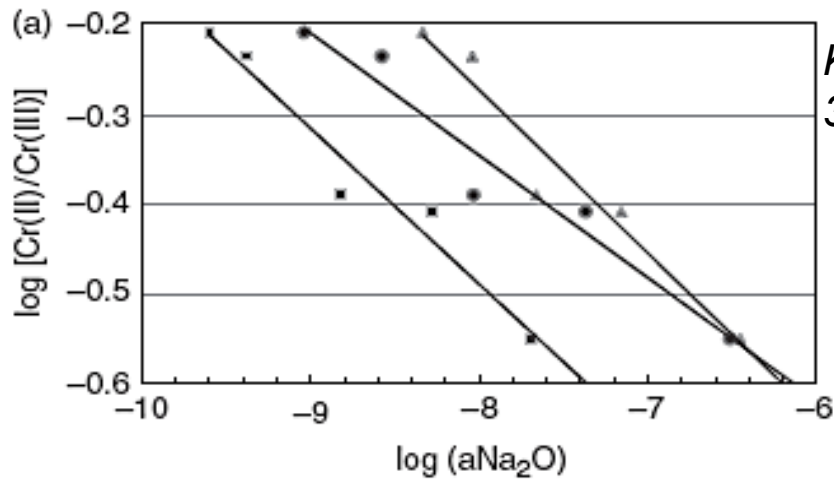


Figure 3. Variation of cerium equilibrium in different alkali silicates melted at 1400°C

Paul et Douglas, *Physics and Chemistry of Glasses* Vol. 6 No. 6 December 1965, 212

Nath et Douglas, *Physics and Chemistry of Glasses* Vol. 6 No. 6 December 1965 19



Khedim et al., J. Am. Ceram. Soc., 91 [11] 3571–3579 (2008)

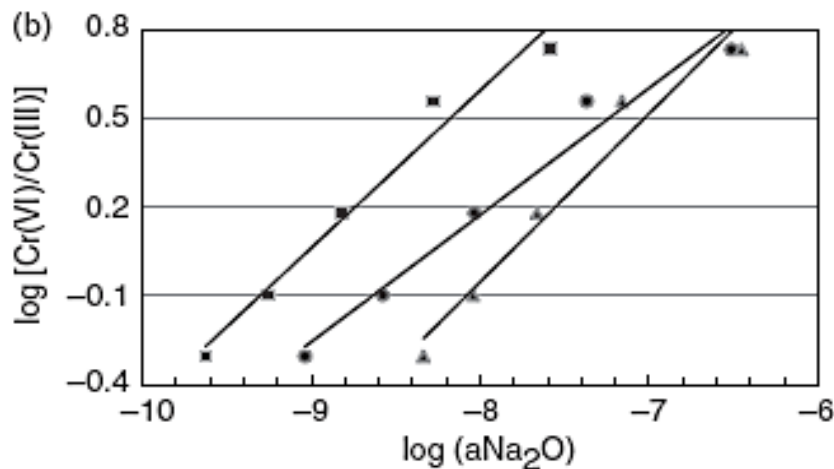
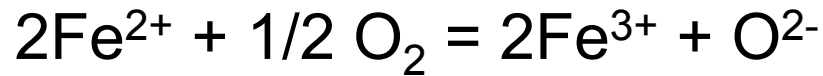


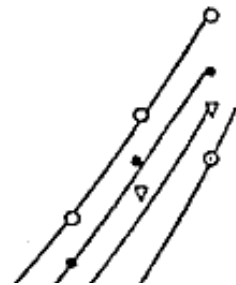
Fig. 11. (a) Plot of $\log(\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)})$ at 1250°C as a function of $\log(a\text{Na}_2\text{O})$ for three referred data: (●) Yamaguchi²⁹ $y = -0.135x - 1.432$ ($R^2 = 0.948$), (▲) Neudorf³⁰ $y = -0.172x - 1.872$ ($R^2 = 0.958$), (■) Tsukihashi³¹ $y = -0.18x - 1.721$ ($R^2 = 0.943$). (b) Plot of $\log[\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}]$ at 1250°C as a function of $\log(a\text{Na}_2\text{O})$ for three referred data: (●) Yamaguchi²⁹ $y = 0.428x + 3.6$ ($R^2 = 0.972$), (■) Neudorf³⁰ $y = 0.531x + 4.845$ ($R^2 = 0.972$), and (▲) Tsukihashi³¹ $y = 0.568x + 4.494$ ($R^2 = 0.957$).



$$K_{\text{Fe}} = (\gamma\text{Fe}^{3+} / \gamma\text{Fe}^{2+})^2 \left([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \right)^2 a(\text{O}^{2-}) \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$[\text{R}^{(m+n)+}] / [\text{R}^{m+}]$ et $a(\text{O}^{2-})$ augmentent quand la teneur en alcalin du verre augmente.

$[\text{Fe}^{2+}]^{-8}$

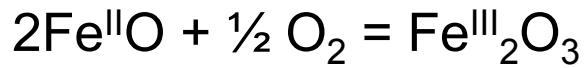


→ $(\gamma\text{R}^{(m+n)+} / \gamma\text{R}^{m+})$ doit diminuer fortement avec l'augmentation de la teneur en alcalin du verre : bizarre, car les teneurs en fer sont faibles et on aurait pu attendre une activité égale à la concentration...

L'activité chimique de Fe^{3+} diminue par rapport à celle de Fe^{2+} quand la teneur en alcalin augmente, donc celle de O^{2-} : Fe^{3+} est de mieux en mieux stabilisé au sein du réseau vitreux.

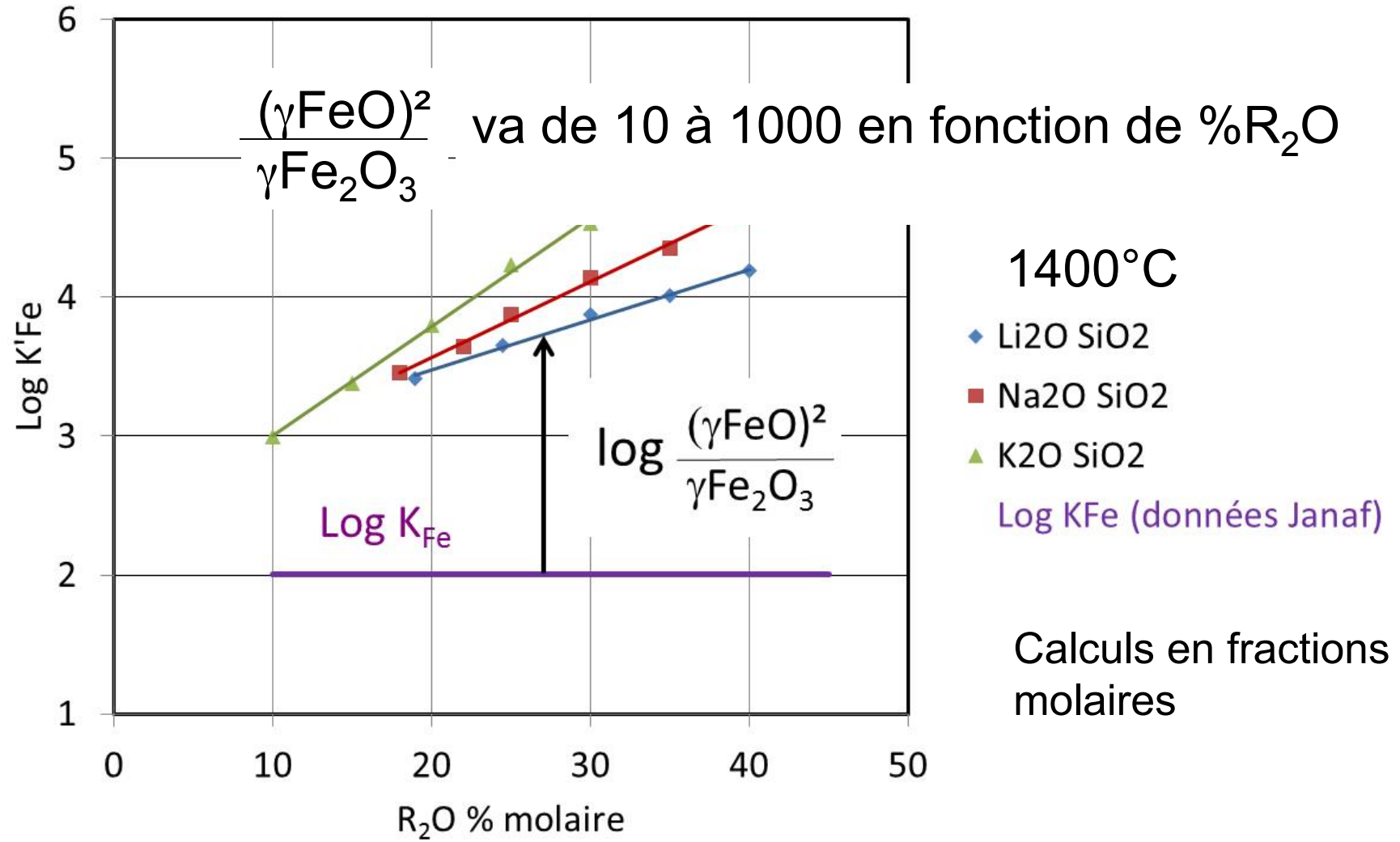
solubility measurement. (After Pearce)

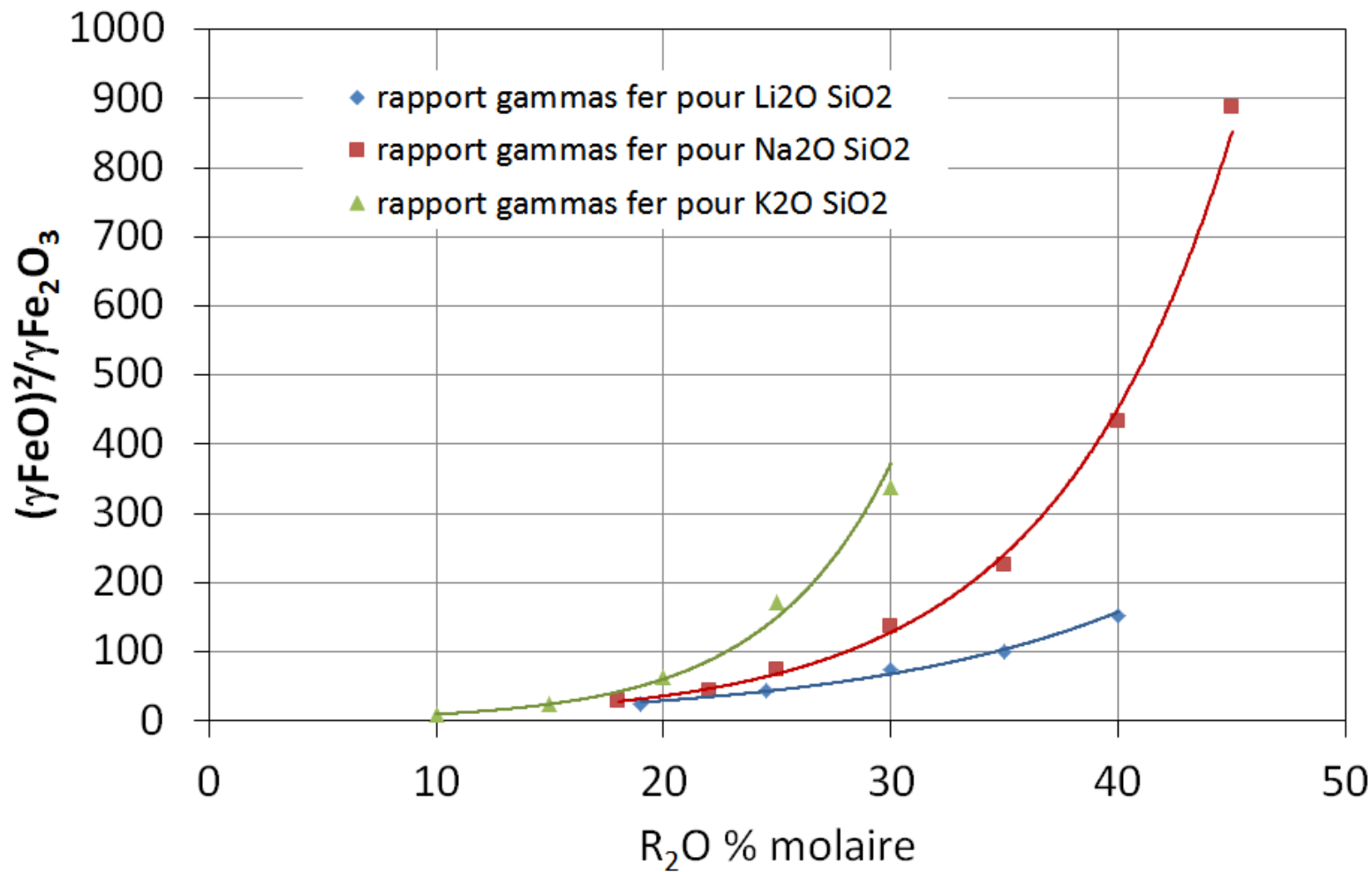
- $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, 1100°C ▽ $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, 900°C
- $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, 1000°C ○ $\text{A}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1200°C



$$K_{\text{Fe}} = \frac{a(\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3)}{a(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O})^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\text{Log} K'_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3]}{[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \text{Log} K_{\text{Fe}} + \text{Log} \frac{(\gamma\text{FeO})^2}{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}$$





Comment s'en sortir ???

Quelles sont les solubilités de Fe_2O_3 et FeO dans ces verres à $1400^\circ C$? Dans ces cas leurs activités ($\gamma \times$ concentration) sont égales à 1 ? Autres solutions ?

Pour l'instant je n'en ai pas et je compte sur
vous tous pour en trouver une !!

**Merci de votre
attention !**

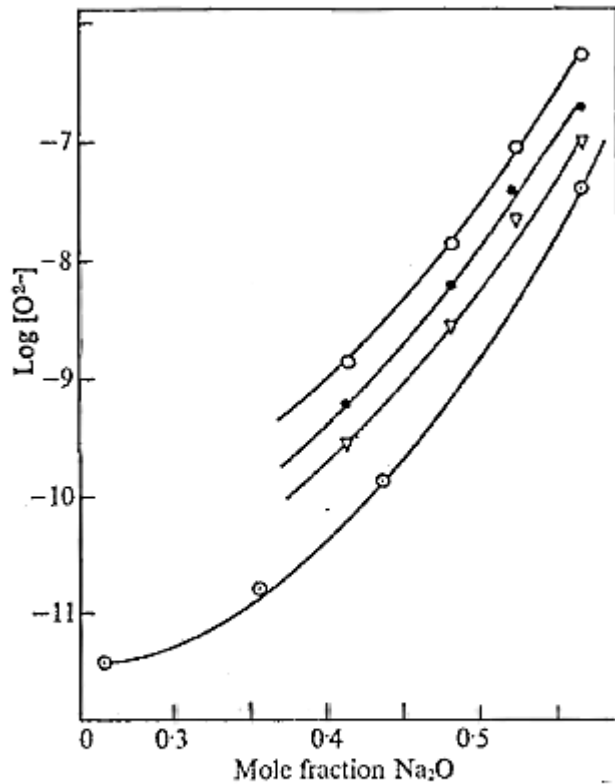


Figure 3. Oxygen ion activity in sodium silicate and sodium borate glasses from carbon dioxide solubility measurement. (After Pearce)

- $A_2O-B_2O_3$, 1100°C ▽ $A_2O-B_2O_3$, 900°C
- $A_2O-B_2O_3$, 1000°C ○ A_2O-SiO_2 , 1200°C

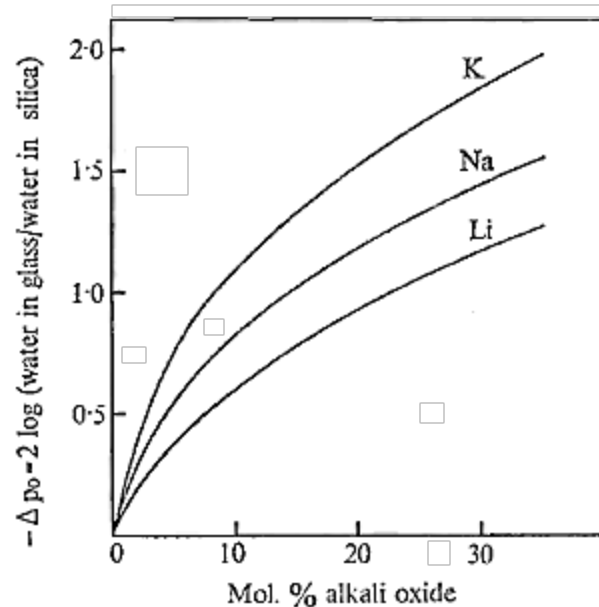


Figure 2. Oxygen ion activity in binary alkali silicate glasses at 1700°C from water solubility measurement. (After Franz & Scholze)

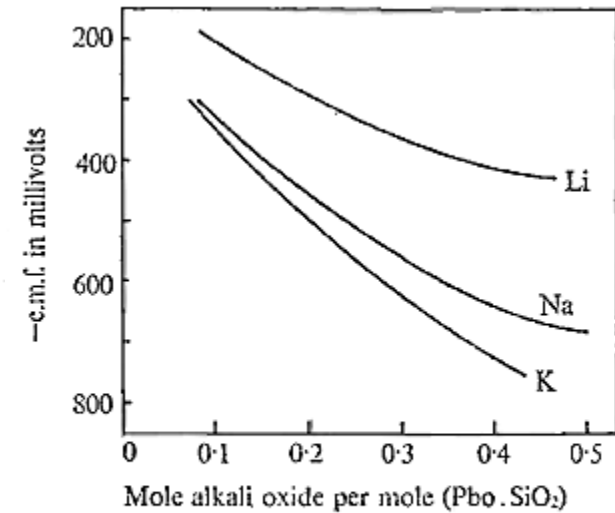


Figure 1. Electromotive force as a function of alkali oxide concentration in $PbO \cdot SiO_2$ glass at 900°C. (After Didtschenko & Rochow)



