

УДК 666.1.053.65:546.121

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ С ФТОРХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Дука Г.Г. - академик

(Академия Наук Республики Молдовы)

Шарагов В.А. -. доктор хабилитат, конференциар

(Бельцкий Государственный Университет им. Алеку Руссо, Республика Молдова)

Обсуждается методика анализа продуктов реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами. Термохимическая обработка промышленных стекол газообразными реагентами выполнялась в лабораторных и производственных условиях. Приводится состав налета выщелачивания, образующегося при термохимической обработке промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном. Сопоставляются преимущества и недостатки разных методов анализа налета выщелачивания. Обсуждается механизм реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами.

ВВЕДЕНИЕ

Стекло относится к одному из наиболее распространенных материалов. Отличительными качествами стекла являются его уникальные оптические характеристики. Главными недостатками большинства видов стекла являются низкая механическая прочность, плохая термостойкость, а в некоторых случаях и недостаточная химическая стойкость [1].

Разработаны различные методы повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий, которые условно можно разделить на два главных направления: модификация поверхностных слоев стекла и создание в них напряжений сжатия [2-4].

Наиболее простым и эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является выщелачивание газообразными реагентами. Водо- и кислотостойкость стекла под воздействием кислых газов возрастает на 1-2 порядка, при этом также повышается его механическая прочность на 15-20 %, термостойкость и микротвердость – на 10-15 % [5-8]. В качестве газообразных реагентов чаще всего применяются оксиды серы, фторхлорсодержащие соединения, хлористый водород, а также смеси газов [5]. В производственных условиях наибольший эффект в повышении эксплуатационных свойств стеклоизделий достигается при использовании для термохимической обработки газов класса фреонов [9, 10].

Известно, что в результате химического взаимодействия стекла с кислыми газами на его поверхности образуются продукты реакции в виде так называемого налета выщелачивания [5, 6]. Информация о составе продуктов реакции важна для установления компонентов стекла, экстрагируемых из его поверхностных слоев.

Анализ продуктов реакции стекла с кислыми газами связан с определенными трудностями. Во-первых, в лабораторных условиях на поверхности стекла образуется налет выщелачивания незначительной толщины (обычно доли мкм). В некоторых случаях при интенсивном выщелачивании стекла газообразными реагентами толщина налета может достигать до 1 мкм [5].

Во-вторых, для однозначной идентификации продуктов выщелачивания стекла кислыми газами для анализа необходимо использовать навеску налета, который собирается с образца площадью не менее 3-5 дм². Для некоторых видов стекла термохимическая обработка образцов выщелачивания площадью не представляется возможной. Кроме того, для анализа следует применять сложную и дорогую аппаратуру.

Цель проведенных экспериментов заключалась в выяснении возможностей применения рентгенофазового анализа для определения минералогического состава продуктов реакции промышленных стекол с газами класса фреонов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследований являлись промышленные стеклоизделия разного назначения. Эксперименты проводились на

образцах листового стекла, стеклянной тары (бутылках, банках и флаконах), изделиях из светотехнического, сортового и химико-лабораторного стекла. Химический состав стекол представлен в таблице.

Химический состав промышленных стекол

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Другие
Листовое	72,65	1,55	0,11	7,60	3,71	13,62	0,35	0,31	-
Сортовое прозрачное бесцветное	71,95	4,22	0,04	6,52	0,20	17,15	0,10	0,12	-
Сортовое медовое	71,27	1,52	0,05	9,44	0,21	17,01	0,25	0,33	-
Тарное обесцвеченное ССЗ	71,79	2,71	0,07	6,70	4,72	13,38	0,29	0,52	-
Тарное обесцвеченное КСЗ	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43	-
Тарное обесцвеченное ЯСЗ	72,77	2,53	0,09	6,32	3,65	14,24	0,17	0,41	-
Бутылочное темно-зеленое ФСЗ	69,68	4,83	0,69	9,68	0,35	14,37	0,21	0,34	-
Свето-техническое розалиновое	71,48	2,74	0,04	7,32	0,22	17,10	0,36	0,31	0,02 Se, 0,14 Sb
Свето-техническое молочное	65,03	7,03	0,04	3,84	0,11	19,53	0,16	0,10	4,88 F ⁻
Химико-лабораторное	80,12	2,30	0,08	0,73	-	3,96	-	-	13,42 B ₂ O ₃

Примечание. Образцы отбирались: листового стекла - на Львовском мехстеклозаводе (Украина); сортовых и светотехнических стеклоизделий - на АО „Фламинго-96” (Республика Молдова); стеклотары – на стекольных заводах: Спировском (в таблице ССЗ) и Яконовском (ЯСЗ) (Россия); Кишиневском (КСЗ) и Флорештском (ФСЗ) (Республика Молдова); химико-лабораторных стеклоизделий – получены из Чехии.

Для термохимической обработки стекла применялись технические дифтордихлорметан и дифторхлорметан. Объясняется это тем, что при обычных условиях эти газы представляют собой безвредные и химически инертные соединения [11]. Термохимическая обработка стекла фторхлорсодержащими газами проводилась в лабораторных и заводских условиях. В лабораторных экспериментах образцы стекла нарезались

из стеклоизделий, протирались спиртом и помещались в электрическую трубчатую печь при комнатной температуре.

Скорость нагревания образцов стекла не превышала 5...10°С/мин. При достижении заданной температуры в печь подавался газообразный реагент из баллона. Расход газового реагента контролировался и регулировался ротаметром типа РС-3А. Максимальная относительная погрешность измерения объема газа не превышала ± 3%.

После окончания обработки образцы охлаждались в отключенной печи до комнатной температуры. Абсолютная погрешность регулирования температуры не превышала $\pm 10^\circ\text{C}$.

Лабораторные режимы термохимической обработки стекла: температура – изменялась от 300 до 600 $^\circ\text{C}$, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 30 мин. В результате термохимической обработки дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном на поверхности образцов отмечалось образование налета выщелачивания разной интенсивности.

В заводских условиях термохимической обработке подвергались листовое стекло и стеклянная тара. Листовое стекло обрабатывалось дифтордихлорметаном в процессе его производства на системе вертикального безлодочного вытягивания. Лента стекла обдувалась газообразным реагентом на стадии ее формования при температуре от 600 до 950 $^\circ\text{C}$. На поверхности ленты стекла отмечалось образование налета выщелачивания. После

термохимической обработки лента стекла поступала на отжиг, а затем на резку. Стеклотара (банки, бутылки и флаконы) вырабатывалась на стеклоформирующих машинах секционного, роторного и карусельного типов. Термохимическая обработка стеклотары фторхлорсодержащими газами выполнялась на разных стадиях производства: во время чистового выдувания изделий, на охлаждающих столиках стеклоформирующих машин и во время отжига. Температура обработки составляла от 500 до 700 $^\circ\text{C}$. В целом интенсивность выщелачивания стекла фторхлорсодержащими газами как в лабораторных, так и производственных условиях зависит, главным образом, от температуры стекла, продолжительности обработки и расхода реагента на обработку.

Минералогический состав продуктов реакции стекла с газообразными реагентами определялся на дифрактометре ДРОН-3,0 при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Для анализа применялись пластинки листового стекла, подвергнутые термохимической обработке фторхлорсодержащими газами, а также



актограммы налета, образовавшегося при обработке промышленных стекол дифтордихлорметаном: 1 – листовое стекло, 2, 3, 4, 5 – тарные стекла Кишиневского, Яконовского, Спировского и Флорештского стекольных заводов соответственно (налет счищен с поверхности образцов).

порошки продуктов реакции, счищенные с образцов промышленных стекол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В лабораторных экспериментах после термохимической обработки пластинок листового стекла дифторди-хлорметаном и дифторхлорметаном на их поверхности визуально отмечалось появление налета слабой интенсивности при температуре термохимической обработки 300 °С. С повышением температуры термохимической обработки интенсивность налета возрастает.

На первой стадии анализа дифрактограммы снимались для **образцов стекла с налетом**.

На дифрактограммах выявлены две наиболее интенсивные линии $d = 2,81$ и $1,990 \text{ \AA}$, отвечающие соединению NaCl. Другие рефлексы из-за их слабой интенсивности однозначно расшифровать не удалось. Поэтому в дальнейшем в анализах применялся только **порошок налета**, снятый с поверхности обработанного стекла.

На рисунке представлены дифрактограммы продуктов реакции, счищенных с образцов промышленных стекол. Режим обработки листового стекла дифторди-хлорметаном: температура - 600 °С, продолжительность обработки - 15 мин, объем реагента – 15 л.

Дифрактограмма 1 иллюстрирует, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют хлориду натрия ($d = 3,25; 2,81; 1,990; 1,695; 1,626; 1,409 \text{ \AA}$), а значительно более слабые линии – хлориду калия ($d = 3,11; 2,20; 1,406 \text{ \AA}$). На основе полученных данных следует сделать вывод, что обработка листового стекла дифтордихлорметаном приводит к выщелачиванию его поверхностного слоя, так как из него экстрагируются только щелочные катионы.

Идентичные результаты получены при анализе продуктов реакции тарных стекол с дифтордихлорметаном (см. на рисунке дифрактограммы 2–5). Стеклотара обрабатывались дифтордихлорметаном на

технологических линиях сразу после окончания процесса ее формования. Термохимической обработке подвергались бутылки и банки из прозрачного обесцвеченного стекла на Кишиневском стекольном заводе (2), бутылки и флаконы из прозрачного обесцвеченного стекла на Яконовском стекольном заводе (3), бутылки, флаконы и банки из прозрачного обесцвеченного стекла на Спиловском стекольном заводе (4) и бутылки из темно-зеленого стекла на Флорештском стекольном заводе (5).

При термохимической обработке дифтордихлорметаном химико-лабораторного стекла, сортовых стекол (прозрачного бесцветного и медового) и светотехнических стекол (розоватого и молочного) также образуются продукты реакции, содержащие только хлориды натрия и калия.

Следовательно, несмотря на значительное различие между составами промышленных стекол, а также и на разные режимы термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции стекла с дифтордихлорметаном образуются одни и те же продукты.

В последующих экспериментах те же промышленные стекла термохимически обрабатывались дифторхлорметаном. Анализ налета также показал наличие в нем хлоридов натрия и калия.

Практика применения рентгенофазового анализа для идентификации продуктов реакции стекла с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном выявила достоинства и недостатки этого метода. Рефлексы на дифрактограммах, снятых для образцов стекла с налетом имеют слабую интенсивность, а некоторые полосы вообще отсутствуют, вследствие чего нельзя однозначно идентифицировать продукты реакции. Кроме того, дифрактограммы получаются при использовании только **пластинок** стекла с налетом.

На дифрактограммах четкие и интенсивные полосы проявляются при анализе порошка налета, снятого с образца площадью не менее 3-5 дм². Получение

такой навески налета проблематично в случаях, когда стекло слабо реагирует с газами или когда для обработки используются образцы небольших размеров и сложной формы (шарики, штабики, ампулы, трубки и т.п.). Рентгенофазовый анализ хорошо зарекомендовал себя в тех случаях, когда в состав налета входят одно-два соединения. При идентификации продуктов реакции сложного состава часто происходит накладка рефлексов, относящихся к разным веществам. Это усложняет анализ, а в некоторых случаях его выполнение становится невозможным.

Главным достоинством рентгенофазового анализа является сохранение естественного состояния налета выщелачивания. Существенным недостатком этого метода является отсутствие данных о наличии аморфных соединений в составе налета. Следовательно, рентгенофазовый анализ должен дополняться другими методами анализа.

В наших исследованиях продукты реакции стекла с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном дополнительно анализировались путем проведения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа.

Химический состав налета выщелачивания и характер его распределения на поверхности стекла исследовался на электронном микроскопе ЭММА-2 с приставкой MAP для микрорентгеноспектрального анализа. В налете анализировалось наличие следующих элементов: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, F и Cl (определения Na не проводились). Из указанных элементов были обнаружены только калий и хлор. Высокая чувствительность данного метода анализа позволяет проверить присутствие в налете тех химических элементов, которые находятся в составе стекла и газового реагента. Серьезным недостатком микрорентгеноспектрального анализа является сложность установления минералогического состава соединений, образованных на поверхности стекла при

воздействии на него кислых газов, и к тому же для проведения эксперимента требуется много времени.

Данные по пламенной фотометрии и химическому микроанализу свидетельствуют о том, что в растворе продуктов реакции промышленных стекол с газами класса фреонов содержатся ионы Na^+ , K^+ и Cl^- , а это согласуется с другими методами анализов. Соединения фтора в налете не выявлены.

Для проверки возможного улетучивания продуктов реакции при высокой температуре снимались дериватограммы порошка налета, полученного обработкой листового стекла дифтордихлорметаном при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$, и порошка NaCl квалификации "химически чистый" в качестве эталона. Термический анализ выполнялся на дериватографе ОД-102. Полученные результаты позволяют утверждать, что оба вещества практически одинаковы по составу. Из дериватограмм также следует вывод о малой летучести налета, т. е. при указанных режимах термохимической обработки стекла дифтордихлорметаном практически весь налет остается на поверхности образцов.

Таким образом, результаты анализа продуктов реакции промышленных стекол с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном свидетельствуют о протекании процесса выщелачивания, аналогичного реакции стекла с кислыми газами [5, 9].

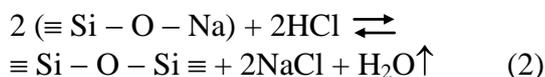
Механизм выщелачивания поверхностных слоев стекла кислыми газами характеризуется многообразием физико-химических явлений [9].

Химическое взаимодействие промышленных стекол с галогено-производными углеводородов упрощенно можно представить следующим образом. Вначале при воздействии на нагретое стекло фторхлорпроизводных углеводородов, например, дифтордихлорметана, происходит их гидролиз согласно реакции:

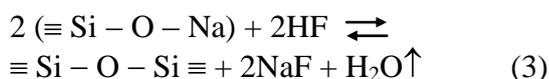


Образующиеся при распаде хлорид и фторид водорода взаимодействуют со стеклом как кислые газы.

Реакцию хлорида водорода со стеклом можно представить таким образом:



Взаимодействие фторида водорода со стеклом, по-видимому, может протекать по двум реакциям:



Наши эксперименты позволяют утверждать, что реакция промышленных стекол с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном в соответствии с уравнением (3) отсутствует. Термодинамические расчеты показывают возможность взаимодействия кремнекислородного каркаса стекла с фторидом водорода. Для проверки образования SiF_4 необходимо выполнить анализ газовой среды при выщелачивании промышленных стекол продуктами распада дифтордихлорметана и дифторхлорметана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа термохимическая обработка промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном сопровождается образованием продуктов реакции, содержащих хлориды натрия и калия. Для термохимической обработки применялись образцы листового стекла, стеклянной тары (бутылки, банки и флаконы), изделия из светотехнического, сортового и химико-лабораторного стекла. Несмотря на значительное различие между составами промышленных стекол и режимами термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции стекла с

фторхлорсодержащими реагентами образуются одни и те же продукты.

Достоверность результатов рентгенофазового анализа подтверждена путем проведения рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического микроанализа.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами должен дополняться другими методами анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. SCHOLZE, H. Glass: Nature, Structure, and Properties. New-York, Berlin: Springer-Verlag, 1991. 356 p.
2. БУТАЕВ, А. М. Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
3. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, С. И. Механические свойства стекла. Обзорная информация. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
4. КАЗАКОВ, В. Д. Повышение эксплуатационной надежности стеклянной тары. Обзор. Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1980. 49 с.
5. ШАРАГОВ, В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
6. БЕЗБОРОДОВ, М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск, Наука и техника, 1972. 304 с.
7. GEOTTI-BIANCHINI, F.; VERITA, M.; HREGLICH, S. a. a. Surface Chemistry of Commercial Glass Containers. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 1995, V. 68 C1, P. 243-250.
8. GULOYAN, Yu. A. Surface phenomena in glass technology (A review). *Glass and Ceramics.* 2006. V. 63, №5-6. P. 146-153.
9. ŞARAGOV, V. Autoreferat tezei de doctor habilitat în științe chimice. Aspecte fizico-chimice de interacțiune a sticlelor anorganice cu gaze chimic active și câmpuri electromagnetice. Chișinău: Universitatea de Stat din Chișinău, 2007. 38 p.
10. SHARAGOV, V. Properties of glass containers after thermochemical treatment by gases. Proc. of the 9-th Conference on Science

and Engineering of Oxide Materials.
CONSILOX. Sighișoara (România). 2004. P.
103–110

11. ТОМАНОВСКАЯ, В. Ф.;
КОЛОТОВА, Т. Е. Фреоны. Свойства и

применение. Справочник. Ленинград:
Химия. Ленинградское отделение, 1970.
182 с.

CZU 666.1.053.65:546.121

X-RAY PHASE ANALYSIS OF REACTION PRODUCTS OF INDUSTRIAL GLASSES WITH FLUORINE- AND CHLORINE-CONTAINING REAGENTS

Duca G.G. – academician

(Academy of Sciences of Moldova)

Sharagov V.A. – doctor habilitat

(Alec Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The technique of analysing reaction products of industrial glasses with fluorine- and chlorine-containing gases is discussed. Thermochemical treatment of industrial glasses with gaseous reagents was held in laboratory and industrial conditions. The composition of the dealkalization bloom, formed during the thermochemical treatment of industrial glasses with difluorodichloromethane and difluorochloromethane is presented. The advantages and disadvantages of different methods of analysis of bloom dealkalization are compared. A mechanism of reaction of industrial glasses with fluorine- and chlorine-containing reagents is offered.

Prezentat la redacție la 11.05.2011