

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

Василий Андреевич ШАРАГОВ,

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, конференциар,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць,*

Ион Анатольевич БУРКОВСКИЙ,

*лектор, докторант,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць,*

Abstract: *There has been developed a technique for determining the intensity of the dealcalization of inorganic glasses by acid gases. The essence of the technique consists in calculating the extraction rate of alkali metal cations from the surface layers of inorganic glasses. For this purpose, it is necessary to determine the concentration of alkali metal cations in the solution, after washing with distilled water the products obtained as a result of the reaction of glass with acid gases. The advantages and disadvantages of this technique are analyzed.*

Ключевые слова: *неорганическое стекло, оксид, выщелачивание, кислый газ, температура, интенсивность, скорость экстракции Me^+ .*

1. Введение

Неорганические стекла обладают уникальными оптическими свойствами. Однако применение стеклоизделий существенно ограничивается из-за их низкой механической прочности на растяжение и изгиб, плохой термостойкости, а в некоторых случаях и недостаточной химической устойчивости [1].

Для устранения отмеченных недостатков применяются различные методы повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий: закалка в разных средах, ионный обмен и его разновидности, нанесение разного рода покрытий, термомагнитная обработка и многие другие. По принципу изменения состава и структуры стекла методы повышения его эксплуатационных свойств следует разделить на два главных направления: модификация поверхностных слоев стекла и создание в нем напряжений сжатия [1-3].

Наиболее доступным и эффективным методом повышения химической устойчивости поверхности стекла является выщелачивание кислыми газами. Водо- и кислотоустойчивость 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 % [4-7]. В качестве газообразных реагентов чаще всего применяются оксиды серы, хлористый водород, фторхлорсодержащие соединения, а также смеси газов [4-6]. В производственных условиях наибольший эффект в повышении эксплуатационных свойств стеклоизделий достигается при использовании для термохимической обработки газов класса фреонов [4, 8].

Цель настоящих исследований заключалась в разработке методики определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами.

2. Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались неорганические стекла и газообразные реагенты.

Эксперименты проводились с промышленными стеклоизделиями разного назначения: листовым стеклом, стеклянной тарой (бутылками, банками, флаконами), изделиями из светотехнического, сортового, медицинского, изоляторного, химико-лабораторного стекла и др. Кроме того, особый интерес вызывает исследование модельных синтезированных стекол (двух- и трехкомпонентных). Нами синтезированы силикатные, боросиликатные и бессиликатные стекла разных систем.

Химический состав некоторых промышленных стекол представлен в табл. 1.

Данные табл. 1. показывают, что составы промышленных стекол между собой сильно различаются. Так, например, массовые доли основных компонентов стекла (в %) изменялись следующим образом: SiO_2 – от 65 до 80; Al_2O_3 – от 1,5 до 7,0; Fe_2O_3 – от 0,04 до 0,7; CaO – от 0,7 до 9,7; MgO – от 0,1 до 4,7; Na_2O – от 4,0 до 19,5; K_2O – от 0,1 до 0,4 (в хрустальных и некоторых сортовых стеклах содержание K_2O достигает 5 % и более). Некоторые промышленные стекла (сортовые, хрустальные, химико-лабораторные, изоляторные и др.) содержали значительное количество других компонентов: V_2O_5 , F^- , BaO , PbO , SrO и т. д.

Принципиально важным для процесса выщелачивания неорганических стекол кислыми газами является содержание щелочных оксидов. В большинстве промышленных стекол основным щелочным оксидом является Na_2O (обычно от 12 до 18 %), в то время как K_2O вводится в стекла в виде примеси. Для определения влияния отдельного компонента на интенсивность выщелачивания неорганических стекол кислыми газами в модельных двух- и трехкомпонентных синтезированных стеклах содержание оксидов натрия и калия варьировалось от 0 до 30 % и более.

Для термохимической обработки промышленных и синтезированных стекол применялись разные кислые газы: SO_2 , CO_2 , HCl , HF , HBr , NO_2 и др. В некоторых случаях в качестве источников фтористого и хлористого водорода применялись технические CF_2Cl_2 , CHF_2Cl и другие фторхлорпроизводные углеводородов.

Таблица 1

Химический состав промышленных стекол

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
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 бесцветное ССЗ	71,79	2,71	0,07	6,70	4,72	13,38	0,29	0,52
Тарное бесцветное КСЗ	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43
Тарное бесцветное 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
Свето-техническое молочное	65,03	7,03	0,04	3,84	0,11	19,53	0,16	0,10
Химико-лабораторное	80,12	2,30	0,08	0,73	-	3,96	-	-

Примечания. 1. Следующие стекла дополнительно содержали (массовая доля, %): свето-техническое розалиновое - 0,02 Se, 0,14 Sb; светотехническое молочное - 4,88 F; химико-лабораторное - 13,42 В₂О₃. 2. Образцы отбирались: листового стекла - на Львовском мехстеклозаводе (Украина); сортовых и светотехнических стеклоизделий - на АО „Фламинго-96” (Республика Молдова); стеклотары – на стекольных заводах: Спировском (в табл.1 - ССЗ) и Яконовском (ЯСЗ) (Россия); Кишиневском (КСЗ) и Флорештском (ФСЗ) (Республика Молдова); химико-лабораторных стеклоизделий – получены из Чехии.

В производственных экспериментах для термохимической обработки стекла применялись не только газообразные реагенты, но и растворы HF, HCl, HBr, HI, HNO₃ и NH₄OH, а также сера, аммонийные соли и другие твердые вещества.

3. Методика определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами

Известно, что в результате химической реакции щелочных компонентов стекла с кислыми газами на его поверхности образуются продукты реакции в

виде так называемого налета выщелачивания [4-8]. Следовательно, наличие на поверхности стекла, обработанного кислыми газами, налета является свидетельством протекания химической реакции. Информация о составе продуктов реакции важна для установления компонентов стекла, экстрагируемых из его поверхностных слоев. Между концентрацией щелочных компонентов, которые экстрагируются из поверхностных слоев стекла, их составом и структурой и физико-химическими свойствами стеклоизделий установлена тесная связь [4]. Чем интенсивнее выщелачивается стекло, тем больший эффект достигается в повышении его эксплуатационных свойств.

Во всех ранее проведенных работах интенсивность выщелачивания неорганических стекол кислыми газами характеризовалось массой продуктов реакции, образовавшихся на поверхности обработанных образцов [5, 9-11 и др.]. Это имеет существенные недостатки. Во-первых, невозможно сопоставлять реакционную способность различных кислых газов даже по отношению к стеклу одного и того же состава, так как продукты взаимодействия имеют различные химические и минералогические составы. Во-вторых, нельзя сравнивать данные, полученные при различной продолжительности обработки стекла газами.

В наших экспериментах, проведенных как в лабораторных, так и производственных условиях, термохимическая обработка **всех видов промышленных стекол** кислыми газами (SO_2 , HCl , HBr , SO_3 и др.) сопровождается образованием на их поверхности продуктов реакции, которые **всегда** содержат катионы щелочных металлов. Аналогичного характера данные получены при термохимической обработке синтезированных стекол кислыми газами.

Анализ литературных данных также показал, что при обработке неорганических стекол (содержащих щелочные оксиды) кислыми газами всегда образуется налет, в состав которого входит Me^+ (Na^+ , K^+ и др.). Из этого следует важный вывод – кинетику взаимодействия стекла с газами целесообразно характеризовать скоростью экстракции из стекла Me^+ .

Применение скорости экстракции Me^+ в качестве критерия реакции стекла с кислыми газами позволяет оценить способность его к выщелачиванию, независимо от состава образовавшихся продуктов, причем при различной продолжительности обработки. Кроме того, определяя скорость экстракции Me^+ , можно сопоставить степень выщелачиваемости стекла при воздействии на него различных по природе реагентов: кислых газов, воды, растворов кислот и т. п. Немаловажным преимуществом оценки реакции стекла с кислыми газами при помощи скорости выщелачивания Me^+ , по сравнению с известной методикой, являются ее простота, экспрессность и более высокая точность.

Для расчета скорости экстракции Me^+ из стекла кислыми газами воспользуемся следующим выражением:

$$v_{\text{Me}^+} = C_{\text{Me}^+} \cdot V \cdot S^{-1} \cdot \tau^{-1},$$

где v_{Me^+} - скорость экстракции Me^+ из стекла, мкмоль Me^+ /(дм² поверхности стекла·мин);

C_{Me^+} - концентрация Me^+ в растворе, полученном после смывания налета дистиллированной водой, мкмоль Me^+ /л;

V – объем раствора, л;

S – площадь поверхности образца, $дм^2$;

τ – продолжительность обработки, мин.

В качестве примера применения скорости экстракции Na^+ из стекла кислыми газами в табл. 2 представлены результаты о влиянии температуры на реакционную способность разных газообразных реагентов по отношению к листовому стеклу.

Таблица 2

Влияние температуры на интенсивность выщелачивания листового стекла газообразными реагентами

Температура, °C	Скорость выщелачивания, мкмоль Na^+ /($дм^2$ ·мин)					
	CO_2	SO_2	HCl	CF_2Cl_2	$SO_2 + CF_2Cl_2$	без реагентов
20	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
100	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
200	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09
300	0,09	0,22	0,27	0,17	0,26	0,09
400	0,10	0,91	1,02	0,60	1,05	0,11
500	0,14	1,52	1,97	1,43	2,83	0,13
600	0,21	2,13	3,42	3,47	1,19	0,20

Табличные данные показывают, что выщелачивание листового стекла газообразными реагентами отмечается при температуре 300 °C. При повышении температуры до 600 °C скорость выщелачивания Na^+ из стекла резко возрастает. Наиболее интенсивно листовое стекло выщелачивает смесь диоксида серы с дифтордихлорметаном при их объемном соотношении 1:1. В то же время, диоксид углерода вообще не выщелачивает стекло.

Интересные данные получены при повторной термической обработке листового стекла в отсутствии газообразных реагентов. Из табл. 2 видно, что в температурном диапазоне 400-600 °C отмечается экстракция из стекла Na^+ . Полученные данные согласуются с литературными данными [12] о том, что дополнительная термическая обработка изменяет состояние поверхности стекла и его свойства, вследствие температурной диффузии Na^+ .

Таким образом, определяя скорость экстракции Me^+ из стекла, можно установить интенсивность выщелачивания неорганических стекол разными кислыми газами.

На определение интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами, как традиционное, так и при помощи скорости экстракции Me^+ из стекла оказывают влияние четыре обстоятельства, которые не учитывались другими исследователями. Во-первых, если продукты реакции имеют температуру плавления ниже температуры взаимодействия стекла с газами, то

они интенсивно испаряются с поверхности образца, в результате чего получаются заниженные значения скорости выщелачивания Me^+ . Следовательно, в данные по определению скорости выщелачивания из стекла Me^+ следует вводить поправку на улетучивание продуктов реакции.

Во-вторых, возможно частичное или полное образование газообразных продуктов реакции. Естественно, в этом случае нельзя определить скорость выщелачивания Me^+ .

В-третьих, выщелачивание стекла кислыми газами сопровождается образованием налета, который чаще всего полностью растворяется в воде. В наших экспериментах, а также в некоторых работах [11] отмечалось "пригорание" налета к поверхности стекла после термохимической обработки кислыми газами. В этом случае продукты реакции смываются водой частично.

В-четвертых, в налете возможно присутствие продуктов реакции, плохо растворяющихся в воде, например, фторидов щелочных металлов. Отсюда следует вывод о необходимости проверки полноты смывания налета водой с поверхности термохимически обработанного стекла.

4. Выводы

1. Предложено определять интенсивность выщелачивания неорганических стекол кислыми газами при помощи скорости экстракции Me^+ из стекла.

2. Сопоставлена интенсивность выщелачивания листового стекла разными газообразными реагентами в диапазоне температур от комнатной до 600 °С.

3. Выявлена температурная диффузия Na^+ в промышленных стеклах в диапазоне температур от 400 до 600 °С.

4. Установлены достоинства и недостатки нашей методики определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами.

Использованная литература:

1. Бутаев, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. Сильвестрович, С. И. *Механические свойства стекла. Обзорная информация*. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
3. Scholze, H. *Glass: Nature, Structure, and Properties*. New-Iork, Berlin: Springer-Verlag, 1991. 356 p.
4. Шарагов, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
5. Безбородов, М. А. *Химическая устойчивость силикатных стекол*. Минск.: Наука и техника, 1972. 304 с.
6. Hense, C. R., Mecha, J., Schaeffer, H. A. *Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases*. *Glasstech. Ber.* 1990. V. 63, № 5. P. 127-134.
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. 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.
9. Franken, J. J., Rutten, G. A. F. M., Ruks, J. A. Preparation of glass capillary columns coated with polar phase for high-temperature gas chromatography. *J. Chromatogr.* 1976. V. 126. P. 117-132.
10. Douglas, R. W., Isard, J. O. *The Action of Water and of Sulphur Dioxide on Glass Surfaces*. *J. Soc. Glass Technol.* 1949. V. 33, № 154. P.289-335.
11. Gaar, H. *Untersuchung uber den Alkalientzug an Kristall - und Bleikristallglas durch Bildung von "Huttenrauch" und die dadurch bewirkten Oberflächenveränderungen*. *Glastechn. Ber.* 1974. J. 47, № 4. S. 63-69.
12. Gorokhovskiy, A. V., Escalante-Garcia, J. I. *Ion mobility in the surface layers of soda-lime-silicate glass with different thermal history*. International Congress on Glass. Extended Abstracts. 2001. Vol. 2- P. 14-15.