

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

Шарагов В.А., Курикеру Г.И.

Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, г. Бельцы, Республика Молдова

e-mail: sharagov@mail.ru

Для повышения физико-химических свойств силикатных стекол применяют различные методы: закалка в разных средах, ионный обмен и его разновидности, нанесение разного рода защитных покрытий, термомагнитная обработка и др [1]. Наиболее доступным и эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является выщелачивание кислыми газами. Водо- и кислотостойкость поверхности промышленных стекол под воздействием кислых газов возрастает в несколько раз, при этом также повышается его механическая прочность на 15-20 %, термостойкость и микротвердость – на

10-15 % [2]. Главным недостатком метода термохимической обработки газообразными реагентами является небольшая толщина выщелоченного слоя стекла. В зависимости от режима и условий термохимической обработки толщина уплотненного слоя у промышленных стекол изменяется от долей мкм до 1 мкм. При транспортировании и эксплуатации стеклоизделий выщелоченный слой легко повреждается, вследствие чего их физико-химические свойства ухудшаются [3].

Цель настоящей работы заключалась в анализе и обобщении результатов исследований по интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами.

Объектами исследований являлись промышленные силикатные стекла разного назначения: обесцвеченное и темно-зеленое тарные; листовое; обесцвеченное и цветные сортовые; обесцвеченное, розалиновое и молочное светотехнические; обесцвеченное медицинское; малощелочное изоляционное; химико-лабораторное и хрустальное. Кроме того, в экспериментах использовали синтезированные силикатные стекла простых составов (двух- и трехкомпонентные) разных систем. Химические составы стекол, условия варки стекломассы и методы формования стеклоизделий разного назначения значительно отличаются друг от друга. Для термохимической обработки образцов стекол применяли оксиды серы и азота, фторид, хлорид и бромид водорода, газовые смеси. В качестве источников фтористого и хлористого водорода использовали технические фторхлорпроизводные углеводородов - дифтордихлорметан, дифторхлорметан и др.

Термохимическую обработку образцов стеклоизделий газообразными реагентами проводили в лабораторных и заводских условиях. Лабораторные режимы термохимической обработки стекла: температура – изменялась от 300 до 600 °С, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 30 мин. В производственных условиях на технологических линиях режимы обработки штучных стеклоизделий были следующими: температура – от 450 до 600 °С, объем реагента на одно изделие – от 0,05 до 100 мл, продолжительность – от 1 с до 30 мин.

В результате термохимической обработки стекла фторидом, хлоридом и бромидом водорода, дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, диоксидом серы, а также смесями фторхлорсодержащих газообразных реагентов с диоксидом серы наблюдалось образование на поверхности образцов продуктов реакции разной интенсивности.

В наших исследованиях интенсивность выщелачивания стекла газообразными реагентами характеризовалась скоростью экстракции из стекла катионов щелочных металлов [4]. Между концентрацией щелочных компонентов, которые экстрагируются из поверхностных слоев стекла, его составом, структурой и, соответственно, физико-химическими свойствами стеклоизделий установлена тесная связь [3]. Чем интенсивнее выщелачивается стекло, тем больший эффект достигается в повышении его физико-химических свойств.

Для интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами исследованы четыре метода.

1. Оптимизация режимов термохимической обработки стекла кислыми газами.

Нами исследовано влияние следующих факторов на скорость выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами: температуры, химического состава стекла и газовой среды, продолжительности термохимической обработки, концентрации и влажности газообразного реагента, дополнительной термообработки и состояния поверхности образцов.

Установлено, что повышение температуры интенсифицирует процесс выщелачивания стекла кислыми газами. Влияние других факторов (концентрации и влажности реагента в газовой среде, продолжительности обработки, состояния поверхности стекла и др.) имеет более сложный характер. В промышленных условиях свежеработанные горячие стеклоизделия более активно выщелачиваются реагентами, чем изделия, находившиеся на хранении и в эксплуатации. Максимальное улучшение термомеханических свойств и химической стойкости стекла достигается при наибольшей глубине выщелоченного слоя и

степени его обесщелачивания. Оптимальный режим обработки стекла газообразными реагентами устанавливается только экспериментальным путем.

2. *Применение эффективных газовых реагентов на основе термодинамического анализа.* Нами разработана методика термодинамического анализа возможности выщелачивания щелочно-силикатных стекол разных составов кислыми газами. Расчеты выполнены, как для реакций между щелочными оксидами и отдельными кислыми газами, так и для реакций с участием разных по составу газовых смесей. Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса для вероятных химических реакций в интервале температур от 298 до 1000 К. Возможность реакции Na_2O с газообразными реагентами при температуре 1000 К понижается в следующем ряду: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 > \text{NO}_2 + \text{O}_2 > \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} > \text{SO}_2 + \text{O}_2 > \text{HF} > \text{SO}_3 > \text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$. В последующих экспериментах для термохимической обработки образцов стекла применялись разные газовые смеси: $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{SO}_2$, $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{NO}_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ и др., причем соотношение реагентов в смесях варьировалось. Исследования подтвердили, что смеси газообразных реагентов более интенсивно выщелачивают силикатные стекла, чем отдельно взятые реагенты.

3. *Разработка составов стекол, эффективно выщелачивающихся газообразными реагентами, на основе термодинамического анализа.* В наших исследованиях модельные двух- и трехкомпонентные синтезированные стекла выщелачивались газовыми реагентами на глубину до 30 мкм и более. Интенсивность выщелачивания модельных стекол зависит от многих факторов.

4. *Применение электрических и магнитных полей для интенсификации процесса выщелачивания стекла кислыми газами.* Постоянное и переменное электрические поля значительно интенсифицирует выщелачивание стекла газообразными реагентами. Это можно объяснить ионизацией газовой среды, в результате которой облегчается процесс обмена катионов щелочных металлов на катионы водорода. На скорость выщелачивания стекла кислыми газами в электрическом поле влияют значение напряжения, размеры и форма электродов, расстояние между электродами, материал электродов и др. Также возрастает скорость выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами под воздействием постоянного, переменного и импульсного магнитных полей.

1. Karlsson S., Jonson B., Stålhandske C. The technology of chemical glass strengthening (a review) // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A. 2010. V. 51, N2. P. 41-54.

2. Sharagov, V., Duca G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used // Romanian Journal of Materials. 2013. V. 43. N1. P. 68-72.

3. Шарагов В. А., Курикеру Г. И. Особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С.365 – 373.

4. Шарагов В., Курикеру Г. Факторы, влияющие на интенсивность выщелачивания тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими газообразными реагентами // Журнал „Евразийский Союз Ученых”. 2018. № 11 (56). С. 69-71.