

И. А. Конопелько, Ю. И. Марьин
О КИНЕТИКЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТАРНЫХ СТЕКОЛ

Химическая устойчивость стекол является важным свойством, которое определяет их практическое применение. В условиях эксплуатации многие промышленные стекла подвергаются разрушающему действию воды и атмосферной влаги. При длительном использовании во влажных условиях стеклянные изделия снижают свои первоначальные качественные показатели, становятся менее прозрачными и блестящими. Образующаяся на их поверхности тонкая пленка продуктов разрушения стекла придает изделиям легкую замутненность. При хранении в стеклянной таре жидких пищевых продуктов, химических реагентов и медицинских препаратов под влиянием постепенных разрушительных процессов в стекле может происходить качественное изменение находящихся там продуктов.

Многие исследователи уделяли большое внимание изучению кинетики разрушения стекла водой, кислотами и щелочами [1—5]. Однако выведенные отдельными авторами математические зависимости разрушения стекла от времени различаются между собой. В большинстве случаев эта зависимость носит параболический характер.

Результаты выполненных нами исследований по изучению изотермического выщелачивания тарных стекол водой в гидротермальных условиях не подчиняются параболической зависимости разрушающего действия воды во времени. Полученные нами эксперимен-

тальные данные хорошо описываются уравнением

$$m = m_0 + c \ln \varsigma , \quad (1)$$

где m — количество продуктов выщелачивания стекла; ς — время обработки стекла водой.

Величина m_0 будет численно равна удельной выщелачиваемости порошка стекла, когда $\ln \varsigma = 0$ (при $\varsigma = 1$). Она практически равна потере веса порошка стекла за время подъема температуры до заданной. В дифференциальной форме уравнение (1) принимает вид

$$\frac{dm}{d\varsigma} = c \frac{1}{\varsigma} . \quad (2)$$

Следовательно, скорость образования продуктов выщелачивания стекла обратно пропорциональна времени обработки их водой. Коэффициент c характеризует степень выщелачивания стекол водой и зависит как от химического состава стекла, так и от температуры его обработки. Значения коэффициента c (в $\text{мг}/\text{дм}^2$) для некоторых тарных стекол при различной температуре обработки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Стекло	Температура обработки стекла, $^{\circ}\text{C}$				
	105	125	150	180	200
Орджоникидзевское	0,343	0,500	0,672	0,896	1,172
Боржомское	0,102	0,137	0,146	0,244	0,260

Эти данные получены при автоклавной обработке порошка стекла фракции 1—2 мм с удельной поверхностью $0,6 \text{ дм}^2/\text{г}$ в количестве 2 г. Стекла подвергались воздействию 20 см^3 воды в платиновом стакане емкостью 50 см^3 при различной постоянной температуре.

Установленная нами зависимость, выражаяющаяся уравнением (2), в некоторой степени указывает на диффузионный характер процесса разрушения стекла, связанный с образованием и нарастанием нерастворимой в воде пленки продуктов разрушения. Поэтому представляет интерес установить, в какой степени процесс разрушения стекла водой подчиняется общему уравнению химической кинетики типа [6] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \alpha^a (1-\alpha)^b, \quad (3)$$

где α — степень разложения стекла; t — время; K — константа скорости; a и b — постоянные величины.

Поскольку скорость образования продуктов выщелачивания прямо пропорциональна количеству воды, диффундирующей к свежей поверхности зерен стекла в единицу времени [4], постоянную величину b можно принять равной единице. Тогда уравнение (3) в интегральной форме примет следующий вид:

$$1 - \alpha = e^{-Kt^n}, \quad (4)$$

где $\Pi = \frac{1}{1-\alpha}$ [6].

При анализе уравнения (4) в отношении его применимости для случая выщелачивания стекла было принято значение α , численно равное весовой доле потери веса порошка стекла после его обработки. Для тарных стекол орджоникидзевского и боржомского заводов величины α приведены в табл. 2.

Прямолинейный ход кривых зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$, приведенных на рис. 1, указывает на то, что полученные экспериментальные данные по выщелачиваемости стекол хорошо описываются уравнением (4).

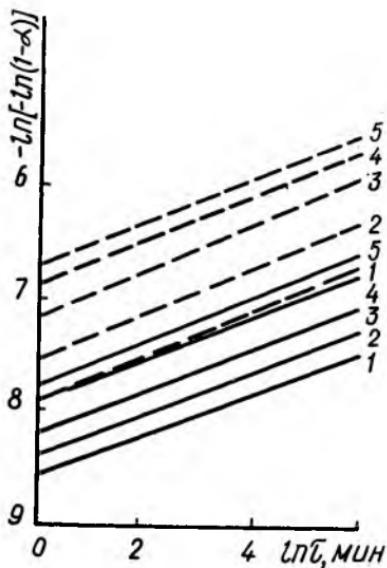


Рис. 1. Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln\tau$ (сплошная линия — боржомское стекло; пунктирная — орджоникидзевское стекло); 1 — при 105°C ; 2 — при 125°C ; 3 — при 150°C ; 4 — при 180°C ; 5 — при 200°C .

В выражении

$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = \ln K + n \ln \tau \quad (5)$$

$\ln K$ определяется графически величиной отрезка на оси ординат при ее пересечении прямой, а показатель n численно равен тангенсу угла наклона прямой. Более точные значения $\ln K$ и n , полученные расчетным путем по методу наименьших квадратов, указаны в табл. 2. Как видно из таблицы, величина n не зависит от температуры обработки стекла, в то время как значение K с увеличением температуры обработки возрастает.

Заметно существенное влияние химического состава стекол на величину K и n . Так, для боржомского стекла, отличающегося по химическому составу от орджоникидзевского повышенным содержанием глиноzemа (5,7 против 3,6 вес.%) и пониженным содержанием щелочных окислов (14,5 против 15,9 вес.%), они имеют более низкие значения.

Таблица 2

Темпе- ратура, °C	Вре- мя, мин	Орджоникидзевское стекло			Боржомское стекло		
		$\alpha \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^5$	n	$\alpha \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^5$	n
105	1	36	36,0	0,204	19	19,2	0,155
	30	73	36,5	0,204	37	21,8	0,171
	60	82	35,5	0,205	40	21,3	0,161
	120	100	37,6	0,213	43	20,5	0,152
	180	108	34,9	0,198	45	20,2	0,150
	300	114	35,7	0,202	53	21,5	0,161
125	1	60	59,9	0,204	23	23,2	0,170
	30	100	49,9	0,174	43	24,2	0,174
	60	130	56,6	0,210	49	24,2	0,173
	120	152	57,1	0,210	55	24,3	0,173
	180	157	54,2	0,200	58	24,0	0,171
	300	174	54,6	0,202	62	23,2	0,165
150	1	80	80,1	0,176	29	28,9	0,164
	30	175	96,0	0,193	57	32,6	0,180
	60	197	95,5	0,190	62	31,2	0,167
	120	210	90,0	0,177	70	31,7	0,170
	180	218	86,5	0,169	72	30,6	0,162
	300	252	92,7	0,180	77	30,2	0,160
180	1	105	105,1	0,208	36	36,3	0,176
	30	215	106,2	0,206	71	39,0	0,178
	60	256	109,3	0,214	84	40,9	0,190
	120	295	109,0	0,212	94	40,0	0,183
	180	324	120,3	0,214	97	38,8	0,176
	300	332	101,6	0,200	102	37,3	0,169
200	1	128	125,7	0,233	42	41,8	0,182
	30	242	109,8	0,212	83	44,9	0,179
	60	302	116,4	0,230	105	49,7	0,205
	120	378	124,2	0,244	113	47,0	0,190
	180	399	119,2	0,235	118	45,4	0,183
	300	417	110,6	0,222	123	43,6	0,175

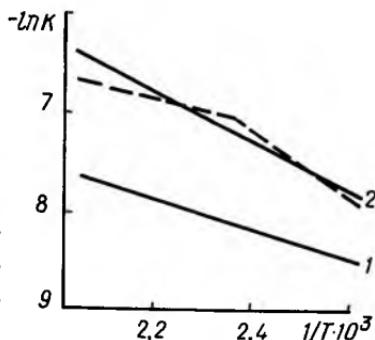


Рис.2. Температурная зависимость константы скорости выщелачивания боржомского (1) и орджоникидзевского (2) стекол.

Зависимость константы K от температуры изображена на рис.2. Эта зависимость в пределах изучаемых температур выражается прямыми линиями, что указывает на ее экспоненциальный характер, выражаемый уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (6)$$

В табл.3 приведены отклонения экспериментальных и рассчитанных по уравнению (6) значений константы K . Незначительные отклонения величины K имеют место для боржомского стекла, отличающегося от орджоникидзевского более высокой химической устойчивостью.

Для орджоникидзевского стекла заметен излом кривой зависимости $\ln K$ от $1/T$ при температуре 150°C и выше (на рис.2 он изображен пунктирной линией), что по всей вероятности вызвано частичным разрушением структурной сетки стекла при высоких температурах. Этот излом и обусловил более значительные отклонения экспериментальных и расчетных значений константы K . По уравнению (6) были вычислены значения предэкспоненциального множителя K_0 и энергии активации Q , которые приведены в табл.4.

Таблица 3

Темпе- ратура, °C	1/T ⁰ К	ln K		K·10 ⁵		ΔK
		экспери- менталь- ная	расчет- ная	экспе- римен- тальная	рас- чет- ная	
орджоникидзевское стекло						
105	0,0026455	-7,928	-7,819	36,1	40,2	+4,1
125	0,0025126	-7,500	-7,523	55,3	54,1	-1,2
150	0,0023641	-7,007	-7,192	90,6	75,3	-15,3
180	0,0022075	-6,842	-6,843	106,8	106,7	-0,1
200	0,0021142	-6,743	-6,635	117,9	131,3	+13,4
боржомское стекло						
105	0,0026455	-8,481	-8,505	20,7	20,3	-0,4
125	0,0025126	-8,341	-8,306	23,9	24,7	+0,8
150	0,0023641	-8,083	-8,083	30,9	30,9	0
180	0,0022075	-7,856	-7,849	38,7	39,0	+0,3
200	0,0021142	-7,698	-7,709	45,4	44,9	-0,5

Таблица 4

Стекло	ln K ₀	K ₀ , мг/дм ²	Q/R	Q, кал/моль
Орджоникидзевское	-1,920	0,1466	2231	4460
Боржомское	-4,542	0,0107	1498	3000

Сравнивая значения указанных величин, видно, что испытуемые стекла имеют и заметные различия по характеру их разрушения водой. Боржомское стекло в отличие от орджоникидзевского в меньшей степени подвержено воздействию воды, для него имеют место более низкие величины K₀ и Q.

Таким образом, результаты исследования указывают на то, что механизм изотермического процесса разрушения стекла водой подчиняется общему кинети-

ческому уравнению. Сам по себе процесс разрушения стекла относится к числу гетерогенных и протекает он сложно, так как связан с химическим взаимодействием стекла и отдельных его составных частей с водой, с изменением химической и структурной природы поверхности стекла, с образованием в воде растворимых и нерастворимых продуктов разрушения стекла, с процессами растворения новообразований и диффузии воды через образующуюся поверхностную пленку и т.д. Поэтому кинетический метод без привлечения дополнительных методов анализа не может раскрыть особенности этого сложного процесса выщелачивания стекла. Однако он позволяет определить основные характеристики химической устойчивости стекла, такие, как константу скорости процесса выщелачивания стекла, предэкспоненциальный множитель, энергию активации и кинетический параметр n , характеризующий порядок химической реакции. Изучение зависимости указанных характеристик от химического состава стекла является одним из главных направлений по пути создания химически устойчивых стекол.

Кинетический метод в сочетании с другими методами анализа позволяет более полно раскрыть сущность механизма разрушения стекла; он может служить одним из основных методов исследования структуры стекла.

Выводы

1. Методом автоклавной обработки стеклянного порошка водой в платиновом стакане изучена химическая устойчивость бутылочных стекол боржомского и орджоникидзевского заводов.

Боржомское стекло по сравнению с орджоникидзевским отличается большей устойчивостью к разрушению водой. Для орджоникидзевского стекла с пониженным содержанием глинозема предполагается разрушение

структурной сетки стекла при повышенных температурах (свыше 150°С).

2. Выведено уравнение изотермического процесса разрушения стекол под воздействием воды, согласно которому скорость выщелачивания стекла обратно пропорциональна времени его обработки водой, т.е.

$$\frac{dm}{d\zeta} = C \frac{1}{\zeta} .$$

3. Кинетическим методом анализа установлено, что выщелачивание стекол при обработке их водой подчиняется общему уравнению химической кинетики изотермических гетерогенных процессов типа $1 - \alpha = e^{-kt}$.

4. Показано, что зависимость выщелачиваемости стекол от температуры достаточно точно описывается уравнением Аррениуса $K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$. Предэкспоненциальный множитель K_0 и энергия активации разрушения стекла водой Q являются определяющими показателями водостойкости стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Китайгородский И.И., Полинковская А.И. О методах определения химической устойчивости известково-щелочных стекол.—В сб. работ Государственного экспериментального ин-та стекла. Вып. 1., М., Л., 1932.
2. Дуброво С.К., Шмидт Ю.А. Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с водой и растворами соляной кислоты.—"Изв. АН СССР. Отделение химических наук", М., 1953, № 4.
3. Суйковская Н.В. Химическая устойчивость силикатных стекол в растворах электролитов.—Тр. ГОИ им. С.И. Вавилова. Т. XXIV, вып. 145. М., 1956.
4. Кузнецова А.Я. К вопросу о разрушении силикатных стекол водой.—"Оптико-механическая промышленность", 1960, № 6.
5. Эйтель В. Физическая химия силикатов (пер. с англ.). М., 1962.
6. Продан Е.А., Павлюченко М.М. О механизме реакций термической диссоциации твердых веществ.—В сб.: Гетерогенные химические реакции, Минск, 1965.