

Ю. И. Марьин

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРУШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ НА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ТАРНЫЕ СТЕКЛА

Непрерывный рост производства пищевых продуктов в консервированном виде приводит к постоянно-му увеличению объема выпуска стеклотары. В связи с этим к последней предъявляются очень высокие требования относительно устойчивости ее к воздействию различных жидких сред, в том числе и к воде. Как показала практика консервирования, стеклянная тара в одних случаях была причиной токсикации хранящихся в ней продуктов [9], в других — приводила к потере товарного вида (помутнения) содержимого даже в процессе непродолжительного периода хранения [1].

Изучению химической устойчивости стекол посвящено много работ [2, 3, 4, 10, 11].

В связи с тем что исследования стекол проводились с применением различных методик, окончательно не выявлено четкой закономерности выщелачивания стекла в зависимости от таких факторов, как длительность и температура обработки, фракционный состав стеклянного порошка, объем воздействующего жидкого реагента и т.д.

В настоящей работе приведены результаты исследования по определению химической устойчивости и изучению кинетики разрушения высокоглиноземистого тарного стекла в условиях автоклавной обработки его водой. Известно, что эти стекла отличаются повышенной химической устойчивостью. Однако вопрос разру-

шения таких стекол при высоких температурах достаточно не изучен. Поэтому для исследования было взято тарное стекло боржомского завода, отличающееся повышенным содержанием глинозема. Химический состав стекла (мол. %) : 70,42  $SiO_2$ ; 3,44  $Al_2O_3$ ; 0,56  $Fe_2O_3$ ; 10,19  $CaO$ ; 0,64  $MgO$ ; 14,44  $Na_2O$ ; 0,31  $SO_3$ .

Анализу подвергались порошки стекла с зернами 0,25—0,5; 0,5—1; 1—2 мм. Размерные характеристики зерен отдельных фракций определялись с помощью измерительного микроскопа. Согласно камеральным методам фациального анализа [5], использованным нами ранее [6], были определены квартильные коэффициенты сортировки ( $S_o$ ) и асимметрии ( $S_k$ ), характеризующие соответственно степень однородности зерен по величине и симметричность их распределения относительно медианы ( $M_d$ ).

Коэффициенты гранулометрического анализа порошков стекла приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фракции, мм	$M_d$ , мм	Квартили		Коэф- фици- ент сорти- ровки, $S_o$	Коэф- фици- ент асим- мет- рии, $S_k$	Коэф- фици- ент неод- нород- ности, $K_h$
		$Q_1$ , мм	$Q_2$ , мм			
0,25—0,5	0,543	0,462	0,624	1,35	0,530	1,51
0,5—1	0,871	0,813	0,923	1,14	0,861	1,30
1—2	1,406	1,239	1,538	1,24	1,356	1,31

Приведенные в табл. 1 показатели свидетельствуют о том, что большей неоднородностью по величине зерен и симметричностью их распределения относительно среднего значения отличается порошок стекла самой мелкой фракции.

Подобное явление отмечено и при гранулометри-

ческом анализе фракционного состава зерен стекла, химический состав которого отличался меньшим содержанием глинозема [6]. Согласно теоретическому положению [7], песчаные фракции считаются однородными, если значение коэффициента неоднородности  $K_u$  не превышает 5. В нашем случае при исследовании фракций этот показатель намного меньше критического, что свидетельствует о достаточной их однородности по величине зерна.

Для полной характеристики размера, формы и поверхности зерен стеклянного порошка нами определялись коэффициенты изометричности ( $K_u$ ), уплощенности ( $K_y$ ) и сферичности ( $P$ ), которые всесторонне связывают геометрические параметры зерен:

$$K_u = \frac{a + b}{2b} ;$$

$$K_y = \frac{a + b}{2h} ;$$

$$P = \frac{d}{D} ,$$

где  $a$  — длина зерна;  $b$  — ширина зерна;  $h$  — высота зерна;  $d$  — диаметр, вписанный в плоскость зерна окружности;  $D$  — диаметр окружности, описанной вокруг зерна.

Значения перечисленных коэффициентов для различных фракций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Фракции, мм	Коэффициенты		
	$K_u$	$K_y$	$P$
0,25 — 0,5	1,26	2,36	0,755
0,5 — 1	1,41	2,57	0,730
1 — 2	0,97	2,10	0,877

Анализ данных табл.2 указывает на тот бесспорный факт, что фракция порошка 1—2 мм заметно предпочтительнее по сравнению с другими в отношении приближения зерен к идеальной форме (шаровидной), поскольку значения указанных коэффициентов ближе к единице. Визуальная оценка (табл.3) с использованием специальной шкалы [5], имеющей пятибалльную градацию, подтверждает наилучшую окатанность зерен стеклянного порошка самой крупной фракции (Ок = 17,0%).

Таблица 3

Фракции, мм	Количество зерен			Окатан- ность, %
	баллы округленности	0	1	
0,25—0,5	72	24	4	8,0
0,5 — 1	49	44	7	14,5
1 — 2	42	48	10	17,0

Окатанность вычислялась по формуле

$$Ок = \frac{n_0 \cdot 0 + n_1 \cdot 1 + n_2 \cdot 2 + n_3 \cdot 3 + n_4 \cdot 4}{\Sigma n} \cdot 25,$$

где 0, 1, 2, 3, 4 — баллы округленности;  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  — количество зерен, соответствующих определенному баллу;  $\Sigma n$  — суммовое количество измеренных зерен.

Полученные данные по гранулометрическому анализу хорошо согласуются с воспроизводимостью результатов по испытанию химической устойчивости стекла. Более низкие значения относительной ошибки опыта при испытании стеклянного порошка имели место для фракции 1—2 мм. На основании вышеизложенного отмеченная фракция была выбрана нами в дальнейшем в качестве основы при исследовании стекла на хи-

мическую устойчивость.

Обработка порошка стекла водой проводилась автоклавным способом, позволяющим имитировать условия воздействия на стеклотару жидких пищевых продуктов при повышенных температурах в процессе их стерилизации. Опыты проводились в специальной герметической бомбе, изготовленной из нержавеющей стали. Стеклянный порошок фракции 1—2 мм обрабатывался водой в платиновом стакане емкостью 50 см<sup>3</sup>. Режим испытания стекла на химическую устойчивость описанами ранее [6]. Стекло обрабатывалось при температурах от 378 до 473 К в течение 0,5—5 ч.

Для определения влияния количественного соотношения воды и стеклянного порошка на значения выщелачиваемости стекла эксперименты проводились с навесками порошка 1, 2 и 5 г при различном относительном количестве воды (10, 25 и 50 см<sup>3</sup>).

Водостойкость стекла выражалась значением удельной выщелачиваемости ( $m$ ) в мг потери веса на 1 дм<sup>2</sup> поверхности зерен порошка. Полученные значения удельной выщелачиваемости ( $m$ , мг/дм<sup>2</sup>) исследуемого боржомского тарного стекла в зависимости от различных факторов представлены в табл. 4.

При сравнении результатов высокотемпературных (473 К) испытаний с низкотемпературными (378 К) отношения средних значений удельной выщелачиваемости, взятых с учетом различных навесок, представляются в виде: 2,62 к 1 при одночасовом испытании; 2,70 к 1 при двухчасовом испытании; 2,54 к 1 при пятичасовом испытании.

Отношения значений удельной выщелачиваемости при пятичасовой обработке к одночасовой составляют: 1,25 к 1 при 378 К; 1,22 к 1 при 423 К; 1,21 к 1 при 473 К.

Приведенные сопоставления указывают на то обстоятельство, что температурный фактор играет доминирующую роль в выщелачиваемости стекол. Независимо от навески порошка стекла, относительного количества воздействующей воды и температуры испы-

Таблица 4

Тем- пе- ра- тура обра- ботки, °К	Навес- ка стекла, г	Отно- си- тель- ное ко- ли- чес- тво воды, см <sup>3</sup> /г	Длительность обработки стекла при заданной температуре, мин				
			30	60	120	180	300
378	1	10	0,64	0,69	0,74	0,77	0,89
	1	50	0,70	0,79	0,85	0,92	0,95
	2	10	0,62	0,67	0,71	0,75	0,88
	2	25	0,66	0,74	0,78	0,84	0,89
	5	10	0,48	0,50	0,54	0,59	0,66
423	1	10	1,01	1,16	1,28	1,32	1,48
	1	50	1,21	1,33	1,46	1,51	1,65
	2	10	0,95	1,04	1,17	1,20	1,28
	2	25	1,03	1,13	1,24	1,30	1,36
	5	10	0,65	0,73	0,80	0,82	0,88
473	1	10	1,80	1,99	2,22	2,32	2,45
	1	50	2,00	2,22	2,48	2,60	2,70
	2	10	1,39	1,75	1,88	1,96	2,05
	2	25	1,68	1,84	2,02	2,12	2,28
	5	10	0,92	1,12	1,22	1,24	1,28

тания основной процент выщелачивания приходится на начальный период обработки.

На величину разрушения стекла в определенной степени влияет объем воды. Особенно это заметно в случаях экспериментирования с относительным количеством воды в 50 см<sup>3</sup>/г. С повышением температуры действенность отмеченного количества воды существенно усиливается. Примечательным для испытуемых навесок стеклянного порошка является то, что даже при одинаковом относительном количестве воды сравнительно большими потерями в весе характеризуются навески малых величин. Причину отмеченного явления следует искать в диффузионных процессах, имеющих место на границе раздела фаз стекло—вода. В отли-

чие от минимальной навески 1г при навеске 2 и особенно 5г порошок стекла укладывается в платиновом стакане более толстым слоем, что является причиной замедления циркуляции раствора между зернами, а следовательно, и интенсивности диффузии воды к свежей поверхности стекла.

Характер разрушения стекла при действии на него воды соответствует диффузионному типу гетерогенного химического процесса. Скорость выщелачивания ( $\frac{dm}{d\zeta}$ ) тарного стекла при различных значениях температуры обработки, навески порошка и относительного количества воды определялась по кинетическим кривым [8].

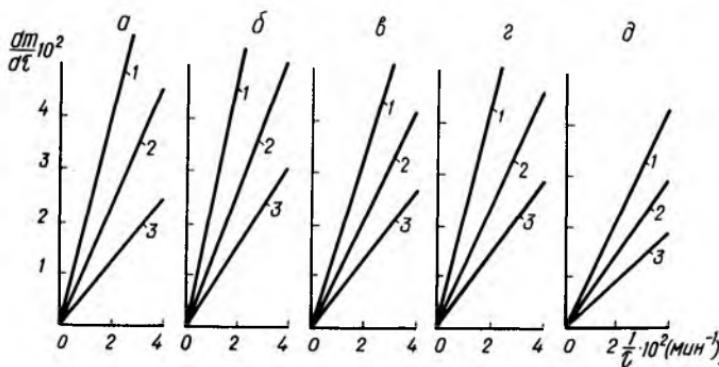


Рис. 1. Зависимость выщелачиваемости стекла от длительности обработки: а — 1/10; б — 1/50; в — 2/10; г — 2/25; д — 5/10; 1 — при  $473^{\circ}\text{K}$ ; 2 — при  $423^{\circ}\text{K}$ ; 3 — при  $378^{\circ}\text{K}$ .

Зависимость выщелачивания стекла от длительности обработки его в гидротермальных условиях, графически выраженную на рис. 1, можно представить уравнением

$$\frac{dm}{d\zeta} = k \frac{1}{\zeta}$$

или в интегральной форме

$$m = m_0 + k \cdot \ln \varsigma ,$$

где  $m$  — количество продуктов выщелачивания стекла,  $\text{мг}/\text{дм}^2$ ;  $\varsigma$  — время обработки стекла водой, мин;  $m_0$  — количество продуктов выщелачивания стекла при  $\varsigma = 1$  мин;  $k$  — коэффициент, зависящий от величины навески стеклянного порошка, объема раствора и температуры обработки.

Коэффициент  $k$  является функцией температуры и подчиняется экспоненциальной зависимости, выражаемой уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp \left( - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) .$$

Значения коэффициента  $k$ , определенные согласно применяемой ранее нами методике [6], представлены в табл. 5.

Таблица 5

Гемпе- ратура обра- ботки, °К	Навеска 1г		Навеска 2г		Навеска 5г	
	Относительное количество воды, см <sup>3</sup> /г					
	10	50	10	25	10	
378	-2,4430	-2,3036	-2,4430	-2,3486	-2,8002	
398	-2,1813	-2,0379	-2,2201	-2,1430	-2,6064	
423	-1,8560	-1,7254	-1,9733	-1,9126	-2,4430	
453	-1,4688	-1,3618	-1,6550	-1,6104	-2,2201	
473	-1,2198	-1,1489	-1,4503	-1,4317	-2,0054	

Существующие расхождения в наклоне прямых зависимости  $\ln k$  от абсолютной температуры, построенных по данным табл. 5 и 6, указывают на определенную для каждого условия опыта взаимосвязь ме-

жду значениями энергии активации Е и такими факторами, как величина навески и объем воды, используемой для изотермической обработки стекла (табл. 7).

Таблица 6

Навеска, г	Относительное количество воды, см <sup>3</sup> /г	Уравнение экспоненциальной зависимости
1	10	$\ln k = 3,62 - 2303 \frac{1}{T}$
1	50	$\ln k = 3,45 - 2182 \frac{1}{T}$
2	10	$\ln k = 2,46 - 1860 \frac{1}{T}$
2	25	$\ln k = 2,20 - 1728 \frac{1}{T}$
5	10	$\ln k = 0,98 - 1433 \frac{1}{T}$

Следует отметить, что указанные факторы в максимальной степени сказываются на величине предэкспоненты  $k_0$ .

Таблица 7

Показатели	Навеска 1 г		Навеска 2 г		Навеска 5 г	
	Относительное количество воды, см <sup>3</sup> /г					
	10	50	10	25	10	
$k_0$ , мг/дм <sup>2</sup>	37,44	31,56	11,69	9,06	2,67	
Е, кал/моль	4600	4400	3700	3500	2900	

Теория кинетики химических реакций предусматривает постоянство значения Е для исследуемого вещества

ства независимо от меняющихся факторов. Имеющиеся отклонения в значениях энергии активации следует отнести на счет сложных процессов, происходящих на поверхности зерен стекла и приводящих в конечном итоге к образованию защитной кремнеземистой пленки с ее диффузионным характером действия.

Таким образом, результаты выполненного исследования по определению водостойкости тарного стекла указывают на экспоненциальный характер зависимости, выражаемой уравнением

$$\frac{dt}{d\zeta} = \frac{k_0}{\zeta} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (8)$$

Исследование кинетических процессов выщелачивания стекла указывает на приемлемость высокотемпературной обработки жидких пищевых продуктов в процессе их консервирования.

### Л и т е р а т у р а

1. Кочеткова Г.В. и др. О химической устойчивости бутылок из обесцвеченного стекла. — "Стекло и керамика", 1972, № 3, с. 30—32.
2. Калечиц А.К. Химическая устойчивость стекол системы  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-R_2O$ . — В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1967, № 7.
3. Фаргер Н.Э. Синтез и исследование тарных стекол на основе сырьевых материалов Туркменской ССР. Автореф. дисс. Минск, 1973.
4. Кочергина Н.Н. и др. О методике исследования химической устойчивости стекол при температурах 90—150°C. — Вестн. Ленинградского университета. Вып. 2, № 10, 1968, с. 144—145.
5. Рухин Л.Б. Основы литологии. Л., 1961. 6. Марьян Ю.И., Конопелько И.А. Влияние некоторых факторов на выщелачивание тарных стекол. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности. Минск, 1971, с. 182—202.
7. Ломтадзе В.Д. Методы лабораторных исследований физико-

механических свойств песчаных и глинистых грунтов. М., 1952, с. 66. 8. Ковальчук М.А., Конопелько И.А., Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на тарные стекла при высоких температурах. — Вестн. БГУ им. Ленина, сер. II, 1972, № 1, с. 12 — 15. 9. Siddappa G. S. The present position of glass containers for the fruit and vegetable preservation industry in India. — Food Science, 1960, v 9, № 1. 10. Das C.R. Water attack on  $Na_2O$ - $MgO$ - $SiO_2$  glasses in relation to their Structure. — Trans. Indian Ceram. Soc., 1970, 29, № 6. 11. EL-Shamy, T.M., Douglas R.W. Kinetics of the reaction of water with glass. — Glass Technol., 1972, 13, № 3