

Новый метод математического описания физико-химических явлений с помощью общих уравнений (6)–(8) открывает большие перспективы для более глубокого, теоретически обоснованного анализа сложных процессов, определяющих технологические режимы многих производств. С его помощью можно решать вопросы сознательного управления технологическими процессами, совершенствования существующих и проектирования новых прогрессивных технологий, разработки и создания новых материалов с комплексом заданных свойств, отвечающих современным требованиям техники. Весьма перспективным является применение общих типов уравнений для математического моделирования технологических процессов, особенно в химической промышленности, где физико-химические процессы определяют технологию химических производств.

### Л и т е р а т у р а

1. Киреев В.А. Курс физической химии. – М., 1955.
2. Чертов А.Г. Международная система единиц измерений. – М., 1967.
3. Продан Е.А., Павлюченко М.М. О механизме реакций термической диссоциации твердых веществ. – В сб.: Гетерогенные химические реакции. – Минск, 1965.
4. Казеев С.А. Кинетика в приложении к металловедению. – М., 1956.
5. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.–Л., 1953.
6. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния / Пер. с англ. – М., 1968.
7. Конопелько И.А. Обобщение кинетических закономерностей физико-химических процессов. – ДАН БССР, 1979, № 4.
8. Конопелько И.А. Общая взаимосвязь между физическими величинами в безразмерной системе единиц измерения. – В сб.: Товароведение и легкая промышленность. Минск, 1979, вып.6.

УДК 666.171+666.172:[620.193.15'199]

Ю.И.Марьин

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ТАРНЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время вопросу повышения качества стеклянной тары уделяется большое внимание. Это объясняется жесткими требованиями сохранности жидких пищевых продуктов в течение длительного периода времени (до нескольких лет). Естественно, что основополагающим фактором в данном случае является хи-

мический состав стекла, из которого изготавливается тара. Было замечено, что недостаточно правильно выбранный состав является причиной токсикации хранящихся в стеклянной таре пищевых продуктов [1]. В других случаях стеклотара была причиной заметной потери товарного вида (помутнение) содержимого в период непродолжительного хранения [2]. Периодически повторяющиеся эксцессы подобного рода заставляют постоянно изыскивать составы стекол, химическая устойчивость которых отличалась бы высоким показателем.

Современное производство стеклотары базируется на составах, которые колеблются в достаточно широких пределах (табл. 1). Поэтому представляет определенный интерес проанализировать химическую устойчивость тарных стекол большинства отечественных заводов и выявить рациональные составы высокоустойчивых стекол.

В настоящей работе приведены результаты исследования водостойкости тарных стекол 45 заводов страны. Испытанию подвергались образцы стекла заводского изготовления (бутылки банки). Определение водостойкости образцов проводилось порошковым методом путем гидротермальной обработки водой по методике, описанной ранее [3, 4]. Водостойкость стекол выражалась потерей массы, отнесенной к единице площади поверхности испытуемой пробы порошка стекла ( $m$ , мг/дм<sup>2</sup>).

Результаты определения водостойкости тарных стекол со значениями удельной выщелачиваемости ( $m$ ) представлены в табл. 1.

В зависимости от содержания щелочей стекла подразделены на 5 групп. Среднее содержание щелочных окислов в стеклах каждой группы соответствует 14 (стекла 1-4), 14,5 (стекла 5-16), 15 (стекла 17-26), 15,5 (стекла 27-40) и 16% (стекла 41-45). В пределах каждой группы составы стекол приведены в порядке возрастания содержания глинозема. Такая группировка дает более наглядное представление об изменении водостойкости стекол в зависимости от их химического состава.

Как и следовало ожидать, данные табл. 1 подтверждают хорошо известную зависимость химической устойчивости стекол от содержания щелочных окислов. Так, с увеличением количества  $Na_2O$  от 14 до 16% удельная выщелачиваемость стекол повышается от 0,82 до 4,61 мг/дм<sup>2</sup>. Таким образом, при снижении содержания щелочей на 2% водостойкость возрастает почти в 6 раз. Что касается влияния глинозема на водо-

Таблица 1. Химический состав (мас.%) и удельная выщелачиваемость (m, мг/дм<sup>2</sup>) тарных стекол

№ п/п	Наименование завода	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Другие окислы	m
1	Воздвиженский	72,50	2,50	7,50	2,50	14,10	0,90	1,30
2	Керченский	73,20	2,85	5,70	3,70	14,00	0,58	1,22
3	Киевский	72,00	3,20	6,30	3,70	14,00	0,80	1,11
4	"Минеральные воды"	66,94	6,60	9,80	0,47	14,08	2,11	0,82
5	Каменский	75,00	-	10,01		14,50	0,49	2,21
6	"Красный богатырь"	73,50	2,00	5,60	3,90	14,50	0,50	1,99
7	Им. 9-го Января	73,70	2,00	5,62	3,88	14,30	0,50	1,84
8	Яконовский	73,00	2,50	5,70	3,80	14,50	0,50	1,81
9	Им. Ленина (МАССР)	70,50	3,00	10,20		14,50	1,80	1,69
10	"Памяти борцов" 13	72,50	3,00*	5,60	4,40	14,40	0,10	1,60
11	"Красный маяк"	72,00	3,29	7,45	2,05	14,50	0,71	1,40
12	Им. С.Разина	71,00	3,50*	7,40	3,10	14,50	0,50	1,53
13	Валамазский	72,00	3,50*	8,70	0,80	14,50	0,50	1,48
14	Константиновский	68,40	4,00	6,30	4,00	14,50	2,80	1,36
15	"Красное эхо"	68,20	4,70	6,00	4,00	14,50	2,60	1,28
16	Боржомский	68,40	5,68	9,24	0,42	14,47	1,79	1,14
17	Воргинский	73,00	1,50*	9,62	0,38	15,00	0,50	2,49
18	Им. Луначарского	73,54	1,91	5,70	3,82	14,98	0,05	2,58
19	Аксайский	73,20	2,10	6,50	3,00	15,20	0	2,28

Продолжение табл. 1.

№ п/п	Наименова- ние завода	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Дру- гие окис- лы	m
20	Им.Калинина	71,90	2,50	6,00	4,00	15,00	0,60	2,20
21	Им.Зудова	71,70	3,00*	7,00	3,00	15,00	0,30	2,05
22	Симферополь- ский	72,60	3,00	5,80	3,60	15,00	0	2,38
23	Бранский	72,10	3,10	5,70	3,50	15,00	0,60	2,30
24	Бакинский	71,80	3,20*	10,00		14,80	0,20	1,89
25	Рославльс- кий	69,00	4,00	6,10	3,90	14,80	1,40	1,99
26	Ертарский	67,10	6,18	9,55	0,17	15,20	1,80	1,75
27	"Труд"	74,34	0,30*		8,50	15,26	1,60	3,42
28	"Коминтерн"	74,40	0,60*	7,80	1,20	15,50	0,50	3,68
29	"Красный Луч"	73,00	1,30	8,00	2,00	15,50	0,20	3,18
30	Мирчанский	72,80	1,43	6,50	3,00	15,50	0,77	3,06
31	"Коммунар"	73,30	1,45	9,35	0,19	15,57	0,14	3,10
32	"Раудонай и Аушра"	73,10	2,10	6,00	3,00	15,60	0,20	2,98
33	Бабинецкий	72,60	2,20	8,57	0,93	15,50	0,20	2,88
34	Песковский	73,00	2,40	7,00	2,00	15,50	0,10	2,80
35	Ракитновский	71,20	2,80	6,00	4,00	15,30	0,70	2,56
36	Краснодарс- кий	71,90	3,20*		9,20	15,40	0,30	3,01
37	Хватовский	71,40	3,40*	6,40	3,00	15,50	0,30	2,92
38	"Гута"	71,20	3,80*	6,20	3,00	15,50	0,30	2,73
39	Им.Сазонова	67,80	5,00	7,50	2,00	15,50	2,20	2,28
40	Одесский	69,14	5,18	7,13	0,56	15,48	2,51	2,48

Продолжение табл. 1.

№ п/п	Наименова- ние завода	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Дру- гие окис- лы	m
41	Велико- Бычковский	74,00	0,80	9,00	0,20	16,00	0	4,61
42	Херсонский	73,00	1,75	5,40	3,30	16,00	0,55	3,76
43	Тираспольс- кий	72,50	2,50*	5,48	3,52	16,00	0	3,49
44	Орджоникид- зевский	71,53	3,25	5,09	3,22	15,90	1,01	3,58
45	Ленинабадс- кий	71,10	3,36	6,20	2,80	16,00	0,54	3,10

\* Суммарное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

устойчивость стекол, то оно более заметнее для стекол с повышенным содержанием щелочей. Об этом можно судить по данным табл. 2, где приведены значения снижения удельной выщелачиваемости стекол с увеличением на 1% содержания глинозема. Действенность окиси алюминия на снижение выщелачиваемости стекол ускоренно возрастает с увеличением содержания Na<sub>2</sub>O. Для стекол I и II групп четко прослеживается прямо пропорциональная зависимость снижения удельной выщелачиваемости с увеличением глинозема. Эта зависимость менее выражена для стекол III-У групп. Для них характерен значительный разброс экспериментальных значений водоустойчивости.

Аналогичным образом произведены расчеты относительного влияния содержания окиси натрия на водоустойчивость стекол (табл. 3). На примере составов стекол с постоянным содержанием глинозема при разном количестве щелочного окисла показано, что колебание в стекле Na<sub>2</sub>O в пределах 1% приводит к изменению значения удельной выщелачиваемости в пределах 0,9-1,3 мг/дм<sup>2</sup>. Сравнение данных табл. 2 и 3 позволяет судить о более высокой эффективности влияния щелочей, чем глинозема, на химическую устойчивость стекол.

Следует отметить, что водоустойчивость стекол зависит не только от содержания щелочей и глинозема, но и других окислов. Однако выявить влияние окислов щелочноземельных металлов на химическую устойчивость стекол не представилось возможным. Это объясняется тем, что суммарное содержание CaO + MgO в большинстве случаев колеблется в достаточно узком интервале (9-10%). В некоторых случаях наблюдается малоза-

Таблица 2. Влияние глинозема на водоустойчивость стекол

Группа стекла	Na <sub>2</sub> O, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		$\Delta$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	m, мг/дм <sup>2</sup>		$\Delta$ m	$\frac{\Delta m}{\Delta Al_2O_3}$
		min	max		max	min		
I	14	2,50	6,60	4,10	1,30	0,82	0,48	0,117
II	14,5	0	5,68	5,68	2,21	1,14	1,07	0,188
III	15	1,50	6,18	4,68	2,58	1,75	0,83	0,177
IV	15,5	0,30	5,18	4,88	3,68	2,28	1,40	0,287
V	16	0,80	3,36	2,56	4,61	3,10	1,51	0,590

метное снижение водоустойчивости стекол, содержащих до 4% окиси магния. Интересно отметить, что ряд стекол, для кото - рых в табл. 1 приведено суммарное содержание окиси алюми - ния и железа, отличаются пониженной водоустойчивостью по сравнению со стеклами, близкими к ним по химическому составу. Так, для стекол 36 и 37 с содержанием 3,2 и 3,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены значения удельной выщелачиваемости 3,0 и 2,9 мг/дм<sup>2</sup>. В то же время удельная выщелачиваемость стекла 35, содержащего 2,8% чистого глинозема, составила более низкое значение (m = 2,56). Это позволяет сделать опреде - ленное заключение об отрицательном влиянии окислов железа на водоустойчивость стекол.

Таким образом, результаты испытаний показывают, что из числа исследованных тарных стекол наибольшей химической устойчивостью отличаются стекла с пониженным содержанием щелочей (14 и 14,5%) и повышенным содержанием глинозема (4-6%). К числу водоустойчивых следует отнести ряд стекол, удельная выщелачиваемость которых составляет не более 1,5 мг/дм<sup>2</sup>. К ним относятся стекла следующих тарных заводов: "Минеральные воды", Киевский, Боржомский, Керченский, "Красное эхо", Воздвиженский, Константиновский, "Красный маяк", Валамазский. Самую низкую водоустойчивость показало стекло 41 (Велико-Бычковский стекольный завод) с высоким содержанием Na<sub>2</sub>O (16%) и низким Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,8%). Значение удельной выщелачиваемости его составило 4,6 мг/дм<sup>2</sup>, что в 5,6 раза превышает данный показатель для стекла 4 ("Минеральные Воды").

Таблица 3. Влияние окиси натрия на водоустойчивость стекол

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Na <sub>2</sub> O, %		ΔNa <sub>2</sub> O, %	m, мг/дм <sup>2</sup>		Δm	Δm ΔNa <sub>2</sub> O
	min	max		min	max		
2	14,30	15,60	1,30	1,84	2,98	1,14	0,877
2,5	14,10	16,00	1,90	1,30	3,49	2,19	0,153
3	14,40	15,00	0,60	1,60	2,38	0,78	1,300
3,5	14,50	16,00	1,50	1,48	3,10	1,62	1,080

## Л и т е р а т у р а

1. Siddappa G.S. The present position of glass containers for the fruit and vegetable preservation industry in India. - Food Science, 1960, vol. 9, N 1.
2. О химической устойчивости бутылок изобесцветленного стекла / Г.В.Кочеткова, Е.А.Лапина, Э.П.Бильтюкова, В.Ф.Прокопец. - Стекло и керамика, 1972, № 3.
3. Марьин Ю.И., Конопелько И.А. К вопросу методики определения химической устойчивости стекол. - В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности. Минск, 1973, вып. 2.
4. Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на высокоглиноземистые тарные стекла. - В сб.: Товароведение и легкая промышленность. Минск, 1974, вып. 1.

УДК 666.1.017

Ю.И.Марьин, И.А.Конопелько

ЗАВИСИМОСТЬ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ТАРНЫХ СТЕКОЛ  
ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Вопросом изучения влияния состава стекол на их химическую устойчивость занимались многие авторы [1, 2]. Ими были предложены эмпирические формулы, позволяющие коррелятивно описать химическую устойчивость стекол от их состава. Эти формулы применимы для малокомпонентных стекол и поэтому не имеют практической ценности. В работе [2] приводится формула, которая может быть применима только в узком интервале составов промышленных тарных стекол.