

И. А. Конопелько, Ю. И. Марьин, В. Д. Мазуренко

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СТЕКЛА ВОДОЙ

Химическая устойчивость является существенным свойством стекла, определяющим область его практического использования, поскольку в процессе эксплуатации оно подвергается различным химическим воздействиям. Изучению химической устойчивости стекол посвящено большое число исследований.

Однако в ряде работ [190—204] нет единого толкования процесса разрушения стекла в зависимости от времени и температуры. Это связано с тем, что при изучении химической устойчивости авторы пользовались различной методикой.

В данной работе приведены результаты исследования кинетики выщелачивания стекла при автоклавной обработке его водой. Для испытания было взято бутылочное стекло Боржомского завода следующего химического состава (вес. %): 68,4 SiO_2 ; 5,7 Al_2O_3 ; 1,4 Fe_2O_3 ; 9,2 CaO ; 0,8 MgO ; 14,5 Na_2O , которое отличается повышенной химической устойчивостью. Стекло определенной фракции и навески обрабатывалось в платиновом стакане водой в количестве 10 мл на 1 г стеклянного порошка. Водостойкость стекла выражалась удельной выщелачиваемостью в миллиграммах потери веса на 1 дм^2 поверхности зерен порошка. Удельная поверхность стеклянного порошка фракции 0,25—0,5 мм составила 1,95, фракции 0,5—1 мм — 0,90 и фракции 1—2 мм — 0,60 $\text{дм}^2/\text{г}$. Значения удельной выщелачиваемости стекла в зависимости от фракции и навески порошка стекла при различной длительности и температуре обработки его водой приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением длительности обработки порошка стекла водой от 0,5 до 5 часов выщелачиваемость его возрастает почти в 1,5 раза, а с повышением температуры от 105°C до 200°C в 2—2,5 раза. На удельную выщелачиваемость заметное влияние оказывают размер фракции порошка стекла и величина навески. Более высокие значения удельной выщелачиваемости стекла получены при крупной фракции порошка и меньшей навеске. Это можно объяснить тем, что выщелачивание

Табл. 1. Удельная выщелачиваемость стекла водой, мг/дм²

t°С	Длительность обработки стекла, час											
	0	0,5	1	5	0	0,5	1	5	0	0,5	1	5
	Навеска 1 г				Навеска 2 г				Навеска 5 г			
Фракция стекла 0,25—0,5 мм												
105	0,19	0,35	0,38	0,50	0,17	0,32	0,36	0,47	0,15	0,28	0,30	0,37
125	0,26	0,44	0,52	0,68	0,24	0,41	0,48	0,62	0,19	0,33	0,36	0,44
150	0,34	0,58	0,64	0,88	0,31	0,54	0,60	0,74	0,24	0,39	0,42	0,52
180	0,77	0,88	1,00	1,10	0,40	0,67	0,78	0,98	0,30	0,47	0,55	0,67
200	0,53	0,94	1,10	1,24	0,47	0,81	0,93	1,09	0,36	0,54	0,65	0,74
Фракция стекла 0,5—1 мм												
105	0,31	0,49	0,62	0,79	0,30	0,49	0,61	0,79	0,26	0,40	0,47	0,59
125	0,38	0,69	0,76	1,03	0,37	0,66	0,73	1,00	0,29	0,50	0,54	0,66
150	0,47	0,96	1,02	1,36	0,46	0,87	0,98	1,28	0,34	0,62	0,67	0,78
180	0,59	1,18	1,40	1,66	0,54	1,06	1,18	1,46	0,41	0,71	0,83	1,02
200	0,69	1,42	1,70	2,16	0,66	1,21	1,44	1,69	0,49	0,83	0,99	1,16
Фракция стекла 1—2 мм												
105	0,34	0,64	0,69	0,89	0,32	0,62	0,67	0,88	0,27	0,48	0,50	0,66
125	0,41	0,74	0,85	1,12	0,38	0,72	0,81	1,04	0,30	0,55	0,62	0,73
150	0,52	1,01	1,16	1,48	0,48	0,95	1,04	1,28	0,37	0,65	0,73	0,88
180	0,64	1,27	1,58	2,02	0,60	1,18	1,40	1,70	0,45	0,78	0,88	1,10
200	0,74	1,60	1,99	2,45	0,70	1,39	1,75	2,05	0,53	0,92	1,12	1,28

стекла в значительной степени зависит от диффузионных процессов. С уменьшением размеров зерен и увеличением высоты слоя порошка диффузия воды к свежей поверхности стекла через образующуюся вокруг зерен коллоидную пленку кремневой кислоты и отвод продуктов выщелачивания в раствор замедляются. Вместе с тем для мелкой фракции характерно снижение контактирующей с водой поверхности зерен в результате слипания их между собой. Это также подтверждается замедлением процесса выщелачивания с течением времени.

Зависимость удельной выщелачиваемости стекла от логарифма времени его обработки при различных температурах графически выражается прямыми (рис. 1), для которых можно написать общее уравнение $m = m_0 + k \ln \tau$.

В дифференциальной форме уравнение принимает вид: $\frac{dm}{d\tau} = k \cdot \frac{1}{\tau}$, где m — удельная выщелачиваемость, мг/дм²; τ — длительность обработки стекла при данной температуре, мин; k — коэффициент, характеризующий скорость выщелачивания.

Выражение $\frac{dm}{d\tau}$ представляет собой скорость выщелачивания стекла, величина которой обратно пропорциональна времени обработки его водой при данной температуре.

Опытным путем установлено, что значения коэффициента k и постоянной m_0 , численно равной удельной выщелачиваемости стекла при $\tau = 1$ мин, зависят от размера фракции, величины

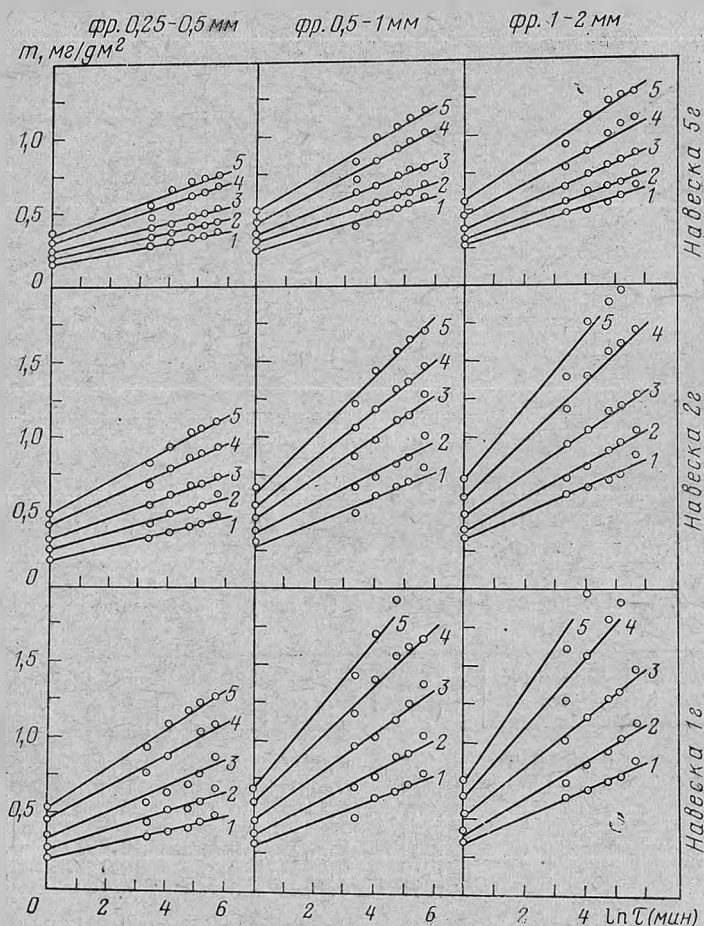


Рис. 1. Кинетические кривые удельной выщелачиваемости боржомского стекла:

1—105°C; 2—125°C; 3—150°C; 4—180°C; 5—200°C.

навески и температуры. Коэффициент скорости выщелачивания k для различных условий испытания стекла, вычисленный по наклону прямых рис. 1, приведен в табл. 2. По изменению коэффициента k в зависимости от величины навески и размера фракции

порошка стекла можно предположить, что он не является константой скорости химического взаимодействия стекла с водой,

хотя и подчиняется уравнению Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ [205]. Зависимость коэффициента k от абсолютной температуры, выраженная уравнением $\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT}$ показана на рис. 2. Из графика видно, что расположение и наклон прямых указывают на

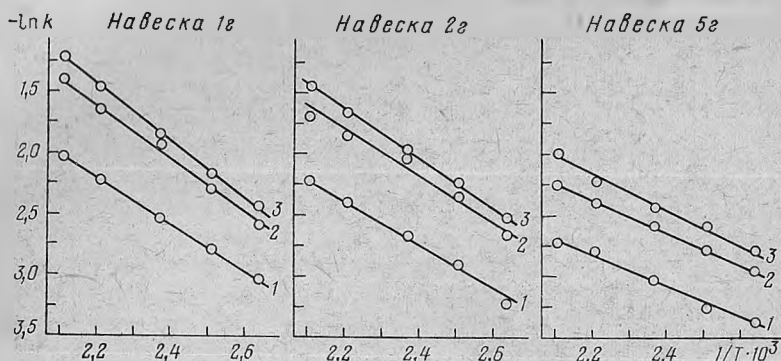


Рис. 2. Зависимость коэффициента выщелачивания k от температуры: 1—0,25—0,5 мм; 2—0,5—1 мм; 3—1—2 мм.

изменение значений k_0 и Q в зависимости от размера фракции и величины навески порошка стекла, подвергнутого изотермической обработке водой.

Табл. 2. Значения коэффициента k (мг/дм²) в уравнении $\frac{dm}{d\tau} = k \cdot \frac{1}{\tau}$

Навеска стекла, г	Фракция, мм	Температура обработки стекла водой, °С				
		105	125	150	180	200
1	0,25—0,5	0,048	0,061	0,078	0,108	0,130
	0,5—1	0,074	0,100	0,143	0,191	0,243
	1—2	0,087	0,113	0,156	0,230	0,295
2	0,25—0,5	0,040	0,055	0,069	0,091	0,108
	0,5—1	0,070	0,095	0,130	0,156	0,182
	1—2	0,081	0,108	0,138	0,190	0,234
5	0,25—0,5	0,034	0,038	0,048	0,061	0,065
	0,5—1	0,052	0,061	0,074	0,091	0,104
	1—2	0,061	0,074	0,087	0,108	0,134

По уравнению $\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$ были вычислены значения k_0 и Q , которые представлены в табл. 3. Приведенные данные показывают влияние навески фракции обрабатываемого порошка стекла на величину предэкспоненциального множителя k_0 . При

Табл. 3. Значения k_0 и Q в уравнении $\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$

Размер фракции	Величина навески, г								
	1			2			5		
	0,25— —0,5	0,5—1	1—2	0,25—0,5	0,5—1	1—2	0,25—0,5	0,5—1	1—2
$\ln k_0$	+1,95	+3,04	+3,63	+1,48	+2,34	+2,87	—0,01	+0,57	+1,12
k_0 , мг/дм ²	7,03	20,91	37,92	4,39	10,41	17,68	0,99	1,77	3,07
Q , кал/моль	3774	4226	4604	3509	3774	3997	2566	2679	2981

этом значения $\ln k$ определялись по соответствующим точкам, расположенным на прямых графика.

На основании анализа опытных данных можно сделать заключение, что при определении химической устойчивости стекол следует строго соблюдать постоянство величины навески и фракционного состава стеклянного порошка. Что касается величины Q , которая обычно представляет собой энергию активации, то она изменяется в значительно меньшей степени от фракции и навески стекла, чем k_0 . Согласно теории кинетики химических процессов [206], значение энергии активации должно быть постоянным для данного вещества. Изменение величины Q от фракционного состава и навески порошка стекла можно объяснить тем обстоятельством, что, во-первых, как указывалось выше, на процесс выщелачивания стекла существенное влияние оказывают диффузионные явления и, во-вторых, в процессе обработки стекла химический состав взаимодействующего с водой поверхностного слоя зерен изменяется в сторону обогащения кремнеземом за счет извлечения преимущественно щелочных окислов.

Обобщая результаты проведенного исследования, можно сделать вывод, что процесс выщелачивания стекла при автоклавной обработке водой подчиняется определенной кинетической зависимости, выражаемой уравнением $\frac{dm}{d\tau} = \frac{k_0}{\tau} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$. Он значительно зависит от размера фракции и величины навески порошка стекла, что обусловлено диффузионными явлениями. Коэффициент скорости выщелачивания k не следует принимать за константу скорости реакции, так как он не является постоянной величиной при различных фракциях и навесках подвергаемого автоклавной обработке порошка стекла.