

УДК 621.348.8:546.185

А. Г. Наливайко, В. С. Шашкин, И. А. Ратьковский.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА  
В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Большое место в современной технике занимают стеклообразующие системы, как бинарные, так и многокомпонентные, обладающие рядом специальных физико-химических свойств. Варка таких стекол осуществляется при повышенных температурах, когда основные компоненты шихты в значительной степени переходят в паробразное состояние. В результате не только теряется часть шихты, но и изменяется однородность стекла, что в свою очередь приводит к изменению состава, а следовательно, и физико-химических свойств стекла.

В связи с этим представляют интерес масс-спектральное исследование состава парогазовой фазы стекла типа  $Me_xO_y - Na_2O - P_2O_5$  ( $Me$  — элемент II, III группы Периодической системы) при испарении стекла с открытой поверхности и определение потерь его основных компонентов во времени в широком диапазоне температур. Предпринятое нами исследование проводилось с помощью прибора и по методике, описанным ранее [1], с той разницей, что использовались открытые платиновые ячейки.

В масс-спектре пара стекла при температуре 1030 К были зафиксированы ионные токи  $P_4O_{10}^+$ ,  $P_3O_7^+$ ,  $PO_2^+$ ,  $PO^+$ , а также  $Na^+$ ,  $NaPO_2^+$ ,  $NaPO^+$  в соотношениях, отвечающих индивидуальным  $P_4O_{10}$  и  $NaPO_3$  соответственно [2]. Следовательно, при испарении стекла в пар переходят молекулы  $P_4O_{10}$  и  $NaPO_3$  и, возможно, в незначительной степени  $Na$  и  $O_2$ .

С целью определения потерь фосфора в образце стекол во времени в широком диапазоне температур были сняты интегральные кривые тока  $P_4O_{10}^+$ , интенсивность которого пересчитывалась по температурной зависимости (полученной исходя из наклона температурной зависимости  $\Delta H_T = (155 \pm 8,6)$  кДж/моль) на единый масштаб измерения (рис. 1, а). Для последующего определения потерь фосфора в образце за счет отгонки  $P_4O_{10}$  данные были отнесены

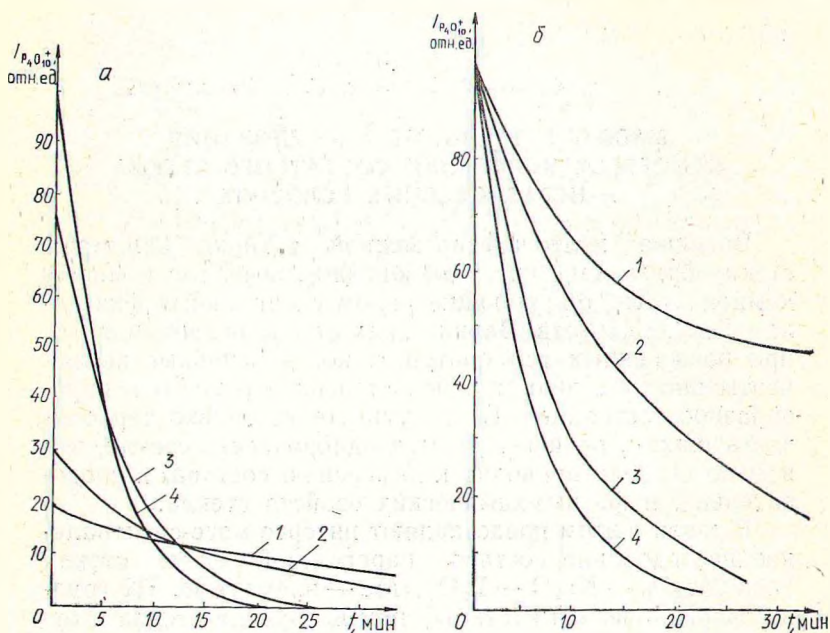


Рис. 1. Изменение интенсивности ионного тока  $P_4O_{10}^+$  ( $NaPO_2^+$ ) фосфатного стекла (навеска 100 мг) во времени при различных температурах:

а—экспериментальные данные; б—данные, пересчитанные к единой интенсивности ионного тока  $P_4O_{10}^+$ ; 1—1230 К; 2—1265 К; 3—1350 К; 4—1375 К

к единой интенсивности ионного тока  $I_{P_4O_{10}^+}$ , соответствующей началу испарения стекла (рис. 1, б). Аналогичные кривые были получены для ионного тока  $NaPO_2^+$ : ход кривых  $P_4O_{10}^+$  и  $NaPO_2^+$  для одних и тех же температур испарения практически совпадает.

Таким образом, можно считать, что потери фосфора

в образце стекла при варке в температурном диапазоне 1200—1440 К описываются кривыми изменения интенсивности ионного тока  $P_4O_{10}^+$ . Для построения диаграммы изменения молярной доли фосфора  $x_p$  в образце стекла во времени при различных температурах был проведен химический анализ остатка навесок на содержание фосфора (рис. 2). Ниже приводятся аналитические уравнения зависимости  $\ln x_p = f(t)$  для различных температур:

$$1231 \text{ К} \quad \ln x_p = 3,996 - 0,137t + 0,0026t^2,$$

$$1265 \text{ К} \quad \ln x_p = 4,081 - 0,112t + 0,0028t^2,$$

$$1351 \text{ К} \quad \ln x_p = 4,138 - 0,075t + 0,00125t^2,$$

$$1377 \text{ К} \quad \ln x_p =$$

$$= 4,059 - 0,0429t +$$

$$+ 0,00069t^2.$$

Уравнения получены из кривых, представленных на рис. 2. Относительная погрешность в расчетах не превышала 2%.

Как видно из рис. 2, значительные потери фосфора в образце наблюдаются, начиная с  $T = 1350 \text{ К}$ . При температурах порядка 1250 К и ниже фосфор отгоняется в значительно меньшем количестве и более равномерно. Следовательно, во избежание резкого изменения состава стекол в процессе варки и дальнейшей эксплуатации желательно ограничиться температурами, не превышающими 1250—1300 К.

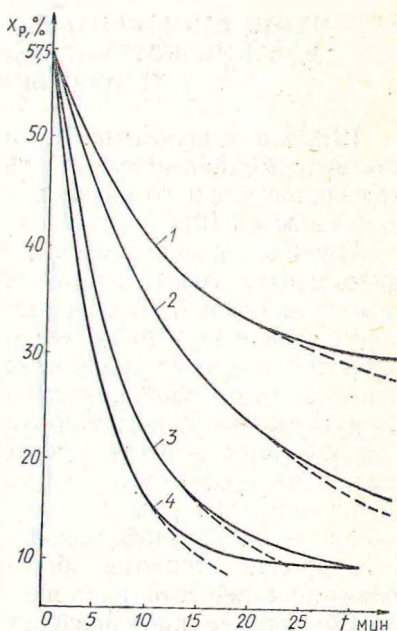


Рис. 2. Изменение молярной доли фосфора в фосфатном стекле во времени при различных температурах:

1—1230 К; 2—1265 К; 3—1350 К; 4—1375 К. Пунктирная линия соответствует изменению интенсивности ионного тока  $P_4O_{10}^+$  ( $NaPO_2^+$ ), сплошная — молярной доле фосфора после испарения навески согласно данным химического анализа

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ратьковский И. А., Тарасенков В. М., Яечко С. Э. и др. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных исследований // Химия и хим. технология.— Минск, 1976.— Вып. 11.— С. 105—111.

2. Ратьковский И. А., Ашуйко В. А., Урих В. А. и др. Термодинамическое исследование процессов парообразования метафосфатов элементов IА подгруппы Периодической системы // Химия и хим. технология.— Минск, 1976.— Вып. 10.— С. 3—25.

УДК 66.074.326+541.45

Г. Ф. Пинаев

### МЕТОД РАЦИОНАЛЬНОГО ПОДБОРА СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ

Широко известными методами прогнозирующего расчета термодинамических характеристик являются метод сравнительного расчета [1, 2] и метод электроотрицательностей [3].

Предложенный нами [4, 5] метод термохимических инкрементов сочетает преимущества обоих указанных методов и основан на использовании параметров ионов — термохимических инкрементов (ТИ), характеризующих кислотно-основные свойства катионогенов и анионогенов в реакциях образования солей. Шкала ТИ устанавливается отдельно для каждого термохимического класса солеобразных веществ и калибруется по эталонным рядам, в частности для бинарных бескислородных соединений — по хлоридам, для тройных кислородсодержащих — по сульфатам. Прогнозирующий расчет стандартной теплоты образования солей кислородсодержащих веществ из кристаллических (по возможности) оксидов можно произвести по формуле

$$-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ} [A_m^{+}(X_nO_p)^{-}] = 285 (\alpha^{-} - \alpha^{+})(\beta^{-} - \beta^{+}), \quad (1)$$

где  $-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ} [A_m^{+}(X_nO_p)^{-}]$  — стандартная теплота образования соли  $A_m^{+}(X_nO_p)^{-}$  из оксидов  $A_mO_{1/2}$  и  $X_nO_{p-\frac{1}{2}}$ ;  $\alpha^{-}$ ,  $\beta^{-}$  — ТИ аниона  $T_nO_p^{-}$ ;  $\alpha^{+}$ ,  $\beta^{+}$  — ТИ катиона  $A_m^{+}$  в составе соли  $A_mX_nO_p$ . Значения  $\beta^{+}$  принимаем равными 0, зна-