

1. Минимизация содержания свободного формальдегида в используемых карбамидоформальдегидных смолах. Синтез маломольных смол обеспечивает сокращение содержания свободного формальдегида и снижает его эмиссию из готовой продукции.

2. Достичь снижения токсичности возможно при помощи наполнителей, выступающих в качестве сорбентов (алюмосиликаты) и акцепторов (крахмалосодержащие добавки) по отношению к CH_2O . Однако, некоторые из акцепторов имеют высокую стоимость, что увеличивает себестоимость целевой продукции.

Таким образом, анализ научной и патентной литературы по этому вопросу показал, что наиболее перспективными являются акцепторы и сорбенты формальдегида. Они не только прочно связывают формальдегид, но и часто выступают в качестве модификатора. Для снижения выделения формальдегида перспективным является использование нескольких веществ одновременно. Это позволяет добиться значительного снижения эмиссии формальдегида. Целесообразны дальнейшие исследования в этом направлении, так как требования к выделению формальдегида увеличиваются.

УДК 666.01

Кинетика взаимодействия электродных стекол со фторсодержащими средами

Студентка 5 курса 8 гр. Буйденкова О.А.

Научный руководитель – Бобкова Н.М.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Разработка электродных стекол, устойчивых к фторсодержащим средам для изготовления рабочей (активной) части стеклянного электрода, является актуальной задачей при производстве рН метрических приборов на ПРУП «Гомельский завод измерительных приборов». В настоящее время такие электроды поставляются из стран Европы и СНГ.

Фторсодержащие среды, в частности растворы фтористоводородной кислоты, проявляют себя по отношению к силикатным стеклам как агрессивные реагенты, способные разрушать основную структурную сетку стекла. На таком их свойстве основан технологический процесс матирования или травления стекла растворами HF или фторидов с целью создания матовой или полуматовой поверхности, рассеивающей свет. Поэтому разработка составов стекол с повышенной устойчивостью к фторсодержащим средам на основе силикатных систем является сложной задачей и требует введение компонентов, способствующих повышению устойчивости стекол к фторидам. В качестве таких компонентов, на основании данных литературы выбраны ZrO_2 , P_2O_5 и F⁻ ион. Оксид циркония является уникальным компонентом, повышающим химическую устойчивость стекол, как к щелочным средам, так и кислотным [1]. Однако, введение ZrO_2 в составы стекол способствует повышению температуры синтеза стекол, вязкости и в ряде случаев приводит к потере прозрачности, вследствие ограниченной растворимости в силикатном расплаве. Кроме того, введение ZrO_2 свыше 2 мол.% приводит к ухудшению электродных характеристик стекол. Введение P_2O_5 способствует повышению устойчивости стекол к фторсодержащим средам [2]. Но содержание P_2O_5 в силикатных стеклах также ограничено из-за глушения последних вследствие ликвационных явлений и их структурной неоднородности. Интерес представляют фторсодержащие соединения – фториды щелочных и щелочноземельных металлов, введение которых в силикатные стекла приводит к повышению устойчивости последних к растворам HF и фторидов [3]. Положительный эффект от добавления галогена проявляется уже на стадии синтеза – улучшаются выработочные характеристики стекла. Замещение части кислорода в структурной сетке стекла эквивалентным количеством фтора приводит к получению анионной составляющей смешенного типа. Но в общем случае влияние фторидов неоднозначно. Фтор способствует увеличению химической устойчивости малостойких стекол и наоборот снижает ее при введении в химически стойкие стекла. Введение фторидов в силикатные стекла ограничено 4–5 мас.%, так как при большей концентрации приводит к глушению стекол за счет ограниченной растворимости фторидов в силикатном расплаве и выделению из расплава фторидов и силикофторидов в кристаллическом состоянии.

Составы электродных стекол синтезированы на основе $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (Cs_2O) системы, в которую вводились ZrO_2 , P_2O_5 и F в количестве от 0 до 5 мол.% в переменном соотношении. Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях при 1300 °С в газопламенной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Для измерения значений кислотоустойчивости стекол к фторсодержащим средам готовились штабики в соответствии с требованиями применяемых методик.

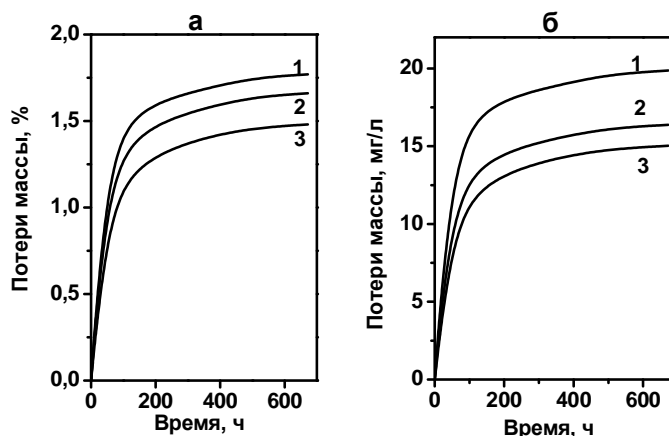
При изучении поведения экспериментальных стекол в растворе HF с концентрацией 1000 мг/л установлено, что линейная зависимость потерь массы стекла от времени выдержки наблюдается при выдержке в растворе только в течение первых 7 суток (168 часов). Как видно из приведенных зависимостей на рисунке при выдержке в растворе HF наблюдается пропорциональный рост потери массы от времени выдержки, что согласуется с закономерностями поведения силикатных стекол в растворах реагентов II группы, к которым

относятся растворы HF и фториды. Однако при дальнейшей выдержке до 28 суток (672 часа) наблюдается резкое замедление процесса разрушения стекла.

Скорость стравления постепенно снижается, и весь процесс останавливается. Следует предположить, что на поверхности образцов образуется защитный слой, препятствующий дальнейшему разрушению стекла. Согласно схеме приведенной в [4], разрушение силикатного стекла под действием HF идет следующим образом:

$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)_{\infty}-\text{O}-\text{Si}- + \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + (-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)_{\infty}\text{OH}$, то есть кроме фторида кремния образуется и гидросиликат.

В случае электродного стекла этот процесс, сопровождается взаимодействием HF с оксидом лития, входящим в состав стекла, с образованием фторида лития LiF. Последний, нерастворим и вначале выделяется в виде осадка, что и наблюдалось в ходе экспериментальных исследований. Следует ожидать, что на последующих стадиях взаимодействия HF со стеклом на поверхности образцов постепенно формируется слой гидросиликата («кремнеслоистая пленка»). Эта пленка защищает поверхность стекла от дальнейшего разрушения и процесс затухает. Однако, в соответствии с [5] в $\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ системах, содержащих фториды возможно формирование структурных групп $[\text{LaO}_{3/2}\text{F}]$, имеющих сильно-кислотный характер, что также будет ослаблять взаимодействие стекла с растворами HF.



Зависимость потери массы образцов стекол в % (а) и мг/л (б) при выдержке в растворе HF с концентрацией 1000 мг/л: 1–3 номера оптимальных составов

Таким образом, при использовании разработанных электродных стекол необходимо производить предварительную выдержку их растворах HF, что будет приводить к стабилизации процессов взаимодействия стекла и HF.

Литература

1. Парфенов, А.И. Электродные свойства стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ / А.И. Парфенов, Л.П. Филина. – Физика и химия стекла. – 1977. – Т.3 №2. – С. 161–167.
2. Демская, Э.Л. Химическая устойчивость стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ / Э.Л. Демская, Т.И. Прохорова, А.Г. Соколова // Физика и химия стекла.– 1990. – Т. 16, № 1. –С. 145–147.
3. Киприанов, А.А. Влияние фторидных добавок на электрические характеристики щелочно-силикатных электродных стекол/ А. А. Киприанов, Н. Г. Карпухина // Физика и химия стекла.–2001.–Т.27, №1.–С.108–115.
4. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983.– 432 с.
5. Карпухина, Н.Г. Электродные свойства некоторых фторсодержащих щелочно-силикатных стекол / Н.Г. Карпухина, А.А. Кирианов, // Физика и химия стекла. – 2001. – т. 27, № 1. – С. 101–107