

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

Василий Андреевич Шарагов,

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць*

Abstract: *The article deals with the principles of design of thermo-chemical treatment of the surface of glass containers by gaseous reagents. It also focuses on the regimes of the modification of the surface of the containers by gases. Gaseous reagents such as fluorine- and chlorine-containing gases and gas mixtures are used in the capacity of acid gases. In industrial conditions the treatment of glass containers with fluoride- and chlorine-containing reagents improves their chemical resistance by 1-2 orders, while the mechanical strength of glass increases by 30 %, thermal stability and microhardness - by 15 % . The article analyses the advantages and disadvantages of this technology.*

Ключевые слова: *технология, стеклянная тара, выщелачивание, кислый газ, химическая устойчивость, механическая прочность, термостойкость, микротвердость.*

1. Введение

В последние годы стекло испытывает острую конкуренцию со стороны пластмасс, жести и некоторых других материалов. Объемы производства стекла заметно уменьшились при выработке таких традиционных изделий, как тары для пищевых продуктов, химикатов и медикаментов, торговой посуды, светотехнических изделий, труб и т. д. Главными недостатками большинства видов стекла являются низкая механическая прочность, плохая термостойкость, а в некоторых случаях и недостаточная химическая стойкость [1].

Для устранения отмеченных недостатков разработаны различные методы изменения состава и структуры поверхностных слоев стекла. Существенным недостатком большинства методов упрочнения стекла является необходимость изменения технологии производства стеклоизделий. Это требует больших капитальных затрат и значительно повышает себестоимость выпускаемой продукции [2].

Простым и эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является термохимическая обработка химически активными газами [3-5]. Сущность этого метода заключается в выщелачивании поверхности стекла кислыми газами, в результате чего изменяется состав и структура его поверхностного слоя. Модификация поверхности стеклянной тары кислыми газами повышает ее химическую стойкость в десятки раз, при этом также возрастает механическая прочность на 20-30 %, термостойкость и микротвердость – на 10-15 %. Для обработки стекла можно использовать оксиды серы, хлорид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие газы, а также газовые смеси [3-8].

Цель настоящей работы заключалась в разработке технологии термохимической обработки тарных стеклоизделий газообразными реагентами.

Представленные данные основаны на большом экспериментальном материале, накопленном автором при проведении в течение более 30 лет многочисленных производственных испытаний на стекольных заводах Республики Молдовы, Украины и Российской Федерации.

2. Экспериментальная часть

Вначале проводились лабораторные эксперименты по термохимической обработке разных видов стеклянной тары кислыми газами. В качестве объектов исследований применялись банки, бутылки и флаконы из обесцвеченного стекла, бутылки из темно-зеленого стекла, бутылки и флаконы из коричневого стекла. Для опытов использовались стеклоизделия, которые отбирались на технологических линиях с разных стекольных заводов.

Примечание. Стеклянная тара отбиралась на стекольных заводах: Спировском (в таблице - ССЗ) и Яконовском (ЯСЗ) (Россия); Кишиневском (КСЗ) и Флорештском (ФСЗ) (Республика Молдова), Львовском бутылочном (ЛБЗ).

Стеклянная тара вырабатывалась на стеклоформирующих машинах секционного, роторного и карусельного типов. Для термохимической обработки тарного стекла использовались оксиды серы, азота и углерода, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, газовые смеси разного состава (например, смесь диоксида серы с дифторхлорметаном при разном объемном соотношении этих газов). Кроме того, в экспериментах также применялись растворы HF, HCl, HBr, HI, HNO₃ и NH₄OH, сера, аммонийные соли и другие жидкие и твердые вещества.

Химический состав некоторых видов тарных стекол представлен в табл. 1.

Химический состав тарных стекол

Таблица 1

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃					SO ₃
Тарное бесцветное ССЗ	72,45	2,62	0,08	6,72	4,70	13,18	0,19	0,21
Тарное бесцветное КСЗ	71,68	2,54	0,07	6,63	4,62	13,82	0,22	0,39
Тарное бесцветное ЯСЗ	72,97	2,44	0,08	6,35	3,61	14,06	0,17	0,36

Бутылочное темно-зеленое ФСЗ	69,43	4,97	1,27	9,84	0,33	14,22	0,20	0,38
Бутылочное темно-зеленое ЛБЗ	68,42	4,98	0,92	6,57	4,23	14,38	0,21	0,34

Интенсивность выщелачивания тарного стекла кислыми газами в лабораторных условиях оценивалась при помощи скорости экстракции Me^+ [4].

В лабораторных экспериментах установлены оптимальные параметры термохимической обработки тарного стекла газообразными реагентами для достижения максимального эффекта в повышении его эксплуатационных свойств. В целом интенсивность выщелачивания стекла газами в лабораторных условиях зависит, главным образом, от температуры стекла, природы реагента, продолжительности обработки, расхода газа на обработку и его влажности.

Последующие эксперименты по термохимической обработке тарных стекол кислыми газами выполнялись непосредственно на стекольных заводах. Отличительные особенности производственных испытаний по сравнению с лабораторными опытами: свежееотформованная поверхность стекла, малая продолжительность обработки (обычно не более одной секунды), сложность подачи реагента внутрь изделия и др. На основе многочисленных производственных экспериментов на разных стекольных заводах установлено, что обработку стекла газообразными реагентами целесообразно проводить на следующих стадиях технологического процесса производства стеклоизделий:

1. Во время чистового выдувания изделий.
2. На конвейере при транспортировке стеклоизделий от стеклоформирующих машин в печи отжига.
3. Во время отжига тары в лерах.

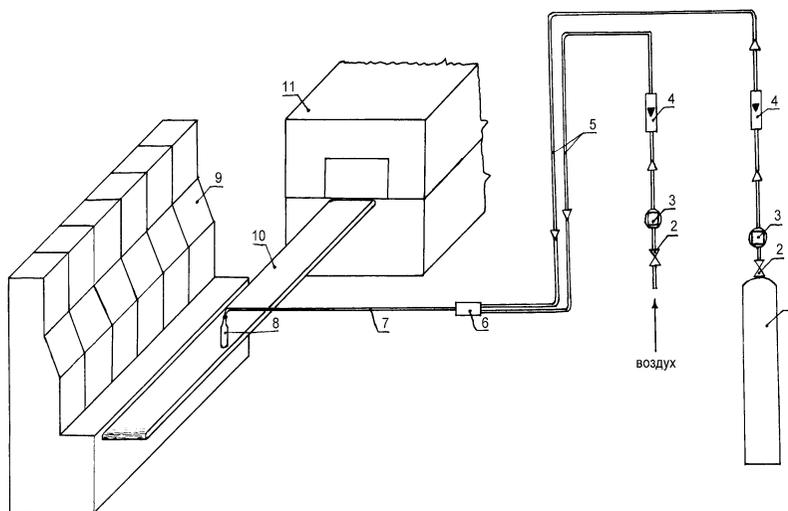


Рис.1.Схема установки для термохимической обработки стеклянной тары газовыми реагентами

1 – баллон с газовым реагентом; 2 – вентиль; 3 – редуктор; 4 – расходомер; 5 – шланг; 6 – смеситель газов; 7 – трубка; 8 – стеклоизделие; 9 – стеклоформирующая машина; 10 – конвейер; 11 – печь отжига.

Термохимической обработке подвергались бутылки и флаконы из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью от 0,05 до 1,5 л и банки вместимостью от 0,2 до 1,0 л. Принципиальная схема установки для термохимической обработки стеклянной тары газообразными реагентами при транспортировании ее от стеклоформирующей машины в лер представлена на рисунке. Рассмотрим достоинства и недостатки применения термохимической обработки газовыми реагентами для разных видов стеклотары на вышеуказанных стадиях технологического процесса производства стеклоизделий.

На стадии чистового выдувания стеклянной тары достигается высокий эффект в повышении химической стойкости стекла и упрощается процесс подачи газового реагента во внутрь изделия. В этом случае газообразный реагент удобно подавать в изделие через дутьевую головку. К достоинству такого способа обработки относится равномерное распределение реагента по всей внутренней поверхности изделия, причем дозирование газов является наиболее простым и точным по сравнению с другими способами обработки на последующих стадиях производства стеклянной тары. Главным недостатком такого способа обработки является отсутствие возможности для модификации наружной поверхности стеклоизделий. Кроме того, происходит быстрый износ деталей формовых комплектов, контактирующих с агрессивной средой. Время обработки соответствует длительности процесса чистового выдувания изделий. Реализация данного способа термохимической обработки стеклоизделий

затруднена из-за необходимости устанавливать отдельные линии подачи газового реагента на каждую форму стеклоформирующей машины.

Несомненные достоинства имеет способ термохимической обработки стеклоизделий газовыми реагентами на конвейере при транспортировании их в лер. При таком варианте обработки можно добиться максимального эффекта в повышении механических свойств (механической прочности, микротвердости), термостойкости и химической стойкости. Однако размещение оборудования для подачи реагента на тару на конвейере и возле него ухудшает обслуживание технологической линии. Наибольшая сложность с внедрением такого способа обработки связана с необходимостью использования специального оборудования для точной дозировки малых порций газа, особенно на высокоскоростных линиях. Один из вариантов расположения установки для термохимической обработки тары газами при ее транспортировании в лер показан на рисунке.

Совмещение термохимической обработки газовыми реагентами с отжигом стеклоизделий наименее целесообразно, так как процесс модификации поверхностных свойств стекла становится трудно управляемым. Следует учесть, что при таком способе обработки быстро происходит коррозия печи отжига и конвейерной сетки. Данная технология термохимической обработки представляет интерес, если реагент вводится в изделие до начала отжига. В этом случае реагент можно подавать в изделие не только в газообразном состоянии, но и в виде таблеток, гранул или порошка.

В производственных экспериментах применялись газообразные реагенты неорганического и органического происхождения. Основные параметры термохимической обработки стеклянной тары газообразными реагентами следующие: температура стеклоизделия – 450-700 °С, продолжительность обработки – 1-2 с, объемная доля газового реагента от вместимости изделия – 0,001-10,0 %.

После термохимической обработки газообразными реагентами водостойкость поверхности стекла возрастает в десятки раз, механическая прочность стеклоизделий (сопротивление внутреннему гидростатическому давлению для бутылок и банок, сопротивление усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса для банок) повышается на 10-20 %, термостойкость и микротвердость – на 5-15 %. Испытания показали, что наибольший эффект в повышении эксплуатационных свойств стеклоизделий достигается при использовании для термохимической обработки смесей фторхлорсодержащих реагентов с диоксидом серы. Далее по своей эффективности в убывающем порядке газы располагаются следующим образом: дифтордихлорметан, дифторхлорметан, фторид водорода, хлорид водорода, триоксид серы, диоксид серы, диоксид азота. Диоксид углерода при исследованных режимах обработки не влиял на свойства стекла.

Пример влияния термохимической обработки бутылок газообразными реагентами на Яконовском стекольном заводе на водостойкость стекла показан в табл. 2.

Таблица 2

Водоустойчивость бутылок из обесцвеченного стекла вместимостью 0,5 л, обработанных газообразными реагентами

Газ	Расход газа на бутылку, мл	Объемная доля газа, %	Водоустойкость, мг Na ₂ O	Характер налета выщелачивания
Без обработки	-	-	0,105	отсутствует
CF ₂ Cl ₂	0,02	0,004	0,108	отсутствует
	0,1	0,02	0,087	отсутствует
	0,3	0,06	0,038	отсутствует
	0,5	0,10	0,000	следы
	2,0	0,40	0,004	интенсивный
	5,0	1,00	0,010	"пригорает"
CHF ₂ Cl	0,02	0,004	0,107	отсутствует
	0,1	0,02	0,090	отсутствует
	0,3	0,06	0,042	отсутствует
	0,5	0,10	0,003	следы
	1,0	0,20	0,003	слабый
	2,0	0,40	0,012	интенсивный
	5,0	1,00	0,007	"пригорает"
SO ₂	0,3	0,06	0,084	отсутствует
	0,5	0,10	0,067	следы
	5,0	1,00	0,023	слабый
	25,0	5,00	0,012	интенсивный
CF ₂ Cl ₂ c SO ₂ (1:1)	0,02	0,004	0,102	отсутствует
	0,1	0,02	0,055	слабый
	0,5	0,10	0,000	интенсивный
	5,0	1,00	0,013	"пригорает"
NO ₂	25	5,00	0,063	отсутствует
HCl	0,5	0,10	0,039	слабый
	5,0	1,00	0,000	интенсивный
	25	5,00	0,012	"пригорает"
HF	0,5	0,10	0,000	следы
	5,0	1,00	0,014	интенсивный
	25	5,00	0,020	"пригорает"
CO ₂	100	20	0,105	отсутствует
	500	100	0,107	отсутствует

Допустимое значение водоустойчивости бутылочного стекла по ГОСТ 13906-78 составляет не более 0,108 мг Na₂O. Данные табл.2 показывают, что

необработанные бутылки по водостойчивости соответствуют требованиям стандарта. Термохимическая обработка бутылок дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном резко улучшает их водостойчивость. На достигаемый эффект влияют температура стекла и газа, продолжительность обработки, объем газового реагента, вводимого в одну бутылку, вместимость изделий и их конфигурация и другие факторы.

Режимы термохимической обработки бутылок газовыми реагентами: температура изменялась от 500 до 700 °С, продолжительность обработки не превышала 1-2 с, расход газа на одну бутылку изменялся от 0,02 до 25,0 мл, объемное соотношение между газовым реагентом и воздухом для его раздувания изменялось от 1:10 до 1:999.

Результаты, представленные в табл.2, показывают, что резкое повышение водостойчивости бутылок достигалось по двум принципиально различным режимам обработки. В первом случае в бутылки подавался объем фторхлорсодержащего реагента от 2,0 до 10,0 мл и более. В результате взаимодействия на поверхности стекла образовывался интенсивный белый налет, что свидетельствует о протекании процесса выщелачивания. Реакция стекла с газами протекает практически мгновенно. На поверхности бутылок отмечалось "пригорание" налета, который не смывался даже горячей водой, что повлияло на результаты по определению водостойчивости стекла.

Радикальное повышение водостойчивости бутылок достигалось по второму режиму обработки, когда в одно изделие вводилось менее 2,0 мл фторхлорсодержащего газа. Из данных табл. 2 видно, что водостойчивость бутылок при этом не превышала 0,003 мг Na₂O или Na⁺ вообще не экстрагировался из стекла водой. На поверхности стекла при указанном режиме обработки получался едва заметный налет, а иногда он совсем отсутствовал. Следовательно, в этом случае выщелачивания поверхности стекла практически не происходило. Механизм такого взаимодействия мало изучен.

Из полученных данных следует, что для радикального повышения водостойчивости бутылок оптимальный объем фторсодержащего газа на одно изделие должен составлять примерно 0,1 % от его вместимости.

Существенное повышение водостойчивости стекла получено также при выщелачивании бутылок сернистым газом, однако при одинаковых условиях обработки более высокий эффект получен при использовании фторхлорсодержащих реагентов. Наиболее интенсивно выщелачиваются бутылки смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы (см. табл. 2). Диоксид углерода вообще не изменяет водостойчивость бутылочного стекла.

Экспериментально установлено, что механические свойства и термостойкость стеклянной тары повышаются сильнее, когда обработке газами подвергаются не только внутренняя поверхность изделий, но и наружная. Автор установил, что при обдувании свежееотформованных стеклоизделий газообразными реагентами только снаружи их эксплуатационные свойства практически не повышаются. Объясняется это тем, что наружная поверхность стеклоизделий контактирует с холодным воздухом и имеет более низкую

температуру, чем внутренняя поверхность. Вследствие этого такие газообразные реагенты, как дифтордихлорметан и дифторхлорметан не нагреваются до температуры, при которой они распадаются с образованием кислых газов и, соответственно, по этой причине не происходит выщелачивание поверхности стекла. Для устранения указанного недостатка в зону реакции подводится пламя, благодаря которому при термохимической обработке газообразными реагентами повышаются физико-химические свойства стеклоизделий [9]. Механическая прочность стеклянной тары после одновременной обработки ее внутренней и наружной поверхности смесями газов возрастает на 20-30 %.

В производственных экспериментах для обработки стеклоизделий также применялись жидкие и твердые реагенты. Так как при обычных условиях такие реагенты, как диоксиды серы и азота, фторид и хлорид водорода представляют собой токсичные газы, а их получение и хранение сопряжено с серьезными трудностями, то внутрь бутылок вместо газов вводились соответствующие растворы кислот. По эффективности растворы кислот уступают газам, но их проще дозировать при термохимической обработке стеклоизделий.

Впервые нами разработан способ повышения химической стойкости полых стеклоизделий, хранившихся на складе или находившихся в эксплуатации. Сущность методики обработки заключается в подаче в стеклоизделие при комнатной температуре реагента и проведении затем термообработки [5, 10-12].

На основе производственных испытаний сформулированы принципы, которыми следует руководствоваться при разработке технологии термохимической обработки промышленных стеклоизделий химически активными газами.

- Технология производства стеклоизделий в процессе обработки их газообразными реагентами не должна изменяться. Термохимическая обработка газами не должна снижать производительность машинно-линий.
- Оборудование для подачи реагентов на стеклоизделия не должно создавать помех для обслуживания технологического оборудования. В случае необходимости оборудование для термохимической обработки стеклоизделий газообразными реагентами должно легко и быстро демонтироваться.
- Термохимическая обработка стеклоизделий газообразными реагентами на технологических линиях должна проводиться в непрерывном режиме.
- При использовании агрессивных и токсичных газов необходимо предусмотреть эвакуацию и нейтрализацию избытка реагентов
- Необходимо иметь оборудование для точной дозировки реагентов.
- Для обработки штучных изделий, вырабатываемых на высокоскоростных линиях, целесообразно использовать фторхлорсодержащие газы, которые наиболее быстро реагируют с поверхностью стекла и в наибольшей мере повышают его эксплуатационные свойства.

- Процесс дозировки газов для обработки полых стеклоизделий можно упростить путем использования твердых или жидких соединений, при нагревании которых образуются активные газовые среды.
- Избыток газов при термохимической обработке вреден, так как продукты реакции пригорают к поверхности стекла и не удаляются даже горячей водой.

Выводы

1. Определены принципы, которыми следует руководствоваться при разработке технологии термохимической обработки промышленных стеклоизделий химически активными газами.
2. Экспериментально установлено, что термохимическую обработку стеклотары газами целесообразно проводить на стадиях чистового выдувания изделий, на конвейере при транспортировании свежееотформованной тары в лер и во время ее отжига.
3. Определены основные параметры термохимической обработки стеклянной тары газообразными реагентами.
4. Термохимическая обработка стеклянной тары газообразными реагентами повышает водостойкость поверхности стекла в десятки раз, при этом также возрастает его механическая прочность, термостойкость и микротвердость.
5. При повышении температуры, увеличении расхода реагента на обработку и ее продолжительности эксплуатационные свойства стеклотары улучшаются, однако избыток реагента вреден, так как продукты реакции не удаляются с поверхности стекла.
6. Впервые разработан способ повышения физико-химических свойств полых стеклоизделий, которые хранились на складе или находились в эксплуатации.

Использованная литература

1. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, С. И. *Механические свойства стекла. Обзорная информация*. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
3. БЕЗБОРОДОВ, М. А. *Химическая устойчивость силикатных стекол*. Минск.: Наука и техника, 1972. 304 с.
4. ШАРАГОВ, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
5. SHARAGOV, V. A. *Increasing chemical stability of annealed hollow glassware*. *Glass and Ceramic*. 1993. V. 50, №7. P. 280–282. *Стекло и керамика*. 1993. № 7. С. 5-7.
6. HENSE, C. R., МЕЧА, J., SCHAEFFER, H. A. *Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases*. *Glasstech. Ber.* 1990. V. 63, № 5. P. 127-134.

7. HUBERT, F. Improving the chemical durability of hollow glass containers by a combined fluorine - SO₃ treatment. Riv. star. sper. vetro. 1986. V. 16, № 6. P. 29-35.
8. RYDER, R. J., POAD, W. J., PANTANO, C. G. Improved Internal Treatments for Glass Containers. J. Can. Ceram. Soc. 1982. V. 51. P. 21-28.
9. ШАРАГОВ, ВАСИЛИЙ А., ЯЩИШИН, И. Н., КИРИЛЮК, А. В., ШАРАГОВ, ВИКТОР А. Способ термохимической обработки полых стеклоизделий. Авторское свидетельство СССР. № 1 058 916. Бюл. изобр. № 45 от 07.12.83.
10. Universitatea de Stat "A. Russo". *Procedeu de tratament termochimic*: Şaragov, V. Brevet de invenţie al Republicii Moldova Nr 379 C2. C 03C 23/ 00. BOPI. Nr 1 de la 31.01.96.
11. Бельцкий государственный педагогический институт им. А. Руссо. *Способ термохимической обработки*: Шарагов, В. А. Патент Российской Федерации № 1 812 166. C 03C 23/00. Бюл. изобр. № 16 от 30.04.93.
12. ШАРАГОВ, В. А. *Повышение химической стойкости отожженных полых стеклоизделий*. Стекольная промышленность. Экспресс-обзор ВНИИЭСМ (Москва). 1992. Вып. 1. С. 19-21.