

ПОВЫШЕНИЕ КИСЛОУСТОЙЧИВОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТАРНОГО ОБЕСЦВЕЧЕННОГО СТЕКЛА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ФТОРХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Шарагов В. А., д. х. н., доцент,¹

Дука Г. Г., академик, д. х. н., профессор²,

Курикеры Г. И.¹

¹Бельцкий государственный университет им. А. Руссо, Республика Молдова

²Академия наук Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

Исследовано влияние термохимической обработки тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими газообразными реагентами на его кислотоустойчивость. Определен оптимальный режим выщелачивания тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими реагентами для повышения его кислотоустойчивости.

The article presents the results of the study on influence of thermochemical treatment of container colorless glass subjected to treatment with fluorine- and chlorine-containing gaseous reagents to determine its acid resistance. We have determined the optimal regime of dealkalization of container colorless glass with fluorine- and chlorine-containing reagents to increase its acid resistance.

Ко многим видам стеклоизделий массового производства (стеклянной таре, сортовой посуде, листовому стеклу, светотехническим и медицинским изделиям и др.) предъявляются повышенные требования к химической устойчивости. Так, например, в некоторых случаях химическая устойчивость стеклотары является недостаточной, вследствие чего портятся хранимые в ней продукты [1]. Наиболее высокой эффективностью для повышения химической устойчивости поверхности стекла отличается метод выщелачивания кислотными газами.

На стекольных заводах термохимическая обработка стеклянной тары и листового стекла сернистым газом применяется около ста лет [2]. В работах [3-4] вместо токсичного сернистого газа предлагается применять фторхлорсодержащие газообразные реагенты. В обычных условиях фторхлорсодержащие соединения (дифтордихлорметан, дифторхлорметан и др.) относятся к физиологически безвредным веществам, на которые не установлены нормы предельно допустимых концентраций [5]. При температуре выше 300 °С галогенопроизводные углеводородов в присутствии влаги распадаются с образованием фтористого и хлористого водорода.

В наших исследованиях термохимическая обработка промышленных стеклоизделий разного назначения фторхлорсодержащими газообразными реагентами повышала их водоустойчивость в десятки раз, при этом также возрастала механическая прочность стекла на 20-30 %, термостойкость и микротвердость - на 10-20 % [6].

Цель работы заключалась в определении влияния термохимической обработки тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими

газообразными реагентами на его кислотоустойчивость.

Объектами исследований являлись банки, бутылки и флаконы из обесцвеченного стекла вместимостью от 0,05 до 1,5 л. Стеклообразующая тара вырабатывалась на стеклоформирующих машинах секционного и роторного типов. В качестве фторхлорсодержащих реагентов применялись технические дифтордихлорметан и дифторхлорметан.

Термохимическая обработка образцов стекла фторхлорсодержащими газами проводилась в лабораторных и промышленных условиях. Лабораторные режимы термохимической обработки образцов стекла: температура – изменялась от 300 до 600 °С, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 60 мин.

Термохимическая обработка стеклянной тары выполнялось в производственных условиях на охлаждающих столиках стеклоформирующих автоматов, на конвейере при транспортировании изделий на отжиг, а также во время отжига. Режимы обработки свежесформованной тары: температура стекла – изменялась от 450 до 600 °С, объем газообразного реагента на одно изделие – от 0,05 до 100 мл, продолжительность – от 1 с до 30 мин. Никаких специальных мер предосторожности с обработанными изделиями не предпринималось.

После термохимической обработки стеклянной тары дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном, как в лабораторных, так и в промышленных условиях, на поверхности образцов наблюдалось образование продуктов реакции разной интенсивности. Состав продуктов химической реакции тарного стекла с фторхлорсодержащими реагентами определялся при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа [6]. Анализ показал, что в результате термохимической обработки тарных стекол, как дифтордихлорметаном, так и дифторхлорметаном, образуются хлориды натрия и калия. Интересно отметить, что в продуктах реакции тарных стекол с фторхлорсодержащими реагентами отсутствуют фториды. Наличие в продуктах реакции хлоридов натрия и калия является доказательством протекания процесса выщелачивания.

Кислотоустойчивость образцов стекла, термохимически обработанных фторхлорсодержащими газообразными реагентами, характеризовалась потерями массы при их кипячении в 150 мл 1 н. раствора H_2SO_4 марки "хч" в течение 10 часов. Средняя квадратическая ошибка среднего арифметического результата экспериментов составляла $\pm 0,02$ мг/дм². Кислотоустойчивость необработанного стекла составила 8,27 мг/дм².

В проведенных экспериментах определялось влияние следующих факторов на кислотоустойчивость обработанного стекла: температуры, объема реагента на одну обработку и продолжительности обработки.

Влияние температуры на кислотоустойчивость обработанного стекла представлено в таблице (во всех экспериментах объем газообразного реагента на одну обработку составлял 15 л, а продолжительность подачи реагента равнялась 15 мин).

Кислотоустойчивость тарного стекла в зависимости от температуры
обработки дифторхлорметаном

Температура, °С	Потери массы, мг/дм ²	Уменьшение потерь массы, мг/дм ²
20	8,27	-
300	8,21	0,06
400	6,74	1,53
500	3,52	4,75
600	0,84	7,43

Из приведенных данных следует, что обработка при температуре 300 °С практически не изменяет кислотоустойчивость стекла, но уже при 400 °С заметно уменьшается экстракция Na⁺ из стекла. При повышении температуры обработки SF₂Cl₂ от 300 до 600 °С потери массы обработанного стекла уменьшаются в несколько раз. Следовательно, выщелачивание стекла дифторхлорметаном резко повышает его кислотоустойчивость. Аналогичный результат получен при использовании для термохимической обработки тарного стекла дифтордихлорметана. Увеличение объем реагента на одну обработку и продолжительности обработки повышает кислотоустойчивость стекла. Установлен оптимальный режим выщелачивания тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими реагентами для повышения его кислотоустойчивости в лабораторных условиях: температура – 600 °С, объем газообразного реагента 15 л, продолжительность – 15 мин.

Термохимическая обработка стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами в производственных условиях также в несколько раз повышает кислотоустойчивость стекла.

Список использованных источников

1. Макеева А. Н. К вопросу о контроле качества стеклотары / А. Н. Макеева, Л. Н. Квашина, Л. Н. Иванова и др. // Фермент. и спирт. пром-сть. - 1977. - № 6. - С. 9-11.
2. Murgatroyd J. B. Tests for Glassware / J. B. Murgatroyd // Glass. - 1931.- V. 8. - № 7.- P. 272-277.
3. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / В. А. Шарагов. - Кишинев: Штиинца, 1988. - 130 с.
4. Hense C. R. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases / C. R. Hense, J. Mecha, H. A. Schaeffer // Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. – 1990. - Vol. 63. - Nr. 5. - P. 127-134.
5. Томановская В. Ф. Фреоны. Свойства и применение. Справочник. / В. Ф. Томановская, Т. Е. Колотова. - Ленинград: Химия, 1970. - 182 с.
6. Шарагов В. Повышение химической устойчивости стеклянной тары термохимической обработкой фторсодержащими реагентами / В. Шарагов, Г. Курекеру // Revistă Tehnoscopia. – 2014. - №1(10). - С. 37-43.