



УДК 666.1.053.65:620.195

**IMPROVING PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GLASS
CONTAINERS BY THERMOCHEMICAL TREATMENT WITH
FLUORINE- AND CHLORINE-CONTAINING GASEOUS REAGENTS
ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛЯННОЙ
ТАРЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ФТОРХЛОРОСодержащими
ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

Kurikeru G.I. / Курикеру Г. И.*PhD student / аспирант***Sharagov V.A. / Шарагов В.А.***SPIN: 0000-0000-5690-2711**d.ch.s., as.prof. / д.х.н., доц.***Tsurkan I.I. / Цуркан И.И.***jun.res.fel./ м.н.с.**Alecu Russo Balti State University, Balti, Republic of Moldova, Pushkin str., 38, 3100**Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, Бельцы,**Республика Молдова, ул. Пушкина, 38, 3100*

Аннотация. В производственных условиях исследовано влияние термохимической обработки фторхлорсодержащими газообразными реагентами на механическую прочность, микротвердость, термостойкость и химическую устойчивость стеклянной тары. В экспериментах применялись дифтордихлорметан, дифторхлорметан, раствор фтористоводородной кислоты и фторид аммония. Разработаны два режима термохимической обработки для повышения физико-химических свойств стеклянной тары. Обсуждаются вероятные механизмы изменения состава и структуры поверхностных слоев тарного стекла, подвергнутого обработке фторхлорсодержащими газообразными реагентами.

Ключевые слова: стеклянная тара, фторхлорсодержащий газообразный реагент, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, термохимическая обработка, выщелачивание, механическая прочность, микротвердость, термостойкость, химическая устойчивость.

Введение. В экономически развитых странах выпуск стеклянной тары (банок, бутылок, флаконов) составляет 55-80 % от общей массы всех видов стеклоизделий массового производства. Широкое применение тары обеспечивают высокие санитарно-гигиенические свойства стекла - не выделяет токсичных веществ и сохраняет вкус и запах продуктов [1].

К главным недостаткам стеклянной тары относятся низкая механическая прочность, плохая термостойкость, а в некоторых случаях недостаточная химическая устойчивость и твердость. Слабые эксплуатационные свойства приводят к значительным потерям стеклоизделий в технологическом процессе производства, при их хранении, транспортировании, на линиях расфасовки продуктов и в процессе эксплуатации. Потери стеклянной тары, в том числе и с продуктами составляют в среднем 3-5 % [1].

Цель настоящих исследований заключалась в изучении возможности повышения эксплуатационных свойств стеклянной тары термохимической обработкой фторхлорсодержащими реагентами.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования применяли бутылки и флаконы из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью



от 0,05 до 1,5 л и банки из обесцвеченного стекла вместимостью от 0,2 до 1,0 л. Химические составы стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические составы тарных стекол

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Другие
Тарное обесцвеченное	71,60	2,61	0,08	6,67	4,74	13,65	0,33	0,41	-
Бутылочное темно-зеленое	71,86	2,51	0,73	9,90	0,32	13,94	0,17	0,35	0,15 Cr ₂ O ₃

Табличные данные свидетельствуют о существенном различии в содержании Fe₂O₃, CaO и MgO в приведенных составах стекол, в то время как содержание Na₂O, SiO₂, Al₂O₃ и SO₃ отличается незначительно.

В качестве фторсодержащих реагентов применяли дифтордихлорметан, дифторхлорметан, раствор фтористоводородной кислоты и фторид аммония. Эффективность термохимической обработки стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами сопоставляли с результатами экспериментов, в которых применялся диоксид серы.

Термохимическую обработку стеклянной тары выполняли в производственных условиях на охлаждающих столиках стеклоформирующих автоматов и на конвейере при транспортировании изделий на отжиг. Режимы обработки стеклоизделий: температура – изменялась от 500 до 600 °С, продолжительность – от 1 до 5 с. Никаких специальных мер предосторожности с обработанными изделиями не предпринимали.

Бутылки и флаконы испытывали на водостойчивость по методу выщелачивания внутренней поверхности стеклоизделий в соответствии с действующими стандартами.

Механические свойства стеклянной тары характеризовались сопротивлением внутреннему гидростатическому давлению (СВГД), сопротивлением усилию сжатия в направлении вертикальной оси корпуса (СУСНВО), сопротивлением усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса (СУСНПС) и микротвердостью.

Для бутылок и банок СВГД определяли в соответствии с действующими стандартами. Давление равномерно поднимали до тех пор, пока стеклоизделие не разрушалось. Банки испытывали на СУСНВО и на СУСНПС с помощью прессы З-0,5 У4.2. Количество стеклоизделий для испытаний в каждой партии составляло не менее 20 штук. Для выявления структурных изменений, присущих процессу выщелачивания стекла кислыми газами, проводили измерение его микротвердости на микротвердомере ПМТ-3М по общепринятой методике.

Сущность метода определения термостойкости стеклотары состоит в нагревании изделий в резервуаре с горячей водой и их резком охлаждении в ванне с холодной водой. Изделия вставляли в металлическую кассету, а затем помещались в ванну с горячей водой, в которой выдерживались 15 мин. После



этого кассету с изделиями быстро переставляли в резервуар с холодной водой. Затем изделия визуально просматривали и из кассеты удаляли разрушенные и дефектные образцы. Для последующего испытания температуру горячей воды повышали на 5°C , т. е. перепад температур возрастал. Если после повторного контроля оставались не разрушенные изделия, то эксперимент снова продолжали, причем температуру горячей воды вновь повышали на 5°C . Испытания продолжали до полного разрушения всех изделий в кассете, а затем рассчитывали значение максимальной термостойкости стеклоизделий.

Пример эффективности применения термохимической обработки бутылок газообразными реагентами для повышения водостойкости стекла показан в табл. 2.

Таблица 2

Водостойкость бутылок для водки вместимостью 0,2 л, обработанных газообразными реагентами

Реагент	Расход реагента на бутылку, мл	Объемная доля газа, %	Водостойчивость, мг Na_2O	Характер налета выщелачивания
CF_2Cl_2	0,1	0,05	0,063	отсутствует
	0,15	0,075	0,024	следы
	0,2	0,10	0,006	следы
	0,4	0,20	0,000	слабый
	1,0	0,50	0,003	интенсивный
	2,0	1,00	0,006	"пригорает"
	5,0	2,50	0,012	"пригорает"
CHF_2Cl	0,1	0,05	0,072	отсутствует
	0,2	0,10	0,003	следы
	0,5	0,25	0,000	слабый
	1,0	0,50	0,009	интенсивный
	2,0	1,00	0,009	"пригорает"
	10,0	5,00	0,015	"пригорает"
SO_2	0,2	0,10	0,078	следы
	2,0	1,00	0,027	слабый
	10,0	5,00	0,015	интенсивный
Без обработки	-	-	0,090	отсутствует

Допустимое значение водостойкости бутылок для водки вместимостью 0,2 л по стандарту составляет не более 0,93 мг Na_2O .

Данные табл.2 показывают, что необработанные бутылки по водостойкости соответствуют требованиям стандарта. Термохимическая обработка бутылок CF_2Cl_2 и CHF_2Cl резко улучшает их водостойкость. На достигаемый эффект влияют: температура стекла; продолжительность обработки; объем и влажность газообразного реагента, вводимого в одну бутылку; вместимость изделий и их конфигурация и другие факторы.



Необходимо подчеркнуть, что повышение водоустойчивости бутылок достигалось по двум принципиально различным режимам обработки. В первом случае в бутылки подавался объем фторхлорсодержащего реагента от 1,0 до 10,0 мл. В результате химического взаимодействия на поверхности стекла образовывался интенсивный белый налет из продуктов реакции, что свидетельствует о протекании процесса выщелачивания. Реакция стекла с фторхлорсодержащими газообразными реагентами происходит практически мгновенно и очень интенсивно. На некоторых бутылках отмечалось "пригорание" налета, который не полностью смывался водой, что отразилось на результатах по определению водоустойчивости стекла.

Радикальное повышение водоустойчивости бутылок достигалось по второму режиму обработки, когда в одно изделие вводилось менее 1,0 мл фторхлорсодержащего реагента. Из данных табл. 2 видно, что водоустойчивость бутылок при этом не превышала 0,006 мг Na_2O или Na^+ вообще не экстрагировался из стекла водой. На поверхности стекла при указанном режиме обработке получался едва заметный налет, а иногда он совсем отсутствовал. Следовательно, в этом случае выщелачивания поверхности стекла практически не происходило. Таким образом, для радикального повышения водоустойчивости бутылок оптимальный объем фреона на одну бутылку составляет примерно от 0,1-0,2 % от его вместимости. Выщелачивание бутылок сернистым газом повышает водоустойчивость стекла, но в меньшей мере по сравнению с обработкой фреонами (см. табл. 2).

Нами установлено, что выщелачивание промышленных стеклоизделий разного назначения газообразными реагентами сопровождается уплотнением поверхностного слоя стекла и повышением его микротвердости [2]. Микротвердость тарных стекол, обработанных дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном по первому режиму, возрастает на 10-15 % (при нагрузке на индентор алмазной пирамиды 0,2 Н), что подтверждает протекание процесса выщелачивания. По второму режиму обработки стеклянной тары фреонами микротвердость стекла не изменялась, т.е. в этом случае уплотнение поверхностных слоев стекла не происходит из-за отсутствия процесса выщелачивания и, по-видимому, происходит замещение на поверхности стекла групп OH^- и части наиболее активных мостиковых анионов кислорода на анионы F^- [3].

В последующих экспериментах для термохимической обработки бутылок и флаконов использовались только фторсодержащие реагенты. Для этого в стеклоизделия подавались определенный объем слабого раствора фтористоводородной кислоты или заданная масса фторида аммония. После термохимической обработки бутылок и флаконов, как фтористоводородной кислотой, так и фторидом аммония водоустойчивость стекла резко улучшалась. Нами также установлено, что кислотоустойчивость тарного стекла после термохимической обработки фторхлорсодержащими реагентами возрастает многократно.

Термохимическая обработка фреонами повышает механическую прочность стеклоизделий (СВГД бутылок и банок, СУСНПС банок) на 10-20%,



термостойкость – на 5-10 %, при этом СУСНВО практически не изменяется.

Выводы

1. В производственных условиях термохимическая обработка стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами в десятки раз повышает ее водо- и кислотоустойчивость, при этом также возрастают механическая прочность на 10-20 %, термостойкость и микротвердость - на 5-15 %.

2. Повышение эксплуатационных свойств стеклянной тары термохимической обработкой фторхлорсодержащими реагентами происходит, как за счет процесса выщелачивания и повышения микротвердости, так и, по-видимому, путем замещения на поверхности стекла групп OH^- и части наиболее активных мостиковых анионов кислорода на анионы F^- .

Литература:

1. Гулюян Ю.А., Казаков В.Д., Смирнов В.Ф. Производство стеклянной тары. Москва: Легкая индустрия, 1979. 256 с.

2. Sharagov V., Duca G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used // Romanian Journal of Materials. – 2013. - Vol. 43. - N1. - P. 68-72.

3. Sharagov V.A., Kurikeru G.I. Features of Chemical Interaction of Industrial Glasses with Fluorine- and Chlorine-Containing Gaseous Reagents // Glass Physics and Chemistry. 2018.- Vol.44.- N4.- P. 364–372. DOI:10.1134/S1087659618040120.

References:

1. Guloyan Yu.A., Kazakov V.D., Smirnov V.F. Production of glass containers. Moscow: Light Industry, 1979. 256 p. (In Russ.).

2. Sharagov V., Duca G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used // Romanian Journal of Materials. 2013. - Vol. 43. - N1.- P. 68-72.

3. Sharagov V. A., Kurikeru G. I. Features of Chemical Interaction of Industrial Glasses with Fluorine- and Chlorine-Containing Gaseous Reagents // Glass Physics and Chemistry. 2018.- Vol.44.- N4.- P. 364–372. DOI:10.1134/S1087659618040120.

Abstract. In this article, we present the results of the investigation carried out in industrial conditions, in which glass containers have been subjected to thermochemical treatment with fluorine- and chlorine-containing gaseous reagents. We analyzed the changes in mechanical strength, microhardness, thermal stability and chemical resistance of glass containers. Difluorodichloromethane, difluorochloromethane solution of hydrofluoric acid and ammonium fluoride have been used in the experiments. We have developed two regimes of thermochemical treatment to improve the physical and chemical properties of glass containers. Additionally, we discuss the possible mechanisms of changing the composition and structure of surface layers of container glass subjected to treatment with fluorine- and chlorine-containing reagents.

Key words: glass container, fluorine- and chlorine-containing gaseous reagent, difluorodichloromethane, difluorochloromethane, thermochemical treatment, dealcalization, mechanical strength, microhardness, thermal stability, chemical resistance.

Рецензент: к.т.н., доц. Олару И.Н.

Статья отправлена: 26.09.2019 г.

© Курикеру Г.И., Шарагов В.А., Цуркан И.И.