

С.Г.Ковчур, канд.техн.наук, доц. (ВТИЛП)

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИРОВКА СВИНЦОВОКАЛИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

При химической обработке стеклоизделий в стационарных ваннах выделяется большое количество фтороводородной кислоты, которая приводит в движение раствор. В отличие от ламинарного потока, в котором осуществляется диффузионно-молекулярный перенос отдельных субстанций, в турбулентном потоке происходит диффузионный перенос возмущенных масс в виде вихрей различного размера с неодинаковой скоростью дрейфа. Перенос массы и энергии в турбулентном потоке отличается большой интенсивностью [1].

Химическая полировка применяется для придания блеска и прозрачности изделиям из свинцовосиликатного стекла после шлифовки и гравировки.

Полировка основана на взаимодействии стекла с полировальным раствором, состоящим из фтороводородной, серной кислот и воды. Основным компонентом раствора является фтороводородная кислота, которая вступает в реакцию со стеклом.

На границе стекло — раствор протекает ряд химических реакций, основная часть которых необратима:  $2\text{SiO}_2 + 8\text{HF} = 2\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6$ . При взаимодействии  $\text{SiF}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  образуется гидрат состава  $(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ . В зависимости от pH и температуры полирующего раствора величины  $m$  и  $n$  имеют различные значения, которые обуславливают образование различных по молекулярному составу гидратов  $\text{SiO}_2$ . При взаимодействии свинцовокалиевосиликатных стекол с полирующим раствором разрушается кремнекислородный скелет. При этом окислы металлов вступают в химические реакции с образующейся кремнефтороводородной и поликремниевой кислотами.

Метасиликат свинца, фториды, силикатофториды, полученные в результате реакции, в основном малорастворимы и быстро покрывают поверхность стекла. Серная кислота, входящая в состав полирующего раствора, взаимодействует с фторидами и силикатофторидами, которые превращаются в легко вымываемые сульфаты. При этом экранируются микровпадины стекла (что не достигается с помощью других минеральных кислот) и выравнивается его поверхность [2].

Газообразная фтористоводородная кислота частично поглоща-

ется полировальной смесью (тем самым компенсирует расход HF-кислоты), большая же ее часть удаляется в атмосферу, что и приводит в интенсивное движение полировальный раствор.

Скорость растворения поверхности стекла при химической полировке регулируют при помощи защитного слоя из трудно-растворимых солей, которые наносят на свободную поверхность стекла. При удалении этих солей водой или раствором серной кислоты процесс полирования возобновляется [5].

Исследования показали, что качественная полировка получается при наличии оптимального по величине и структуре защитного слоя соли. Особенностью химической полировки являются периодическое взаимодействие кислотного раствора и стекла, многократное и кратковременное погружение в полировальную смесь и проточную воду.

В результате проведенных экспериментов установлены физико-химические закономерности при химической полировке хрустального стекла [5].

Химический анализ правильно приготовленного раствора, простоявшего 1, 2, 3 и 4 ч, показывает известное уменьшение концентрации HF и  $H_2SO_4$ , что особенно выражено у фтористоводородной кислоты в течение 1-го и 2-го ч. После 2-го ч концентрация кислоты сохраняется сравнительно постоянной. Этим объясняются быстро протекающие экзотермические реакции при смешивании компонентов полировальной смеси и выделении значительного количества улетучивающейся HF-кислоты.

Опыты проводились при открытой поверхности полировальной ванны и постоянной температуре  $50^{\circ}C$ .

Установлено, что концентрация HF и  $H_2SO_4$  в полировальном растворе при постоянной температуре со временем уменьшается и стремится к постоянной величине. После истечения 2-го ч потери достигают 35,4 мас. % HF и 2,3 мас. %  $H_2SO_4$  [3-5].

Следующий этап исследований, проведенных при закрытой полировальной ванне, показал значительное понижение потерь от испарения HF. После 2-го ч потери достигают 5,2 мас. % по отношению к исходной концентрации. Наиболее высокое качество полировки образцов хрустального стекла достигается при обработке полировальным раствором, выдержанным 2 ч. Для определения оптимальной температуры полирования были проведены испытания в температурных интервалах  $30-70^{\circ}C$  полировальным раствором, содержащим 9,1 мас. % HF-кислоты и 62,0 мас. %  $H_2SO_4$ . Самая качественная полировка свинцово-

калиевосиликатного стекла наблюдается при температуре полировального раствора и промывочной воды 40–58°C. Со свежеприготовленным агрессивным раствором полировка начинается при 40°C. При увеличении температуры от 30 до 58°C время полировки уменьшается в 1,5 раза.

Опыты, проведенные с полировальным раствором с другим процентным соотношением HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при сохранении остальных технологических параметров – времени выдержки и числа погружений – показали, что с повышением концентрации HF-кислоты понижается температурный максимум кислотного раствора [4].

В другой серии опытов были установлены технологические параметры в процессе истощения раствора. За исходные условия были приняты: температура раствора 40°C и 8-разовое погружение с выдержкой образцов 2 с. Для сохранения качества полировальной поверхности с истощением раствора сначала повышалась температура (от 40 до 60°C), а затем было увеличено время выдержки (до 5 с) вначале при сохранении числа погружений образцов (8), затем при увеличении их до 25.

Наиболее рациональным в отношении качества полировальной поверхности образцов стекла и скорости истощения раствора, а отсюда и производительности процесса полировки, оказалось изменение технологических параметров в следующем порядке: температура, время выдержки и число погружений образцов. Для определения полировального раствора с оптимальным составом были приготовлены растворы с процентным соотношением компонентов, приведенным в табл. 1.

Опыты проводились при температуре полировального раствора 50°C, число погружений 8, время выдержки 2 с. В результате исследования было установлено, что составы 3; 4; 5 являются оптимальными для полировки свинцового хрусталя. При

Т а б л. 1. Составы полировального раствора, мас. %

№ состава	Использованная HF-кислота, концентрация	Использованная серная кислота, концентрация	Состав полировального раствора		
			HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
1	72,7	93,2	3,0	70,0	27,0
2	72,7	93,2	5,0	68,0	27,0
3	72,7	93,2	7,0	66,0	27,0
4	72,4	93,2	9,0	64,2	27,0
5	72,4	93,2	11,0	62,0	27,0
6	72,4	93,2	13,0	60,0	27,0
7	72,4	93,2	15,0	58,0	27,0

использовании составов 1 и 2 получалась недополированная поверхность, 6 и 7 - некачественная полировка (нарушение цельности формирования поверхности и закругление острых ребер).

В другой серии опытов с исходным раствором состава 4 ( $\text{HF}$  - 9,1 мас. % и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 64,2 мас. %) были установлены путем химического анализа концентрации  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при которых необходимо изменение технологических параметров - температуры, времени выдержки и числа погружений, -- чтобы сохранить качество полировки образца. Это следующие концентрации:  $\text{HF}$  - 6,6 мас. %;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 60,1;  $\text{HF}$  - 5,4;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 58,3;  $\text{HF}$  - 4,2;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 50,4 мас. %. В практически истощенном растворе, когда дальнейшее изменение технологических параметров не приводит к получению качественной полированной поверхности, концентрации двух кислот будут соответственно равны:  $\text{HF}$  - 3,1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 46,5 мас. %. Несмотря на это, оставшиеся в нем  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  могут быть использованы повторно путем регенерирования раствора.

При проведении химического анализа полирующего раствора в отдельные последовательные моменты его использования была установлена зависимость между временем полирования, степенью разбавления водой, внесенной образцом при вымывании солей, и концентрацией кислот  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Установлено, что соотношение между  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ -кислотами, которое в свежеприготовленном растворе равно 7, а с истощением раствора возрастает приблизительно до 15. В связи с потерей  $\text{HF}$  при улетучивании, особенно с повышением температуры раствора, и вследствие реакции на границе стекло - полировальный раствор образуются  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В результате этой реакции получаем значительное количество солей, которые затрудняют качественную полировку хрустальных изделий.

Переход на новые режимы химической полировки [4, 5] дает возможность стекольным заводам сортовой посуды сэкономить значительное количество химических компонентов, входящих в состав полировального раствора, и улучшить качество готовой продукции.

#### Л и т е р а т у р а

1. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.П. Химическое фрезерование. - Минск, 1973, с. 139. 2. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.П. Влияние гидродинамических факторов на скорость химической полировки стекла в ламинарном и турбулентном потоке. - Стекло, 1975, № 2, 149, с. 51. 3. Лапин А.М., Ковчур С.Г. Коррозия бесконечной пластины в ла-

минарном потоке электролита. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с. 5. 4. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.М. Основы технологии химического фрезерования. - Минск, 1979, с. 135. 5. Ковчур С.Г., Гайдук А.П., Ермоленко Н.Н. Исследование процесса химполивки хрустальных стекол. - В сб.: Пути повышения эффективности производства и качества изделий сортового и тарного стекла. Минск, 1980, с. 57-59.

УДК 666.112.3(0.8.88)

Т.И.Ротман, мл.науч.сотр., Л.Г.Дашинский, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

### РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛАКОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ШН 60\*

Одним из рациональных способов переработки шлаков является получение на их основе шлакоситаллов методом направленной кристаллизации стекла [1]. Свойства стеклокристаллического материала определяются составом исходного стекла, режимом его термообработки и свойствами основной минералообразующей кристаллической фазы [2-6].

Объектом исследования явилось стекло ШН 60, содержащее 60 мас. % шлака комбината "Южуралникель", с подшихтовкой недефицитными сырьевыми компонентами [7].

В исходном стекле ШН 60 наблюдается неоднородная структура с размером частиц 0,3 мкм. В процессе фазового разделения, очевидно, главную роль играют FeO и примесные окислы  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ , входящие в состав шлака. Наличие в никелевом шлаке тугоплавких примесей (Cu, Co, Ni и др.) усиливает неоднородное строение стекла ШН 60. Все это вызывает разделение стекла на микрофазы, обогащенные, вероятно,  $SiO_2$ , FeO. Указанные явления способствуют гетерогенной объемной кристаллизации стекла ШН 60.

Имеющийся интенсивный экзоэффект при 820°C на термограмме стекла ШН 60 свидетельствует о его высокой кристаллизационной способности (рис. 1).

Проведение одноступенчатой термообработки шлакосодержащего стекла в интервале 600-1050°C с выдержкой 2 ч на

---

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А.Жуниной.