

Т. Б. Жеплинський, І. О. Ілючок, Я. І. Вахула
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів
zheplynskyi@ukr.net

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ЗНЕБАРВЛЕНОЇ СКЛЯНОЇ ТАРИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.028>

Показано можливість використання газотермічного оброблення скляної тари розчином солей амонію для збільшення водостійкості. Щоб уникнути можливого розтріскування поверхні скла, було запропоновано використовувати спиртову суспензію, або комплексний сірковмісний органічний розчинник. Це дає змогу значно підвищити хімічну стійкість тари. При цьому на поверхні обробленої пляшки утворюється наліт солі, який легко змивається водою.

Ключові слова: скляна тара, питома поверхня, хімічна стійкість, газотермічне оброблення, водостійкість, амонію сульфат.

Вступ

Серед значного числа пакувальних матеріалів скляна тара є незамінною при затаровуванні рідких та пастоподібних продуктів дитячого харчування та алкогольних напоїв [1–3].

Хоча відомо [4], що скло характеризується високою хімічною інертністю, однак часто, при взаємодії з окремими видами хімічних реагентів хімічна стійкість скляної тари є недостатньою. У зв'язку з чим вивчення цього питання залишається одним із найбільш актуальних [5–7].

Знебарвлена тара в основному використовується для зберігання лікєро-горілочаних напоїв.

У роботі [8] вказується, що серед агресивних реагентів по відношенню до скла є, в певній мірі, 40%-ий розчин етанолу, що входить до складу лікєро-горілочаних напоїв. Під час тривалого зберігання напою, в середині пляшки на границі розділу фаз (на шийці, де закінчується рівень рідини) може утворитися так званий "корозійний рівчик". Іноді можна спостерігати утворення пластівчастого осаду всередині заповненої пляшки [9], що значно знижує її якість і терміни зберігання.

Згідно з ГОСТ 10117.1 - 2001 (п.5.1.18.) значення водостійкості скляної тари залежно від її об'єму повинне відповідати таким значенням:

від 50 до 200 см³ – 0,45 см³ 0,01 моль/дм³ HCl;

від 200 до 1000 см³ – 0,35 см³ 0,01 моль/дм³ HCl;

більше 1000 см³ – 0,30 см³ 0,01 моль/дм³ HCl.

Водостійкість визначали шляхом титрування витяжки після кип'ятіння внутрішньої поверхні пляшки у дистильованій воді 0,01M розчином HCl.

Відомо, що хімічна стійкість скляної тари залежить від величини її внутрішньої поверхні віднесеної до величини об'єму затарованої рідин [10]. Це так звана питома поверхня. Із зменшення місткості тарних виробів зростає їх питома поверхня, а це, своєю чергою, є причиною зростання концентрації екстрагованих з поверхні лужних катіонів [9, 11].

Мета дослідження – вивчити можливості підвищення хімічної стійкості (водостійкості) знебарвленої скляної тари.

Матеріали та методи досліджень

Ми досліджували хімічну стійкість скляної тари згідно з ГОСТ 10117.1 – 2001 залежно від величини її внутрішньої поверхні. Були досліджені пляшки різної місткості такого хімічного складу скла (мас. %): 72,3 ± 0,5 SiO₂, 1,7 ± 0,3 Al₂O₃ + Fe₂O₃, 12,6 ± 0,4 CaO + MgO, 13,2 ± 0,4 Na₂O, 0,2 ± 0,2 SO₃. Для цього відбирали по 5 пляшок кожної місткості (табл. 1).

У табл. 1 наведені результати визначення водостійкості скляних пляшок і розрахована їхня питома поверхня.

Характеристика дослідних скляних пляшок

Вид пляшки	Об'єм, см ³	Питома поверхня, см ² /см ³	Реальне значення водостійкості, см ³ 0,01 моль/дм ³ HCl	Допустиме значення водостійкості, см ³ 0,01 моль/дм ³ HCl
14-B-100	100	177	0,43	0,45
3-B ₁₀ -200	200	144	0,38	0,45
56-B ₁₂ -200	200	127	0,37	0,45
10-B ₃ -250	250	121	0,37	0,35

Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень показали, що скляна тара об'ємом до 200 см³ за водостійкістю не відповідає вимогам ГОСТ 10117.1 – 2001, натомість тара більшої місткості успішно витримує випробування норми.

Одержана графічна залежність водостійкості скляних пляшок (рис. 1) показала, що вона відчутно погіршується із збільшенням питомої внутрішньої поверхні. Так, для пляшок з питомою поверхнею 121 см²/см³ водостійкість становить 0,37 см³, а її збільшення до 177 см²/см³ призводить до зменшення водостійкості до 0,43 см³. Тут і надалі вказується лише об'єм (см³) HCl затраченого на титрування.

На жаль, у вимогах ГОСТ така тенденція не знайшла реального відображення. Для питомої внутрішньої поверхні в межах від 127 см²/см³ до 177 см²/см³ вимоги ГОСТ залишаються незмінними і складають 0,45 см³. У цей час для питомої поверхні 121 см²/см³ нормована величина витраченої на титрування кислоти різко зменшується до 0,35 см³.

Отже, для пляшки типу 10-B₃-250 водостійкість не відповідає вимогам ГОСТу і величи-

на об'єму витраченої кислоти дещо перевищує допустимі.

Враховуючи ці результати, подальші дослідження здійснювалися на пляшці цього об'єму.

Відомо [12], що хімічна стійкість скла зростає із зменшенням у його складі кількості лужних оксидів. Однак така зміна хімічного складу скла супроводжується суттєвим зростанням температури варіння скляної маси, що є економічно недоцільним.

Уникнути цих негативних явищ можна шляхом використання методу газотермічного оброблення внутрішньої поверхні скляної тари кислими газами (SO₂, SO₃, HCl) [11]. У результаті такої обробки за температури, близької до температури склування, іони лужних металів у поверхневому шарі скла вступають у реакцію з кислими газами і утворюють на поверхні виробу тонкий шар продуктів реакції. Внаслідок цього в поверхневому шарі склотари кількість іонів лужних металів значно зменшується, в результаті чого хімічна стійкість підвищується.

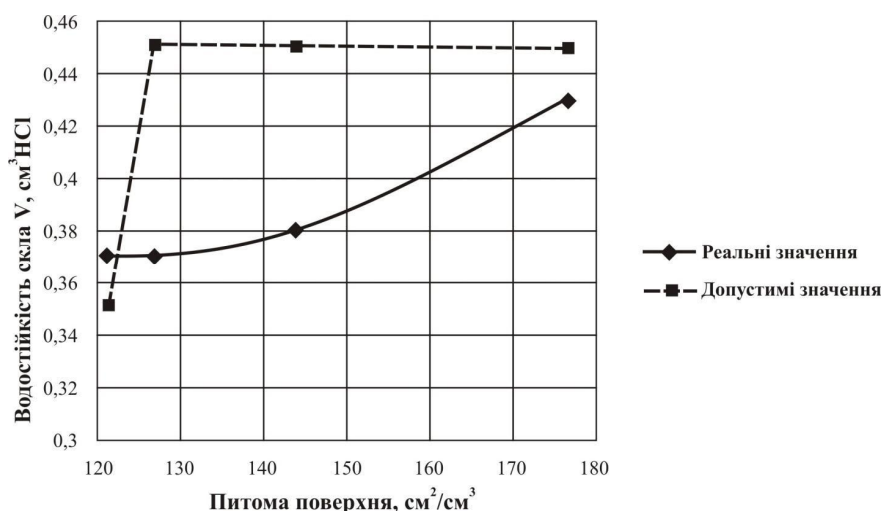


Рис. 1. Залежність водостійкості скляних пляшок від їх питомої поверхні

На першому етапі дослідження для газотермічного оброблення скляних пляшок використовувалися продукти піролізу амонію хлориду та амонію сульфату. Вказані солі вкидалися в порожнину пляшки у вигляді пресованих таблеток на шляху проходження пляшки до печі відпалу ($t = 550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Залежність водостійкості пляшок від маси (m) використаної солі (рис. 2) характеризується кривою насичення. При малих кількостях реагенту має місце стрімке зменшення кількості витраченої на титрування кислоти, в подальшому при збільшенні маси солі від 1,2 до 2,4 г хімічна стійкість зростає незначно. Максимальне значення хімічної стійкості досягається при $m = 2,8\text{ г}$ і складає $0,07\text{ см}^3$ і в подальшому залишається незмінною.

Порівнюючи результати, отримані при використанні NH_4Cl і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ видно, що амонію сульфат є більш ефективним ніж хлорид.

Крім вказаних солей амонію, досліджено ефективність реагентних розчинів для газотермічного оброблення скляної тари [13]. У порівнянні з таблетками реагентний розчин є простішим у використанні і дає можливість здійснювати більш точне дозування застосованого реагенту.

Дослідження показали, що застосування водних розчинів солей амонію може призводити до руйнування виробів внаслідок переохолодження. В більшості випадків це спостерігається тоді, коли крапля реагенту потрапляє на вінчик склотари. Щоб усунути переохолоджуючу дію води, як розчинник було запропоновано використовувати етиловий спирт.

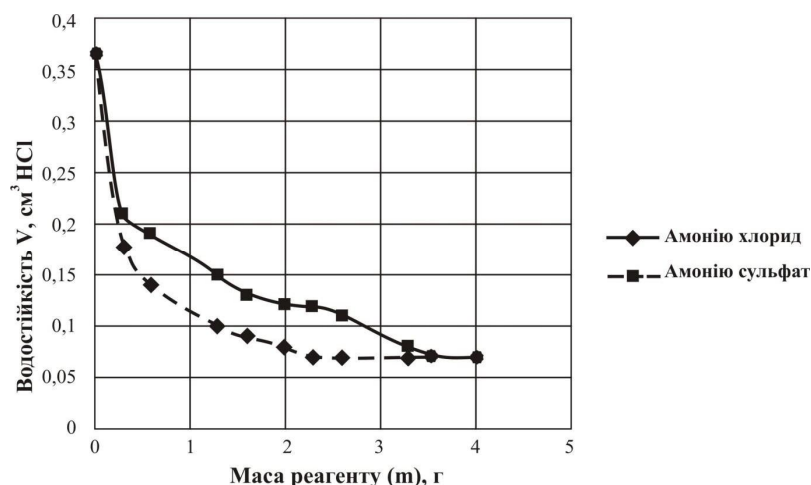


Рис. 2. Залежність водостійкості скляних пляшок від маси використаного реагенту

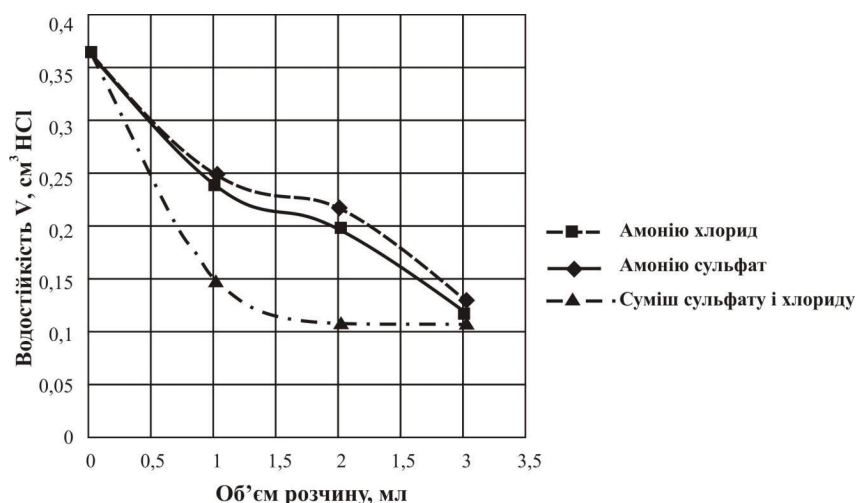


Рис. 3. Залежність водостійкості пляшок від об'єму спиртової суспензії $C(\text{солі}) = 2\%$

При використанні спиртових (2%-х) суспензій солей амонію (рис.3) досягнути високого значення водостійкості ($0,11 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ моль/дм}^3$ HCl) можна значно швидше, витрачаючи при цьому меншу кількість реагенту ($0,04 \text{ г}$ солі у суспензії проти 1 г у таблетці). І в цьому випадку отримані графічні залежності теж підтверджують більшу ефективність амонію сульфату у порівнянні з хлоридом. Найбільш ефективною є дія суміші спиртових (2%-х) суспензій солей амонію у співвідношенні 1–1. При дії мінімальної кількості цієї суміші ($0,04 \text{ г}$ у 2 мл суспензії), досягається максимальне значення водостійкості (рис.3). Отримані результати підтверджують описані сумішею реагентів [14, 15].

Через те, що солі амонію не утворюють спиртових розчинів, а лише суспензії спирт було замінено більш ефективним комплексним орга-

нічним розчинником, який утворює з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ стійку рідку субстанцію.

Дослідження показали, що для газотермічного оброблення скляної тари можна використовувати комплексний сірковмісний органічний розчинник (зокрема диметилсульфоксид) самостійно без солей амонію (рис.4). При цьому 1 мл розчинника дає можливість підвищити хімічну стійкість пляшок до $0,12 \text{ см}^3$ (проти $0,24 \text{ см}^3$ отриманих при дії на склотару спиртової суспензії $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Максимальне значення водостійкості було досягнуто при обробленні пляшок 2-х % емульсією на основі комплексного органічного розчинника і амонію сульфату. При введенні 2 мл реагенту ($0,04 \text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) водостійкість зростає до $0,06 \text{ см}^3$ і залишається незмінною при подальшому збільшенні його кількості.

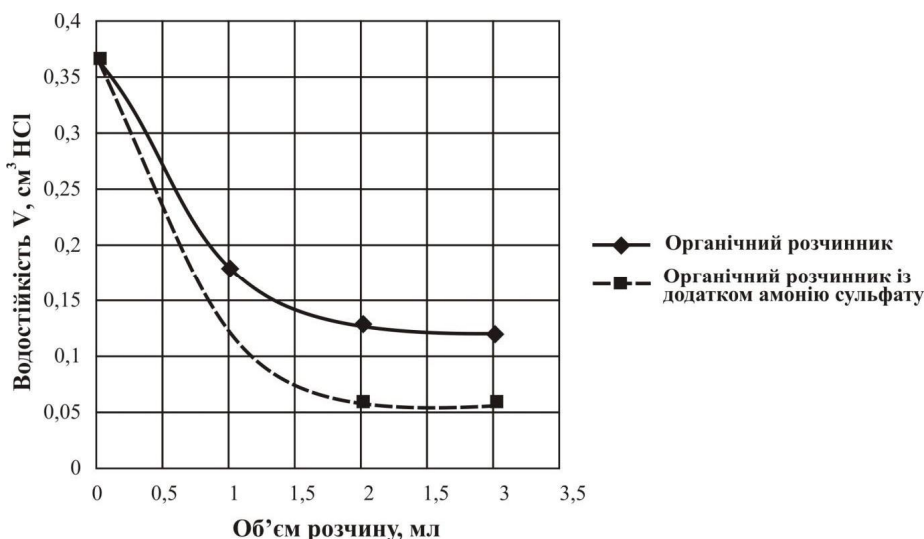


Рис. 4. Залежність водостійкості пляшок від об'єму розчину на основі комплексного органічного розчинника

Як згадано вище, газотермічне оброблення призводить до утворення на поверхні скла тонкої плівки продуктів реакції. Згідно з рентгенофазовим аналізом цих продуктів встановлено, що вони повністю складаються з водорозчинної солі Na_2SO_4 . Після додаткового промивання тари водою вона, крім високої хімічної стійкості, визначається підвищеним блиском і прозорістю.

Висновки

На підставі проведених досліджень встановлено, що емульсія амонію сульфату на основі комплексного органічного розчинника є найефективнішим реагентом для підвищення хімічної стійкості скляної тари.

Отже, газотермічне оброблення скляної тари є ефективним способом успішного вирішення проблеми недостатньої хімічної стійкості скляної тари малого об'єму.

Reference

1. Siryk T.A. (2011) Skliana tara – odyh iz perspektyvnykh vydiv bahatorazovoi upakovky. "Visnyk SumDU, Seriya Ekonomika". 3, 49–57. [in Ukrainian].
2. Kryvoshei V. M. (2012) Skliana upakovka: tendentsii rozvytku. *Upakovka*. 3, 39–41. [in Ukrainian].
3. Babych L. M. (2014) Sklo — bezpechnyi pakovalnyi material. *Upakovka*. 2, 32–33. [in Ukrainian].
4. Pat. 13/660,450 SShA, MKY US 8,980,777 B2. Glass compositions with improved chemical and

mechanical durability / Paul Stephen Danielson, Dundee, NY (US); Steven Edward DeMartino Painted Post, NY (US) Inc. – № 13/660450; Zaiavl. 25.08.2012; Opubl. 17.03.2015; NKY – 4 s.

5. Ionela Carazeanu Popovici, Naliana Lupascu (2012) *Chemical durability of soda-lime glass in aqueous acid solutions* // Ovidius University Annals of Chemistry. - ISSN-1223-7221 – № 23. – S. 128–132

6. Christopher W. Sinton C. W. (2001) Experimental survey of the chemical durability of commercial soda-lime-silicate glasses. *Materials Research Bulletin*. 36, 2471–2479.

7. P. Piscicella, S. Crisucci, A. Karamanov, M. Pelino (2001) Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Management*. 1, 1–9.

8. Eitel V. *Fyzycheskaia khymia sylykatov*. – Moskva: Ynostrannaia lyteratura. [in Russian].

9. Huloian Yu. A. (2008) Ekspluatatsionnaia nadezhnost stekla y stekloyzdelyi. *Steklo y keramyka*. 6, 10 [in Russian].

10. A. B. Zhymalov, I. M. Horyna, S. H. Suchkov (2010) *Ynnovatsionnyi nerazrushaiushchy metod*

ultrazvukovoho kontroliia nano y mykrotreshchyn y defektov v lystovom stekle. *Vestnyk Volhohradskoho hosudarstvennoho unyversyteta*. 4, 52–58. [in Russian].

11. Iashchyshyn Y.M., Zheplynskyi T.B., Beriak R.O. (1999) Shliakhy pidvyshchennia nadiinosti sklianoi tary. *Upakovka*. 2, 29–30. [in Ukrainian].

12. Holovyn N. M. (2013) Doslidzhennia fizyko-khimichnykh vlastyvostei skla v zalezhnosti vid yoho skladu i stupenia obrobky. *Physics and chemistry of solid state*. 14, 145–148. [in Ukrainian].

13. Iashchyshyn Y.N., Zheplynskyi T.B., Babadzhanova O.F., Vakhula Ya.Y., Kutukova E.S. Vynohradov H.H. Sposib termokhimichnoho obroblennia porozhnistykh vyrobiv. Patent Ukrainy № 9966 opub. 1996, biul. №3 [in Ukrainian].

14. Iashchyshyn Y.N., Zheplynskyi T.B. (1996) Povyshenye khymycheskoi stoikosti steklotari putem termokhymycheskoi obrabotky reahentnim rastvorom. *Steklo y keramyka*. 5, 8–11 [in Ukrainian].

15. Iashchyshyn Y.N., Zheplynskyi T.B., Babadzhanova O.F., Beriak R.A. (1997) Povyshenye kachestva medytsynskykh ampul. *Steklo y keramyka*. 2, 6–7. [in Ukrainian].

T. B. Zheplynskyi, I. O. Iliuchok, Ya. I. Vakhula

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Silicate Materials

WAYS TO INCREASE CHEMICAL RESISTANCE OF DISCOLOR GLASS BOTTLES

The possibility of using gas-thermal treatment of glass containers with a solution of ammonium salts to increase the water-resistance had shown. To avoid possible cracking of the glass surface, it had suggested using an alcohol suspension or multiple sulfur-containing organic solvents. This greatly improves the chemical resistance of the jar. Therefore on the surface of the treated bottle formed a touch of salt, which has easily washed off with water.

Key words: glass bottles, specific surface area, chemical resistance, gas thermal treatment, water resistance, ammonium sulfate