



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 155 058

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 155 058	(44) 12.05.82	3(51) C 03 C 15/02 B 24 B 7/24 B 24 B 1/00
(21) AP C 03 C / 225 840	(22) 08.12.80	
(31) P 2949383.2	(32) 07.12.79	(33) DE

(71) siehe (72)

(72) Sälzle, Erich, Dipl.-Chem., DE

(73) siehe (72)

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zum Schwefelsäure-Flußsäure-Polieren von Glasgegenständen

(57) Die Erfindung betrifft ein Polierverfahren für Preßglas oder geschliffene Glasgegenstände, wobei das Polieren wie üblich in einem Bad enthaltend Schwefelsäure und Flußsäure erfolgt und zwischen und nach dem Poliervorgang mit einem Schwefelsäure- und/oder Wasser-Waschbad abgespült wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden aus dem Polierbad die aus der Auflösung von Glasbestandteilen stammenden Natrium- und/oder Kaliumionen entfernt, und zwar
a) durch Zugabe von Silicofluorwasserstoffsäure zum Polierbad unter Ausfällung der entsprechenden Silicofluoride und Abfiltrieren der Feststoffe,
b) durch Elektrolyse in einer Quecksilberzelle unter Bildung von Natrium- und/oder Kaliumamalgam,
c) durch Elektrolyse in einer Zelle mit kationensemipermeabler Membran oder
d) mit Hilfe von Kationenaustauschern.

-1- 225840

1Ao-54 238

B e s c h r e i b u n g

T i t e l

Verfahren zum Schwefelsäure-Flußsäure-Polieren von
Glasgegenständen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Glasindustrie, wobei die rohen, gepreßten oder geschliffenen Gegenstände oberflächlich poliert werden, um ihnen den erforderlichen Glanz zu verleihen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Glasgegenstände - und zwar sowohl Preßglas als auch geschliffene Glasgegenstände - auf chemischem Wege zu polieren, wobei ein Flußsäure und Schwefelsäure enthaltendes Polierbad angewandt wird. Durch die beim Säure-Polieren stattfindenden Reaktionen mit den Glasbestandteilen der Oberfläche der Gegen-

stände bildet sich auf dieser eine festhaftende Schicht aus Reaktionsprodukten. Diese Reaktionsprodukte sind im allgemeinen Sulfate, Bisulfate, Fluoride und Silico-fluoride der in den Gläsern enthaltenen Kationen. Diese Schicht an Reaktionsprodukten behindert den Polier-vorgang, also die Einwirkung der Poliersäuren auf die Glasoberfläche, bis diese Reaktionen vollständig zum Stillstand kommen. Es war daher bisher immer erforderlich, diese Schicht aus Reaktionsprodukten des Polievor-gangs von der Glasoberfläche abzulösen, um das Polieren fortsetzen zu können. Dazu wurde das Polieren unter-brochen und der Überzug abgewaschen und dies viele Male wiederholt, bis der angestrebte Poliergrad erreicht war. Zum Abwaschen des Polierbelags wurde früher Wasser an-gewandt, was aber zu großen Nachteilen führte, weil durch das abwechselnde Polieren und Waschen große Was-sermengen in das Polierbad geschleppt werden, die dieses damit verdünnen, und andererseits Waschwässer mit sol-chen Säuregehalten anfallen, daß dies nicht nur zu ei-nem ungebührlichen Säureverbrauch sondern auch zu schwerwiegenden Problemen führt, weil ja diese sauren Waschwässer, bevor sie in die Flüsse abgelassen werden können, in aufwendiger Weise neutralisiert werden müssen.

Nach der DE-PS 11 85 780 wurde eine Schwefelsäurelösung solcher Konzentration, daß sie wasserentziehend ist, als Waschbad angewandt, so daß nur die fertig polier-ten Glasgegenstände mit Wasser abgespült werden mußten. Aber auch bei diesem Polierverfahren mit einem Schwei-felsäure-Waschbad war es erforderlich, die zu polie-renden Glasgegenstände wiederholte Male, also in der Größenordnung von 10 bis 15 mal, während relativ kur-zen Tauchzeiten abwechselnd in das Polierbad und in das Waschbad zu tauchen.

Aus der DE-AS 14 96 666 ist es bekannt, das Polierbad unter der Sättigungskonzentration für Kieselfluor-

wasserstoffsäure zu halten, indem man einen Teil des Polierbades austrägt und verwirft und den gleichen Volumenanteil durch frische Poliersäure ersetzt bzw. den Fluorwasserstoffgehalt der Poliersäure durch Einleiten von gasförmigem Fluorwasserstoff entsprechend anhebt. Eine Entfernung von gelösten Natrium- und Kaliumionen aus der Poliersäure wird auf diese Weise jedoch weder angestrebt noch erreicht.

Ziel der Erfindung

| Aufgabe der Erfindung ist es nun, diese vielfache Wechselbehandlung in Polier- und Waschbad ganz oder weitgehend zu vermeiden oder mit anderen Worten ein Verfahren zu bringen, welches gestattet, in einem einzigen oder höchstens in zwei oder drei Tauchvorgängen den gewünschten Poliergrad zu erreichen. |

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß aus dem Polierbad während dessen Betriebes Natrium- und/oder Kaliumionen entfernt werden.

Es hat sich nämlich überraschender Weise gezeigt, daß durch die Entfernung der Natrium- und/oder Kaliumionen aus dem Polierbad die Polierzeit bei einem einzelnen Tauchvorgang wesentlich verlängert werden kann, d.h. die Wechselbehandlung auf wenige Male eingeschränkt werden kann oder es sogar auch möglich ist, mit einem einzigen Polier- und Waschvorgang die angestrebte Oberflächengüte zu erreichen.

Beim Polievorgang in einer Flußsäure-haltigen Schwefelsäure werden die oberflächlichen Glasbestandteile abgelöst. Dabei gehen die Alkalionen vorerst in Lösung, jedoch scheiden sie sich nach Sättigung des Polierbades mit Alkalionen als Bisulfate zusammen mit Fluoriden und Silicofluoriden in Form eines an den Glasflächen fest haftenden Niederschlages aus. Werden nun aus dem Polierbad die Alkalionen auf irgendeine Weise entfernt, so ist dieses wieder in der Lage, Alkalionen aus den Glasbestandteilen in Lösung zu halten, womit die Abscheidung der Alkalibisulfate zurückgedrängt bzw. verzögert wird. Die noch auftretenden Abscheidungen an Fluoriden und Silicofluoriden aus der Polierreaktion, gegebenenfalls mit einem gewissen Anteil an Sulfaten, sind jedoch nicht mehr fest haftend - wie die bisherigen Alkalibisulfate in großem Umfang enthaltenen Schichten - und lassen sich im allgemeinen durch Bewegung der Glasgegenstände innerhalb des Polierbades abspülen.

Die Entfernung der Natrium- und/oder Kaliumionen aus dem Polierbad kann erfindungsgemäß auf verschiedene Weise stattfinden. Besonders vorteilhaft ist die Ausfällung mit Silicofluorwasserstoffsäure, da die Natriumbzw. Kaliumsilicofluoride in dem Polierbad sehr schwer löslich sind. Diese Ausfällung mit Silicofluorwasserstoffsäure kann kontinuierlich, absatzweise oder von Zeit zu Zeit erfolgen. Die ausgefällten Silicofluoride werden dann durch Umpumpen des Polierbades über ein Filter von diesem getrennt.

Diese Ausfällung der Alkalisislicofluoride wird durch einen geringen Zusatz an Phosphorsäure und/oder Essigsäure zu dem Polierbad begünstigt.

Es ist auch möglich, dem Polierbad in geringem Umfang komplexbildende organische Säuren wie Oxalsäure, Wein-

säure oder Malonsäure zuzusetzen, wodurch mehr Alkaliionen im Polierbad in Lösung gehalten werden können und somit die Ausfällung mit geringeren Mengen an Silicofluorwasserstoffsäure bzw. in größeren Abständen vorgenommen werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung der Alkaliionen aus dem Polierbad besteht darin, daß man dieses in einem Nebenkreis oder von Zeit zu Zeit durch eine Quecksilber-Elektrolysezelle leitet, in der die Quecksilberkathode durch Amalgambildung Natrium und Kalium aufnimmt. Das Amalgam wird wie übliche aufgearbeitet.

Die elektrolytische bzw. elektrodialytische Entfernung der Alkaliionen aus dem Polierbad ist auch in einer Membran-Elektrolysezelle möglich, wobei die Alkaliionen aus dem Polierbad durch eine semipermeable Membran in den Katholytwandern. Als Katholyt eignet sich beispielsweise eine Schwefelsäurelösung, aus der dann das Alkalisulfat auskristallisiert und die Säure zum Polieren rückgeführt wird oder die irgend einer anderen Verwertung zugeführt werden kann.

Schließlich ist es auch möglich, die Entfernung der Alkaliionen aus dem Polierbad mit Hilfe von Ionenaustauschern vorzunehmen, wobei es sich um polymere Produkte in der Säureform oder um zeolithartige Molekularsiebe oder dergleichen handeln kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die Schwefelsäure-Konzentration in dem Polierbad nicht streng - wie bisher - zwischen 50 und 60 % H_2SO_4 gehalten werden muß, sondern daß der Schwefelsäuregehalt zwischen etwa 40 und 75 % liegen kann, wodurch der Polierbetrieb erleichtert und der Schwefelsäureverbrauch verringert werden kann.

Die für die erste Verfahrensvariante benötigte Silico-fluorwasserstoffsäure kann an Ort und Stelle erzeugt werden. Bekanntlich entsteht bei dem Polievorgang Siliciumtetrafluorid, welches zusammen mit Fluorwasserstoff aus dem Polierbad entweicht, von dort abgesaugt und in einer Gaswäsche von Wasser aufgenommen wird; die so gebildete Silicofluorwasserstoffsäure - gegebenenfalls nach Konzentrieren auf den gewünschten Wert - kann nun zur Ausfällung der Alkaliionen herangezogen werden. Damit ist auch die Notwendigkeit einer Neutralisierung der Waschwässer aus der Gaswäsche eliminiert und die beim Polievorgang verbrauchte Flußsäure als Fällmittel nutzbar gemacht.

Schließlich ermöglicht die Abscheidung der Alkalien eine einfache und sichere Überwachung und Regelung der Zusammensetzung des Polierbades. Unter der Voraussetzung, daß die Dichte des Polierbades konstant gehalten wird, läßt sich die Flußsäure-Konzentration im Polierbad durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmen (Genauigkeit $\pm 10\%$) und die Leitfähigkeit als Regelgröße für die Auffrischung des Polierbades mit Flußsäure heranziehen. Auf diesem Prinzip läßt sich eine automatische Steuerung des Polievorgangs aufbauen.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es waren Glasgegenstände aus Bleikristall mit ca. 30 % PbO zu polieren. Als Polierbad diente eine Lösung von 45 Gew.-% H_2SO_4 und 2,5 Gew.-% HF mit einer Temperatur von etwa 50°C. Diesem Polierbad wurde laufend so viel 35 %-ige H_2SiF_6 zugesetzt, als dem Alkaligehalt

der beim Polieren aufgelösten Glasbestandteile entspricht. Dabei soll der Überschuß an Silicofluorwasserstoffsäure 1 % nicht übersteigen.

Gespült wurde in einer 66 bis 76 %-igen Schwefelsäure von etwa 70°C. Es war nur eine dreimalige Wechselbehandlung erforderlich und der gesamte Poliervorgang war in 12 min beendet.

Beispiel 2

Es waren gepreßte Teller aus Bleikristall mit 24 % PbO zu polieren. Das Polierbad enthielt 65 Gew.-% H₂SO₄ und 6 Gew.-% HF und hatte eine Temperatur von 55°C. Nach 10 min war der Poliervorgang beendet.

Nach drei Chargen wurde dem Polierbad soviel Silicofluorwasserstoffsäure zugesetzt, daß ein 0,5 %-iger Überschuß an H₂SiF₆ bestand. Die ausgefallenen Natrium- und/oder Kaliumsilicofluoride wurden am Ende jeder Schicht vom Polierbad getrennt.

Beispiel 3

Es waren Kelchgläser aus Bleikristall mit 24 % PbO, die einen sehr rauen Diamantschliff aufwiesen, zu polieren. Das Polierbad enthielt 45 Gew.-% H₂SO₄, 0,8 Gew.-% HF und 1 Vol-% H₃PO₄ (85 %-ig). Durch ein einmaliges Tauchen war der Poliervorgang in 14 min beendet. Nach drei Chargen erfolgte die Ausfällung der Alkalisisilicofluoride mit Silicofluorwasserstoffsäure.

Beispiel 4

Es waren Preßglas-Schalen zu polieren. Das Polierbad enthielt 55 Gew.-% H₂SO₄, 2,5 Gew.-% HF und 0,3 Vol-%

H_3PO_4 . Als Waschbad diente eine 75 %-ige Schwefelsäure von $75^{\circ}C$. In zwei Tauchvorgängen in das Polier- und Waschbad war nach insgesamt 9 min der angestrebte Poliergrad erreicht. Die Ausfällung der Alkalisilico-fluoride erfolgte, indem im Polierbad immer ein geringer Überschuß an benötigter Silicofluorwasserstoff-säure aufrechterhalten wurde.

Beispiel 5

Es waren Whiskybecher mit Diamantschliff zu polieren. Das Polierbad enthielt 65 Gew.-% H_2SO_4 , 1,8 Gew.-% HF und 0,4 Gew.-% Weinsäure und hatte eine Temperatur von $50^{\circ}C$. In einem einmaligen Tauchvorgang von 18 min war der erforderliche Poliergrad erreicht. Nach 10 Chargen wurden durch Zugabe von Silicofluorwasserstoff-säure die Silicofluoride ausgefällt und vom Polierbad getrennt.

Beispiel 6

Es waren gepreßte Schälchen aus Bleikristall mit 24 % PbO zu polieren. Das Polierbad enthielt 70 Gew.-% H_2SO_4 , 3 Gew.-% HF und 0,3 Gew.-% Oxalsäure und hatte eine Temperatur von $60^{\circ}C$. Nach einem einmaligen Tauchvorgang in 12 min war der angestrebte Poliergrad erreicht. Nach 10 bis 15 Chargen wurden aus dem Polierbad mit Hilfe von Silicofluorwasserstoffsäure die Silicofluoride der Alkalien ausgefällt und abgeschieden.

Beispiel 7

Es waren handgeschliffene Schalen aus Bleikristall mit 24 % PbO zu polieren. Das Polierbad enthielt 70 Gew.-% H_2SO_4 und 6 % HF und hatte eine Temperatur von $55^{\circ}C$. Als Waschbad diente eine 75 %-ige Schwefelsäurelösung von $75^{\circ}C$. Nach zweimaliger Tauch- und Waschbehandlung war

nach insgesamt 8 min der angestrebte Poliergrad erreicht. Das Polierbad wurde von Zeit zu Zeit einer Quecksilber-Elektrolysezelle zugeführt, darin von den gelösten Alkalien befreit und zum Polieren der nächsten Charge rückgeleitet.

Beispiel 8

Es sollten Weingläser in einem Polierbad enthaltend 65 Gew.-% H_2SO_4 und 1,5 % HF bei $45^\circ C$ poliert werden. Das Polierbad wurde aus dem Poliertrog dauernd durch eine Elektrolysezelle und von dieser wieder in den Poliertrog umgepumpt. Die Elektrolysezelle enthielt zwischen den Elektrodenkammern eine semipermeable Membran, welche nur den Durchtritt der Alkalionen gestattete. Das Polierbad wurde in die Anodenkammer eingeführt und als Katholyt eine Schwefelsäurelösung angewandt. Durch die Elektrolyse wanderten die Alkalionen aus der Anodenkammer in die Kathodenkammer und bildeten dort Alkalisulfat. Bei Erreichen der Sättigungskonzentration der Sulfate im Katholyt wurden diese unter Abkühlen auskristallisiert. Mit Hilfe dieser Elektrolyse ließ sich die Alkalikonzentration in dem Polierbad während langer Zeit konstant halten. Bei dieser Verfahrensweise benötigte man eine Polierzeit von 15 min. In dem Polierbad mit konstanter Dichte lässt sich die Leitfähigkeit als Regelgröße für die Zuspeisung von Flußsäure in das Polierbad anwenden.

Beispiel 9

Poliert wurden durch Schleudergruß erhaltene und nachgeschliffene Vasen aus Bleikristall mit 30 % PbO, und zwar in einem Polierbad enthaltend 45 Gew.-% H_2SO_4 und 1,5 Gew.-% HF bei $50^\circ C$. Aus dem Poliertrog wurde kontinuierlich über einen Nebenkreis Polierbad über ein Vorfilter in eine Kolonne geleitet, welche einen

Zeolith in der H⁺-Form als Kationenaustauscher enthielt. Nach Entfernen der Alkaliionen aus dem Polierbad wurde dieses wieder in den Poliertrog rückgeleitet. Die Glasgegenstände wurden in drei Wechselbehandlungen unter Anwendung eines Schwefelsäure-Waschbads innerhalb von 8 min poliert. In der Kolonne erwies sich auch ein organischer Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen in gleicher Weise brauchbar. Nach einiger Zeit kann der Ionenaustauscher in üblicher Weise regeneriert werden.

-11- 225840

1Ao-54 238

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen in einem Polierbad - enthaltend Schwefelsäure und Flußsäure - und Abspülen der fertig polierten Gegenstände in einem Schwefelsäure- und/oder Wasser-Waschbad, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Polierbad kontinuierlich, absatzweise oder von Zeit zu Zeit die gelösten Natrium- und/oder Kaliumionen entfernt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entfernung der Natrium- und/oder Kaliumionen aus dem Polierbad durch Zugabe von Silicofluorwasserstoffsäure und Abtrennung der ausgefällten Natrium- bzw. Kaliumsilicofluoride vornimmt.
3. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Phosphor- und/oder Essigsäure in das Polierbad einbringt.
4. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Malon-

säure, Oxalsäure oder Weinsäure in das Polierbad einbringt.

5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natrium- und/oder Kaliumionen durch Elektrolyse in einer Quecksilberzelle oder in einer Zelle mit einer Kationensemipermeablen Membran aus dem Polierbad entfernt.

6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natrium- und/oder Kaliumionen mit Hilfe eines Kationenaustauschers aus dem Polierbad entfernt.