



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221940

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 03 C 15/02

- (22) Přihlášeno 05 12 80
(21) (PV 8563-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 07 12 79
(P 29 49 383.2)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 03 85

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

SÄLZLE ERICH, MNICHOV (NSR)

(54) Způsob leštění skleněných předmětů v leštící lázni obsahující
kyselinu sírovou a kyselinu fluorovodíkovou

Vynález se týká leštícího postupu pro
lisované sklo, nebo pro broušené skleněné
předměty, přičemž se leštění provádí jako
obvykle v lázni obsahující kyselinu síro-
vou a fluorovodíkovou a mezi leštícím postu-
pem a po leštícím postupu se oplachuje
v lázni kyseliny sírové a/nebo ve vodě.
Způsobem podle vynálezu se z leštící lázně
odstraňují ionty sodíku a/nebo draslíku
vznikající při rozpouštění skleněných sou-
částí a to

- přidáváním kyseliny fluorokřemičité
k leštící lázni za srážení odpovída-
jících fluorokřemičitanů a odfiltro-
váním pevné látky,
- elektrolýzou ve rtuťovém článku za
vzniku amalgamu sodíku a/nebo draslíku,
- elektrolýzou v článku s membránou semi-
permeabilní pro kationy, nebo pomocí katexů.

Vynález se týká způsobu leštění skleněných předmětů kyselinou sírovou a fluorovodíkovou.

Způsob podle vynálezu se používá v průmyslu skla, kde se povrchově leští surové, lisované nebo broušené skleněné předměty, aby se jim dodal potřebný lesk.

Je známé leštění skleněných předmětů a to jak lisovaného skla tak také broušených skleněných předmětů chemickou cestou, přičemž se používá leštící lázně obsahující kyselinu fluorovodíkovou a kyselinu sírovou. Reakcemi kyselin se skleněnými součástmi povrchu předmětů probíhajícími při leštění se na povrchu předmětů tvoří pevně ulpívající vrstva reakčních produktů. Tyto reakční produkty jsou sírany, kyselé sírany, fluoridy a fluorokřemičitany kationtů obsažených ve skle. Tato vrstva reakčních produktů brání leštícímu postupu, tedy vlivu leštících kyselin na povrch skla, dokud tyto reakce zcela neustanou. Bylo proto dosud vždy třeba tuto vrstvu reakčních produktů leštícího postupu odstraňovat s povrchu skla rozpouštěním, aby se mohlo v leštění pokračovat. Za tím účelem se leštění přerušilo a povlak se smývá. Tento postup se mnohokrát opakuje, až je dosaženo žádaného stupně leštění. Ke smývání povlaku vznikajícího při leštění se dříve používala voda, což však vedlo k velkým nevýhodám, protože střídavým leštěním a praním se do leštící lázně zavléká velké množství vody, lázeň se tím zřeďuje a naopak vzniká prací voda s takovým obsahem kyselin, že to nevede jen k nežádoucí spotřebě kyselin, ale i k závažným problémům, poněvadž se tyto kyselé prací vody před vypouštěním do řek musí nákladným způsobem neutralizovat.

Podle DE patentního spisu č. 11 85 780 se jako prací lázeň používá roztok kyseliny sírové takové koncentrace, aby odebírala vodu, takže se vodou musí oplachovat pouze již hotové vyleštěné skleněné předměty. Ale i při tomto leštícím postupu s prací lázní obsahující kyselinu sírovou je třeba leštěné skleněné předměty několikrát, řádově 10 až 15krát během relativně krátkých dob ponoření, střídavě ponořovat do leštící lázně a do prací lázně.

Z DASu č. 14 96 666 je známé udržovat leštící lázeň při koncentraci nasyceného roztoku kyseliny fluorokřemičité tím, že část leštící lázně vypustí a odstraní a nahradí se stejným objemem čerstvé leštící kyseliny, popřípadě se obsah fluorovodíku v leštící kyselině doplní zaváděním plynného fluorovodíku. Odstranění rozpouštěných sodíkových a draslíkových iontů z leštící kyseliny se tímto způsobem ani nedaří, ani se ho nedosáhne.

Úkolem vynálezu je zcela, nebo co nejvíce odstranit toto mnohonásobné působení leštící a prací lázní a vytvořit způsob, který by umožňoval dosažení žádaného stupně leštění jediným ponořením, nebo nejvýše dvěma nebo třemi ponořovacími postupy.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se z leštící lázně během provozu odstraňují sodíkové a/nebo draslíkové ionty.

Překvapivě se též ukázalo, že se odstraňováním iontů sodíku a/nebo draslíku z leštící lázně může doba leštění při jednotlivém ponoření podstatně prodloužit, tj. že se střídavé působení může omezit na malý počet, nebo dokonce je také možné, jediným leštícím a pracím postupem dosáhnout požadované jakosti povrchu.

Při způsobu podle vynálezu se jako obvykle používá leštící lázeň, která vedle kyseliny sírové obsahuje i kyselinu fluorovodíkovou. Leští se nejlépe při zvýšené teplotě a to až asi 70 °C, zejména mezi 40 a 60 °C, vždy podle složení leštící lázně. Obecně je hmotnostní koncentrace kyseliny sírové v leštící lázni mezi 52 a 63 %, nebo nad 63 % a koncentrace kyseliny fluorovodíkové HF mezi 3 a 10 %. Přesné složení a teplota leštící kyseliny závisí hodně na složení skla ze kterého jsou skleněné předměty vyrobené.

Jak již bylo výše uvedeno, ukázalo se pro snížení počtu ponořování leštěných předmětů do leštící lázně a pro snížení doby ponořování jako účelné, neomývat povlak tvořící se na základě leštící reakce během leštícího postupu na leštěných předmětech vodou, ale prací

lázní kyseliny sírové. Koncentrace kyseliny sírové má být v takové prací lázni tak vysoká, aby měla schopnost odebírat vodu, tj. větší než 67 %. Tím se stává vznikající povlak porézním drobným, popřípadě odprýskavým, poněvadž kyselina sírová odebírá solím jejich obsah vody a tím způsobuje podstatnou změnu struktury povlaku. Používá se proto účelně kyselina sírová o koncentraci 68 až asi 72 %. Prací lázeň kyseliny sírové má také mít zvýšenou teplotu, přičemž se výhodně udržuje teplota mezi 55 a 65 °C.

Dosáhne-li se po určitém počtu střídavého působení, tj. ponoření do leštící lázně a odstranění vznikajícího při tom povlaku v prací lázni kyseliny sírové požadovaného leštícího stupně, tak se vyleštěný předmět omyje od kyseliny vodou a suší se.

Časté přendávání košů naplněných leštěným materiálem z leštící lázně do lázně kyseliny sírové a opět zpět a potom do závěrečné vodní lázně před sušením nevyžaduje jen hodně času, ale i hodně manipulační práce a je proto velmi namáhavé a tím nákladné.

Při leštícím postupu v kyselině sírové s obsahem kyseliny fluorovodíkové se povrchové skleněné součásti rozpouštějí. Přitom přecházejí ionty alkalických kovů nejprve do roztoku, ale po nasycení leštící lázně ionty alkalických kovů se vylučují jako kyselé sírany spolu s fluoridy a fluorokřemičitany ve formě sraženiny pevně ulpívající na povrchu skla. Odstraní-li se z leštící lázně ionty alkalických kovů jakýmkoli způsobem, tak je lázeň opět schopna rozpouštět ionty alkalických kovů ze skleněných součástí, čímž se potlačuje, popřípadě oddaluje vylučování kyselých síranů alkalických kovů. Vznikající sraženiny fluoridů a a fluorokřemičanů z leštící reakce, popřípadě s určitým podílem síranů však neulpívají pevně jako dosavadní vrstvy obsahující ve velkém rozsahu kyselé sírany alkalických kovů a nechají se pohybem skleněných předmětů v leštící lázni spláchnout.

Odstraňování iontů sodíku a/nebo draslíku z leštící lázně se podle vynálezu může provádět různým způsobem. Zvláště výhodné je vysrážení kyselinou fluorokřemičitou, poněvadž fluorokřemičitany sodné popřípadě draselné jsou v leštící lázni velmi těžko rozpustné. Toto srážení kyselinou fluorokřemičitou se může provádět kontinuálně, šaržovitě nebo občasně. Vysrážené fluorokřemičitany se pak přečerpáním leštící lázně přes filtr oddělí. Druh použitého filtru není důležitý. Mohou se používat obvyklé nuče, ale i bubnové filtry a kalolisy. Filtrační koláč, tedy vysrážené fluorokřemičitany alkalických kovů se mohou dále využívat, zatímco filtrát, tj. vyčištěná leštící lázeň, se opět vrací do leštící vany. Používané množství kyseliny fluorokřemičité závisí na celkovém množství iontů sodíku a draslíku v objemu leštící lázně připravené ke srážení. Množství kyseliny fluorokřemičité se vypočte jednoduchým způsobem z koncentrace nasyceného roztoku sodíku a/nebo draslíku ve formě jejich kyselých síranů, fluoridů nebo fluorokřemičanů, popřípadě se nechá zjistit jednoduchým předběžným pokusem.

Vysrážení fluorokřemičanů alkalických kovů se může usnadnit malým přídavkem kyseliny fosforečné a/nebo kyseliny octové do leštící lázně.

Je také možné k leštící lázni přidávat malá množství komplexotvorných organických kyselin, jako je kyselina šťavelová, vinná nebo malonová, čímž se může v leštící lázni ponechat v roztoku více iontů alkalických kovů a tím se srážení může provádět menším množstvím kyseliny fluorokřemičité, popřípadě se srážení může provádět v delších intervalech. Mimo výše jmenované komplexotvorné kyseliny se hodí i jiné látky tvořící chelaty, umožňující pro sodík a draslík odolnost vůči silně kyselým podmínkám prostředí. Jako příklady jsou 1,2,3-triaminopropan, alanin, glycin, kyselina aminobarbiturová, kyselina N,N-dioctová, kyselina nitrilotrioctová, kyselina 2-sulfoanilindioctová, kyselina ethylendiamintetraoctová jakož i různé kondenzované kyseliny fosforečné, jako kyselina pyrofosforečná, kyselina tetramethafosforečná, kyselina trimethafosforečná, kyselina tripolyfosforečná a další látky působící na stejném principu.

Další možnost odstraňování iontů alkalických kovů z leštící lázně spočívá v tom, že se lázeň vede vedlejší cirkulací nebo občasné rtuťovým elektrolýzním článkem, kde rtuťová katoda tvorbou amalgamu zachycuje sodík a draslík. Amalgam se zpracovává obvyklým způsobem. Alkalické kovy, sodík a/nebo draslík, vyloučené na rtuťové katodě se za vysokého přepětí vodíku rozpouští ve rtuť za vzniku amalgamu. Na tuto se obvyklým způsobem působí za účelem rozkladu vodou, čímž vznikají alkalický hydroxid a vodík a rtuť se regeneruje pro novou elektrolýzu.

Elektrolytické, popřípadě elektrodialytické odstraňování iontů alkalických kovů z leštící lázně je také možné v membránovém elektrolýzním článku, přičemž ionty alkalických kovů z leštící lázně přecházejí semipermeabilní membránou do katholytu. Pro takový elektrolytický, nebo elektrodialytický způsob se používají membrány z materiálů, který je selektivně permeabilní pouze pro kationty, v tomto případě tedy pro sodík a/nebo draslík. Membrány jako měniče kationtů jsou pro elektrolýzu a elektrodialýzu v technice všeobecně známé. Měníčový materiál může být například pryskyřice na bázi fenolformaldehydu s postranními skupinami kyseliny sulfonové, nebo také známé měničové látky na bázi styrenové pryskyřice s měničovými skupinami kyseliny sulfonové, odpovídající obchodním produktům "Amberlit" a "Dowex", které jsou nejznámější. Také zde přicházejí v úvahu pryskyřice na bázi kyseliny akrylové se skupinou kyseliny karboxylové jako skupinou měničovou, jakož i vinylové pryskyřice s měničovou skupinou kyseliny sulfonové. Konečně se samozřejmě hodí i nově vyvinuté perfluorované homo- a kopolymery ethylenu s postranními skupinami kyseliny sulfonové nebo karboxylové a podobně účinné látky. Jako katholyt se hodí například roztok kyseliny sírové, ze kterého pak vykrystaluje síran alkalického kovu a kyselina se vrací k leštění nebo se využívá jiným způsobem.

Konečně je také možné provádět odstraňování iontů alkalických kovů z leštící lázně pomocí iontoměníčů, přičemž se může jednat o polymerní produkty v kyselinové formě, nebo o zeolitická molekulární síta, nebo podobně. Iontoměniče tvoří v tomto případě sloupec a leštící lázeň se za účelem odstranění iontů alkalických kovů vede touto vrstvou iontoměníčů. Na iontoměníčích se ionty alkalických kovů zachytí a regenerovaná leštící lázeň se pak může opět vrátit do leštící vany. Jako anorganické polymerní měniče kationtů přicházejí v úvahu produkty uvedené již pro membránové látky. Mimo to se také hodí anorganické iontoměníčové látky druhu permutitů a zeolithů, což jsou křemičitany hlinité různého složení, které umožňují své kationtové části vyměnit za sodík nebo draslík, popřípadě pracují jako molekulová síta, tj. nepropouštějí kationty svou skeletovou molekulovou strukturou.

Další výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se hmotnostní koncentrace kyseliny sírové v leštící lázni nemusí jako dosud udržívat přísně mezi 50 a 60 %, ale že obsah kyseliny sírové může být mezi asi 40 a 75 %, čímž se leštící provoz ulehčuje a snižuje se spotřeba kyseliny sírové.

Kyselina fluorokřemičitá potřebná pro první variantu způsobu se může vyrábět na místě samém. Jak známo, vzniká při leštícím postupu tetrafluorid křemíku, který uniká s fluorovodíkem z leštící lázně, odsává se a při praní plynu se zachycuje ve vodě. Takto vzniklá kyselina fluorokřemičitá, popřípadě po koncentrování na žádanou hodnotu, se vede ke srážení iontů alkalických kovů. Tím se eliminuje i nutnost neutralizace prací vody z praní plynu a kyselina fluorovodíková spotřebovaná při leštícím postupu se využije jako srážecí prostředek.

Odlučování alkalií umožňuje konečně jednoduchou a jistou kontrolu a regulaci složení leštící lázně.

Za předpokladu, že se hustota leštící lázně udržuje konstantní, je možné koncentraci kyseliny fluorovodíkové v leštící lázni stanovit měřením vodivosti (přesnost $\pm 10\%$) a vodivost brát jako ukazatel pro oživení leštící lázně kyselinou fluorovodíkovou. Na tomto principu je možné automatické řízení leštícího postupu. Při tomto automatickém řízení leš-

ticího postupu, za předpokladu konstantní hustoty leštící lázně dodržováním v podstatě konstantního složení, se obvykle vodivost leštící lázně buď registruje **kontinuálně, nebo** se občas zjišťuje hodnota vodivosti. Dosáhne-li vodivost leštící lázně určitou mezní hodnotu, která odpovídá určité mezní koncentraci kyseliny fluorovodíkové v lázni, automaticky **se uvede v činnost přidávání kyseliny fluorovodíkové a to tak dlouho, až koncentrace** kyseliny fluorovodíkové v leštící lázni a tím její vodivost, dosáhne druhé mezní hodnoty.

Vynález se dále vysvětluje následujícími příklady, v nichž všechna uvedená % znamenají koncentraci hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

Mají se leštit skleněné předměty z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO cca 30 %. Jako leštící lázeň slouží roztok obsahující 45 % kyseliny sírové H_2SO_4 a 2,5 % kyseliny fluorovodíkové HF o teplotě asi 50 °C. K leštící lázni se průběžně přidává tolik 35%ní kyseliny fluorokřemičité H_2SiF_6 , aby to odpovídalo obsahu alkalických kovů skleněných součástí rozpuštěných při leštění. Při tom nemá přebytek kyseliny fluorokřemičité překročit 1 %.

Oplachuje se v 66 až 76%ní kyselině sírové při teplotě asi 70 °C. Je třeba trojnásobného střídavého působení a celý leštící postup je během 12 minut ukončen.

P ř í k l a d 2

Leští se lisované talíře z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO 24 %. Leštící lázeň obsahuje 65 % kyseliny sírové H_2SO_4 a 6 % kyseliny fluorovodíkové HF a má teplotu 55 °C. Po 10 minutách je leštící postup ukončen.

Po třech šaržích se k leštící lázni přidá tolik kyseliny fluorokřemičité, aby vznikl její 0,5%ní přebytek. Vysrážené fluorokřemičitaný sodné a/nebo draselné se na konci každé vsázky z leštící lázně oddělí.

P ř í k l a d 3

Leští se kalíškovina z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO 24 %, mající velmi drsný, diamantem broušený povrch. Leštící lázeň obsahuje 45 % hmotnosti kyseliny sírové H_2SO_4 , 0,8 % hmotnosti kyseliny fluorovodíkové HF a 1 % objemu kyseliny fosforečné H_3PO_4 (85%ní). Jediným ponořením se leštící postup za 14 minut ukončí. Po třech šaržích se provede vysrážení fluorokřemičitanů alkalických kovů kyselinou fluorokřemičitou.

P ř í k l a d 4

Leští se mísy z lisovaného skla. Leštící lázeň obsahuje 55 % hmotnosti kyseliny sírové H_2SO_4 , 2,5 % hmotnosti kyseliny fluorovodíkové HF a 0,3 % objemu kyseliny fosforečné H_3PO_4 . Jako prací lázeň slouží 75%ní kyselina sírová o teplotě 75 °C. Dvěma ponořovacími postupy do leštící lázně a prací lázně je po celkem 9 minutách dosaženo žádaného stupně vyleštění. Vysrážení fluorokřemičitanů alkalických kovů se provádí tím, že se v leštící lázni stále udržuje malý přebytek potřebné kyseliny fluorokřemičité.

P ř í k l a d 5

Leští se odlivky na Whisky s diamantovým výbrusem. Leštící lázeň obsahuje 65 % kyseliny sírové H_2SO_4 , 1,8 % kyseliny fluorovodíkové HF a 0,4 % kyseliny vinné a má teplotu 50 °C. Jediným ponořením na dobu 18 minut se dosáhne potřebného stupně vyleštění. Po 10 šaržích se přidáním kyseliny fluorokřemičité vysráží fluorokřemičitaný a oddělí se z leštící lázně.

P ř í k l a d 6

Leští se lisované šálky z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO 24 %. Leštící lázeň obsahuje 70 % kyseliny sírové H_2SO_4 , 3 % kyseliny fluorovodíkové HF a 0,3 % kyseliny šťavelové a má teplotu 60 °C. Jediným ponořením na dobu 12 minut se dosáhne žádaného stupně vyleštění. Po 10 až 15 šaržích se z leštící lázně vysráží kyselinou fluorkřemičitou fluorokřemičitany alkalických kovů a oddělí se.

P ř í k l a d 7

Leští se ručně broušené mísy z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO 24 %. Leštící lázeň obsahuje 70 % kyseliny sírové H_2SO_4 a 6 % kyseliny fluorovodíkové HF a má teplotu 55 °C. Jako prací lázeň slouží 75%ní roztok kyseliny sírové o teplotě 75 °C. Po dvojím ponoření a omytí se po celkem 8 minutách dosáhne požadovaného stupně vyleštění. Leštící lázeň se občas vede do rtuťového elektrolýzního článku, kde se zbaví rozpuštěných alkalí a vrací se do další šarže k leštění.

P ř í k l a d 8

Mají se leštit vinné sklenky v leštící lázni obsahující 65 % kyseliny sírové H_2SO_4 a 1,5 % kyseliny fluorovodíkové HF při teplotě 45 °C. Leštící lázeň se trvale přečerpává z leštící vany elektrolýzním článkem a z něho opět do leštící vany. Elektrolýzní článek obsahuje mezi elektrodovými komorami semipermeabilní membránu, která propouští pouze ionty alkalických kovů. Leštící lázeň se vede do anodové komory a jako katholyt se používá roztok kyseliny sírové. Elektrolýzou přechází ionty alkalických kovů z anodové komory do katodové komory a tam vzniká síran alkalických kovů. Při dosažení koncentrace nasyceného roztoku síranů v katholytu se nechají po ochlazení sírany vykrystalovat. Pomocí elektrolýzy je možné koncentraci alkalických kovů v leštící lázni udržovat dlouhou dobu konstantní. Při tomto postupu je třeba 15 minut jako doby leštění. V leštící lázni s konstantní hustotou je možné použít vodivost jako funkci regulace doplňování kyseliny fluorovodíkové do leštící lázně.

P ř í k l a d 9

Leští se vázy získané odstředivým litím a pak broušené, z olovnatého křišťálu s obsahem kysličníku olovnatého PbO 30 %, a to v leštící lázni obsahující 45 % kyseliny sírové H_2SO_4 a 1,5 % kyseliny fluorovodíkové HF při teplotě 50 °C. Z leštící vany se leštící lázeň kontinuálně vede přes předčišťovací filtr do kolony, která jako měnič kationtů obsahuje zeolit v H^+ formě. Po odstranění iontů alkalických kovů z leštící lázně se lázeň vrací opět do leštící vany. Skleněné předměty se leští 8 minut třemi střídavými působeními za použití kyseliny sírové jako prací lázně. V koloně se také osvědčil organický měnič kationtů se skupinami kyseliny sulfonové. Po nějaké době se iontoměnič může obvyklým způsobem regenerovat.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob leštění skleněných předmětů v leštící lázni obsahující kyselinu sírovou a kyselinu fluorovodíkovou s oplachováním vyleštěných předmětů v prací lázni kyseliny sírové a/nebo ve vodné, vyznačený tím, že se z leštící lázně kontinuálně, šaržovitě, nebo občas odstraňují rozpuštěné ionty sodíku a/nebo draslíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se odstraňování iontů sodíku a/nebo draslíku z leštící lázně provádí přidáním kyseliny fluorkřemičité a oddělením vysráženého fluorkřemičitanu sodného, popřípadě fluorkřemičitanu draselného.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se navíc do lešticí lázně přidá kyselina fosforečná a/nebo octová.

4. Způsob podle bodu 2 nebo 3, vyznačený tím, že se do lešticí lázně navíc přidá kyselina malonová, šťavelová nebo vinná.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že ionty sodíku a/nebo draslíku se z lešticí lázně odstraní elektrolýzou ve rtuťovém článku, nebo v článku s membránou semipermeabilní pro kationy.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ionty sodíku a/nebo draslíku z lešticí lázně odstraní pomocí katexů.