

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕРОЯТНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

В.А. ШАРАГОВ, И.А. БУРКОВСКИЙ, Г.А. ЛЫСЕНКО, О.Н. АЗАРЕНКО,

Бэлцкий государственный университет им. Алеку Руссо, Республика Молдова

Abstract: *The article focuses on thermodynamic analysis of probability of dealcalization of sodium silicate glasses by acid gases. The list of the most probable chemical reactions between sodium oxide and acid gases has been drawn up. Graphics of Gibbs energy changes depending on the temperature of chemical reactions between sodium oxide and gaseous reagents have been obtained. From the thermodynamic position, there have been determined gaseous reagents for the most effective dealcalization of sodium silicate glasses.*

Keywords: *acid gas, industrial glass, sodium oxide, dealcalization, modification, mechanical strength.*

Введение

Простым и достаточно эффективным методом повышения физико-химических свойств стекла является термохимическая обработка химически активными газами [1]. Сущность этого метода заключается в выщелачивании поверхности стекла кислыми газами, в результате чего изменяется состав и структура его поверхностного слоя. Стекла массового производства (листовые, тарные, сортовые, медицинские, свето-

80

технические и др.) содержат от 12 до 18 % оксида натрия. Термохимическая обработка стекла кислотными газами сопровождается уменьшением концентрации катионов натрия в его поверхностном слое. Модификация поверхности промышленных стеклоизделий кислотными газами повышает их химическую стойкость в десятки раз, механическую прочность – на 20-30 %, термостойкость и микротвердость – на 5-15 %. Для обработки стекла можно использовать оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие газы, а также газовые смеси [1-5].

Главным недостатком такого метода модификации состава и структуры поверхности стекла является незначительная толщина выщелоченного слоя. В зависимости от режима термохимической обработки толщина уплотненного слоя для промышленных стекол составляет от долей мкм до 1 мкм. В процессе эксплуатации стекла модифицированный слой легко повреждается, в результате чего его физико-химические свойства ухудшаются.

Цель работы заключалась в поиске новых газообразных реагентов для интенсификации процесса выщелачивания натриево-силикатных стекол на основе термодинамических расчетов.

Аналитическая часть

Методика термодинамического анализа вероятности выщелачивания натриево-силикатных кислотными газами включает следующие основные этапы:

- 1) составление списка газообразных реагентов, которые могут применяться для термохимической обработки промышленных стеклоизделий;
- 2) составление списка наиболее вероятных реакций между оксидом натрия и кислотными газами;
- 3) расчет изменения энергии Гиббса для реакций между оксидом натрия и кислотными газами в стандартных условиях;
- 4) расчет изменения энергии Гиббса для реакций между оксидом натрия и кислотными газами при температурах $T = 400; 500; 600; 700; 800; 900$ и 1000 К.
- 5) анализ полученных результатов и определение наиболее эффективных газообразных реагентов.

В список реагентов включены следующие газообразные вещества: HF, HCl, HBr, HI, SO₂, SO₃, CO₂, NO₂, H₂S и др. Кроме того, расчет изменения энергии Гиббса выполнялся для реакций между оксидом натрия и смесями из разных газов: SO₂ + O₂; NO₂ + O₂; SO₂ + O₂ + HCl; NH₃ + O₂ и др.

Уравнения некоторых наиболее вероятных реакций между оксидом натрия и газообразными реагентами представлены в таблице.

Изменение энергии Гиббса для реакции оксида натрия с газообразными реагентами при температурах 298 и 1000 К

Уравнения реакций между оксидом натрия и кислотными газами	$\Delta_r G^0$ (298 К), кДж/моль	$\Delta_r G^0$ (1000 К), кДж/моль
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	163	-17102
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-428	-4917
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HBr} = 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	-452	51616
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	-274	-5759
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$	-376	-5159
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$	-519	-11681
$2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1177	-25780
$2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3$	-919	-94358
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1036	-105027
$3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-1605	-30926

Известно, что с термодинамических позиций критерием возможности протекания химической реакции в стандартных условиях является отрицательное значение изменения энергии Гиббса [6]. Расчеты показали, что оксид натрия в стандартных условиях должен вступать в реакцию почти со всеми газообразными реагентами, о чем свидетельствуют табличные данные. Исключением является реакция оксида натрия с фторидом водорода.

С повышением температуры от 298 до 1000 К для большинства реакций оксида натрия с газообразными реагентами сохраняется отрицательное значение изменения энергии Гиббса. Чаще всего отрицательное значение изменения энергии Гиббса для одной и той же реакции при температуре 1000 К во много раз больше значения изменения энергии Гиббса при температуре 298 К. Для реакции взаимодействия бромид водорода с оксидом натрия выявлена противоположная зависимость. С термодинамических позиций фторид водорода при температуре 1000 К должен активно реагировать с оксидом натрия.

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции оксида натрия с некоторыми кислыми газами представлена на рис. 1.

Графики иллюстрируют значительное увеличение отрицательного значения изменения энергии Гиббса с ростом температуры.

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса для реакции оксида натрия с фторидом водорода отмечается при температуре 500 К. При дальнейшем повышении температуры до 1000 К отрицательное значение изменения энергии Гиббса для данной реакции возрастает быстрее по сравнению с увеличением значения этого параметра для большинства других реакций (рис. 1).

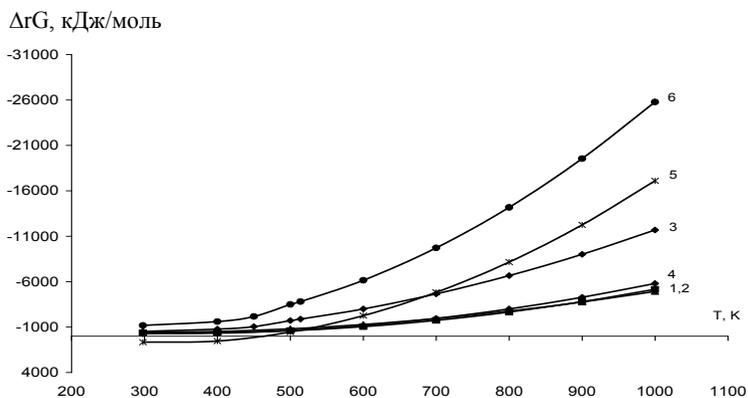


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции оксида натрия с кислыми газами

- 1 – $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$; 2 – $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$; 3 – $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$;
 4 – $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$; 6 – $2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Наиболее резкое возрастание отрицательного значения изменения энергии Гиббса при повышении температуры от 298 до 1000 К происходит для реакций оксида натрия с газовыми смесями, содержащими NO_2 и NH_3 (рис. 2).

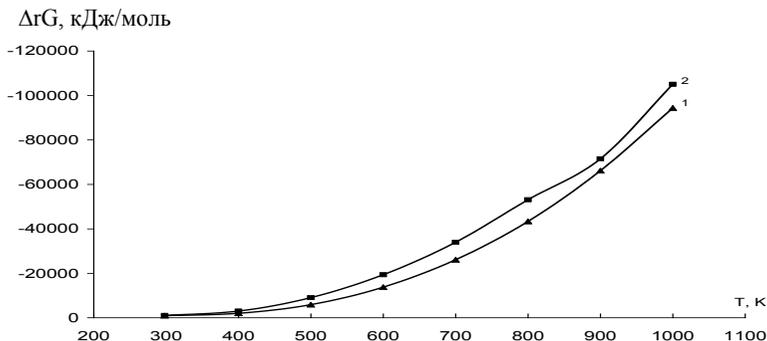
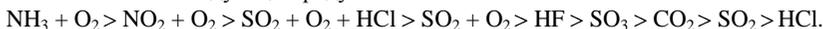


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции оксида натрия со смесями газов
 1 - $2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3$; 2 - $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Из представленных результатов следует, что с термодинамических позиций оксид натрия должен наиболее активно реагировать с газовыми смесями. Расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами.

Вероятность реакции оксида натрия с газообразными реагентами при температуре 1000 К понижается в следующем ряду:



Закключение

Разработана методика термодинамического анализа вероятности выщелачивания натриево-силикатных стекол кислыми газами. Расчеты выполнены как для реакций между оксидом натрия и отдельными кислыми газами, так и для реакций с участием разных по составу газовых смесей.

Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса для химических реакций между оксидом натрия и газовыми реагентами при изменении температуры от 298 до 1000 К. Вероятность реакции оксида натрия с газообразными реагентами при температуре 1000 К понижается в следующем ряду: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 > \text{NO}_2 + \text{O}_2 > \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} > \text{SO}_2 + \text{O}_2 > \text{HF} > \text{SO}_3 > \text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$. Бромид водорода при температуре 1000 К не должен вступать в реакцию с оксидом натрия.

Список литературы

1. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
2. Geotti-Bianchini F., Verita M., Hreglich S. a. a. Surface Chemistry of Commercial Glass Containers. Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. 1995. V. 68 C1. P. 243-250.
3. Hense C. R., Mecha J., Schaeffer H. A. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. Glasstech. Ber. 1990. V. 63. № 5. P. 127-134.
4. Ryder R. J., Poad W. J., Pantano C. G. Improved Internal Treatments for Glass Containers. J. Can. Ceram. Soc. 1982. V. 51. P. 21-28.
5. Казаков В. Д. Повышение эксплуатационной надежности стеклянной тары. Обзор. Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1980. 49 с.
6. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Москва: Стройиздат, 1980. 349 с.