

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Шарагов В. А.<sup>1\*</sup>, Дука Г. Г.<sup>2</sup>, Бурковский И. А.<sup>1</sup>, Лысенко Г. А.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, ул. Пушкина, 38, MD-3100, Бельцы, Республика Молдова

<sup>2</sup>Академия наук Молдовы, бульвар Штефан чел Маре, 1, MD-2001, Кишинев

\*e-mail: [vsharagov@gmail.com](mailto:vsharagov@gmail.com)

S-a executat analiza termodinamică a posibilității de dezalcalinizare ale sticlelor industriale cu dioxid de carbon. S-a alcătuit lista reacțiilor chimice probabile dintre dioxidul de carbon și oxizii de metale. S-au obținut dependențele grafice de schimbare a energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile chimice dintre dioxidul de carbon și oxizii de metale. Din poziția termodinamică s-au determinat oxizii de metale, care mai efectiv dezalcalinizează cu dioxid de carbon din sticlele industriale.

Cuvinte-cheie: analiza termodinamică, energia Gibbs, dezalcalinizare, sticlă industrială, dioxid de carbon, oxid de metal, reacția chimică.

The article focuses on thermodynamic analysis of possibility of dealcalization of industrial glasses by carbon dioxide. The list of the most probable chemical reactions between carbon dioxide and metal oxides has been drawn up. Graphics of Gibbs energy changes depending on the temperature of chemical reactions between carbon dioxide and metal oxides have been obtained. From the thermodynamic position there have been determined metal oxides for the most effective dealcalization by carbon dioxide from industrial glasses.

Keywords: thermodynamic analysis, Gibbs energy, dealcalization, industrial glass, carbon dioxide, metal oxide, chemical reaction.

### ВВЕДЕНИЕ

Стекло характеризуется уникальными оптическими свойствами, долговечностью и гигиеничностью.

Для обеспечения высокой химической стойкости изделий подбирают специальные составы стекол [1]. Промышленные стекла содержат оксиды щелочных металлов, которые ухудшают эксплуатационные свойства изделий.

Для устранения этого недостатка промышленные стеклоизделия на стадии их производства подвергаются термохимической обработке кислыми газами.

В результате химической реакции поверхностные слои стекла обогащаются кремнеземом, что сопровождается повышением его химической стойкости в десятки раз, механической прочности – на 20-30 %, термостойкости и микротвердости – на 5-15 % [1-5].

Для термохимической обработки стекла применяются оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие газы, а также газовые смеси [1-5].

Одним из недостатков термохимической обработки стекла является использование токсичных веществ.

В этом плане представляет интерес применение диоксида углерода для выщелачивания промышленных стекол.

В литературе имеются противоречивые данные о возможности выщелачивания неорганических стекол диоксидом углерода.

В одних работах утверждается, что термохимическая обработка промышленных стекол диоксидом углерода приводит к изменению их состава и повышению химической стойкости, механической прочности, микротвердости и термостойкости стеклоизделий [6-10].

В других исследованиях выщелачивание стекла диоксидом углерода не подтверждается [2, 11].

Цель работы заключалась в выяснении возможности выщелачивания промышленных стекол диоксидом углерода на основе термодинамических расчетов.

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методика термодинамического анализа наиболее вероятных реакций диоксида углерода со щелочными оксидами, а также некоторыми оксидами двухвалентных металлов состоит из следующих этапов:

1) составление списка оксидов, которые входят в состав большинства видов промышленных стекол;

2) составление списка наиболее вероятных реакций диоксида углерода с оксидами металлов;

3) расчет изменения энергии Гиббса для реакций между диоксидом углерода и оксидами металлов в стандартных условиях;

4) расчет изменения энергии Гиббса для реакций диоксида углерода с оксидами металлов при температурах  $T = 400; 500; 600; 700; 800, 900$  и  $1000$  К;

5) анализ полученных результатов и оценка возможности выщелачивания промышленных стекол диоксидом углерода в производственных условиях.

Наибольший интерес для термодинамических расчетов представляют те оксиды металлов, которые содержатся во всех видах промышленных стекол. К ним относятся следующие оксиды:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$ . Кроме того, для выяснения тенденции изменения энергии Гиббса для реакции диоксида углерода со щелочными и щелочноземельными оксидами в интервале температур  $300 - 1000$  К расчеты выполнены также для  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$ .

Изменение энергии Гиббса для реакции диоксида углерода с оксидами металлов при температурах 298 и 1000 К

Уравнения реакций между диоксидом углерода и оксидами металлов	$\Delta_r G^0$ (298 К), кДж/моль	$\Delta_r G$ (1000 К), кДж/моль
$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$	-171	-2370
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	-274	-5794
$\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$	-349	1398
$\text{Rb}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3$	-641	-52715
$\text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cs}_2\text{CO}_3$	-645	-48060
$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$	-56	-4614
$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	-182	-5114
$\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$	-219	-4852
$\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3$	-31	-5721

Уравнения наиболее вероятных реакций между диоксидом углерода и оксидами металлов в стандартных условиях и при температуре  $1000$  К представлены в таблице.

Известно, что с термодинамических позиций критерием возможности протекания химической реакции в стандартных условиях является отрицательное значение изменения энергии Гиббса [12]. Табличные данные свидетельствуют о том, что диоксид углерода в стандартных условиях должен вступать в реакцию со всеми щелочными оксидами и оксидами двухвалентных металлов. Выявлена тенденция в увеличении отрицательного значения изменения энергии Гиббса для реакции диоксида углерода со щелочными оксидами при возрастании порядкового номера металла в периодической системе элементов им. Д. И. Менделеева. Аналогичная тенденция наблюдается для реакции диоксида углерода с оксидами металлов из второй группы периодической системы элементов им. Д. И. Менделеева. Наименьшее отрицательное значение изменения энергии Гиббса получено для реакции диоксида углерода с оксидом двухвалентного железа.

Иного характера результаты получены для реакции диоксида углерода с оксидами металлов при температуре  $1000$  К. Во-первых, для реакции диоксида углерода с оксидом калия получено положительное значение изменения энергии Гиббса. А это означает, что с термодинамических позиций данная реакция не возможна. Во-вторых, отрицательные значения изменения энергии Гиббса для реакции диоксида углерода с оксидами металлов из второй группы периодической системы элементов им. Д. И. Менделеева между собой близки. И, в-третьих, наименьшее отрицательное значение изменения энергии Гиббса получено для реакции диоксида углерода с оксидом лития.

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции диоксида углерода с оксидами щелочных металлов представлена на рис. 1.

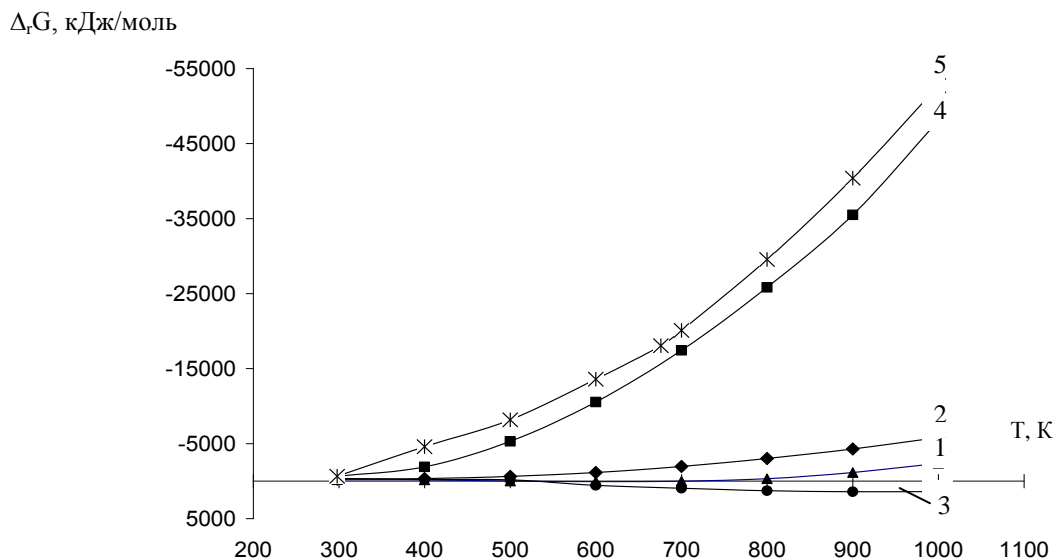


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции диоксида углерода с оксидами щелочных металлов  
 1 –  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
 3 –  $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ; 4 –  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cs}_2\text{CO}_3$ ; 5 –  $\text{Rb}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3$ .

Представленные на рис.1 данные показывают, что с повышением температуры от 298 до 1000 К изменение энергии Гиббса для большинства реакций диоксида углерода с оксидами щелочных металлов принимает отрицательные значения. Для реакции диоксида углерода с оксидами рубидия и цезия отрицательные значения изменения энергии Гиббса при температуре 1000 К во

много раз больше значения изменения энергии Гиббса при температуре 298 К. Противоположного характера зависимость выявлена для реакции взаимодействия диоксида углерода с оксидом калия (см. рис.1).

Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции диоксида углерода с оксидами двухвалентных металлов представлено на рис.2.

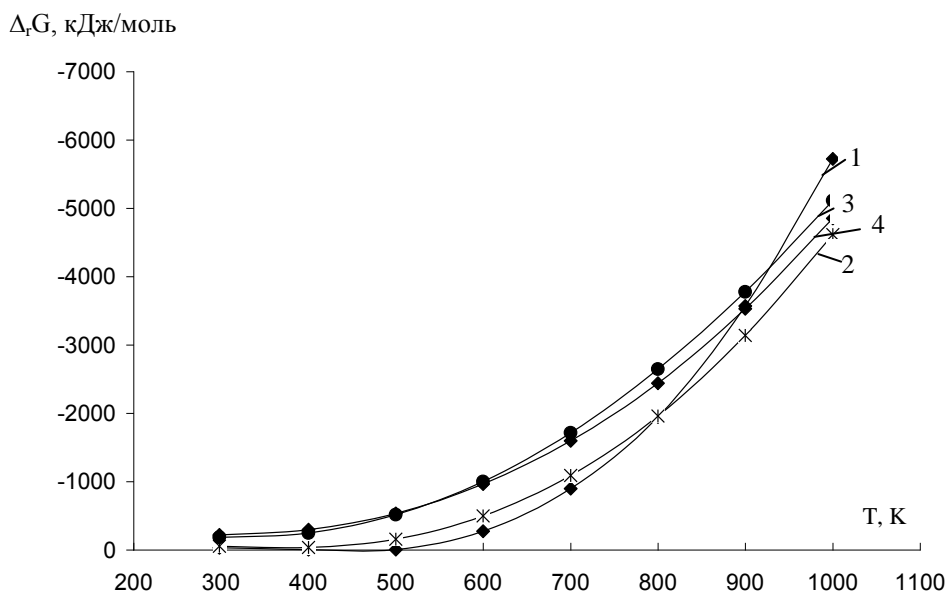


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции диоксида углерода с оксидами двухвалентных металлов  
 1-  $\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3$ ; 2 -  $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ ; 3 -  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ ; 4 -  $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$ .

Из представленных на рис.2 результатов видно, что при повышении температуры от 298 до 1000 К для всех реакций диоксида углерода с оксидами двухвалентных металлов отмечается резкое увеличение отрицательного значения изменения энергии Гиббса.

Вероятность реакции диоксида углерода с оксидами металлов при температуре 1000 К понижается в следующем ряду:  $Rb_2O > Cs_2O > Na_2O > FeO > CaO > BaO > MgO > Li_2O$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен термодинамический анализ возможности выщелачивания промышленных стекол диоксидом углерода. Выявлены тенденции изменения энергии Гиббса для реакций диоксида углерода со щелочными оксидами и некоторыми оксидами двухвалентных металлов в интервале температур 300 – 1000 К.

Определено, что в стандартных условиях диоксид углерода должен вступать в реакцию со всеми щелочными оксидами и оксидами двухвалентных металлов. При повышении температуры от 298 до 1000 К отрицательное значение изменения энергии Гиббса для реакций диоксида углерода с оксидами металлов возрастает.

Вероятность реакции диоксида углерода с оксидами металлов при температуре 1000 К понижается в следующем ряду:  $Rb_2O > Cs_2O > Na_2O > FeO > CaO > BaO > MgO > Li_2O$ . С термодинамических позиций реакция диоксида углерода с оксидом калия при температурах 600 К и выше не возможна.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Безбородов М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1972. 304 с.

2. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
3. Geotti-Bianchini F., Verita M., Hreglich S. a. a. Surface Chemistry of Commercial Glass Containers. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 1995, vol. 68 C1, p. 243-250.
4. Hense C. R., Mecha J., Schaeffer H. A. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. *Glasstech. Ber.*, 1990, vol. 63, № 5, p. 127-134.
5. Ryder R. J., Poad W. J., Pantano C. G. Improved Internal Treatments for Glass Containers. *J. Can. Ceram. Soc.*, 1982, vol. 51, p. 21-28.
6. Tichane R. M. Initial stages of the weathering process on a soda-lime glass surface. *Glass Tehnol.*, 1966, vol. 7, № 1, p. 26-29.
7. Shibayama H., Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Surface Deterioration of some Optical Glasses by Acidic Vapor. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1972, vol. 80, № 1 (918), p. 43-52.
8. Schleifer P., Bugajski W., Kubacki W. Badania wplywu procesu chemotermicznego na zwiekszenie wytrzymaosci mechanicznej szkla. *Szklo i ceram.*, 1968, r. 19, № 8, s. 225-228.
9. Lombardo T., Lefevre R. A., Geotti-Bianchini F., Cachier H. Carbonaceous contamination on float glass surface exposed to atmospheric pollution in Paris. 6-th European Society of Glass Science and Technology. *Book of Abstracts*, 2002, p. 207.
10. Chen H., Park J. W. Atmospheric reaction at the surface of sodium disilicate glass. *Phys. and Chem. Glasses*, 1981, vol. 22, № 2, p. 39-42.
11. Douglas R. W., Isard J. O. The Action of Water and of Sulphur Dioxide on Glass Surfaces. *J. Soc. Glass Technol.*, 1949, vol. 33, № 154, p. 289-335.
12. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Москва: Стройиздат, 1980. 349 с.