

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ С ХЛОРИДОМ ВОДОРОДА

Шарагов В.А., др. хаб., конф. унив., Курикеру Г.И., докторанд, Лисенко Г.А., науч. сотр., USARB.

The article focuses on thermodynamic analysis of the possibility of chemical interaction of inorganic glasses with hydrogen chloride. The list of the most probable chemical reactions between hydrogen chloride and different oxides has been made. Graphics of Gibbs energy changes depending on the temperature of chemical reactions between hydrogen chloride and different oxides have been obtained. From the thermodynamic position, there have been determined metal oxides for the most effective dealcalization by hydrogen chloride from industrial glasses.

Key words: *inorganic glass, hydrogen chloride, oxide, chemical reaction, thermodynamic analysis, Gibbs energy changes, temperature, dealcalization.*

ВВЕДЕНИЕ

Отличительными характеристиками стекла являются уникальные оптические свойства, долговечность, гигиеничность, способность формоваться практически всеми известными способами и др. Применение стекла ограничивается из-за низкой механической прочности на растяжение и изгиб, плохой термостойкости, в некоторых случаях слабой химической устойчивости. Для устранения этих недостатков разработаны различные методы повышения эксплуатационных свойств стекла, которые условно можно разделить на два направления [1-2].

Первое - создание в поверхностных слоях стекла напряжений сжатия (физическим или химическим путем). На практике чаще всего применяется закалка стекла в воздушной и жидких средах, после которой его прочность возрастает в 3-5 раз [2]. Применение закалки ограничено необходимостью дополнять технологию производства стекла новыми операциями, невозможностью упрочнения изделий сложной формы и т. д.

Ко второму направлению относятся методы, с помощью которых изменяются состав и структура поверхностных слоев стекла и устраняется или ослабляется действие дефектов. Полностью удаляется дефектный слой травлением стекла в растворе HF , в результате чего механическая прочность возрастает в десятки раз (!). Реализовать этот способ не удастся, так как бездефектная поверхность очень легко вновь повреждается и разупрочняется, в т. ч. даже от контакта с воздухом [2]. Для повышения эксплуатационных свойств большинства видов промышленных стеклоизделий наибольший интерес вызывают методы нанесения защитных покрытий [2, 3], термохимическая обработка кислыми газами [4], ионный обмен и его разновидности [2, 5].

Простым и достаточно эффективным методом повышения физико-химических свойств стекла является выщелачивание кислыми газами. Сущность этого метода заключается в экстракции из стекла щелочных катионов химически активными газами, в результате чего изменяется состав и структура его поверхностного слоя. Модификация поверхности стеклянной тары газами повышает ее химическую стойкость в десятки раз, механическую прочность – на 20-30%, термостойкость и микротвердость – на 5-10% [4].

Для термохимической обработки промышленных стеклоизделий (листового стекла, стеклянной тары, изделий из медицинского стекла) можно использовать оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие газы, а также газовые смеси [1, 3, 4, 7, 8].

Оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода являются токсичными веществами, поэтому вместо них предлагается применять газы класса фреонов [4, 8]. В обычных условиях газы класса фреонов (дифтордихлорметан, дифторхлорметан и др.) относятся к физиологически безвредным веществам, на которые не установлены нормы предельно допустимых концентраций [9]. При температуре выше 300 °С галогенопроизводные углеводородов в присутствии влаги распадаются с образованием фторида, хлорида и бромида водорода.

Цель работы заключалась в выяснении возможности выщелачивания стекла соединениями хлора на основе термодинамических расчетов.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методика термодинамического анализа вероятности реакции соединений хлора с компонентами промышленных стекол разрабатывалась с учетом следующих условий:

- 1) составление списка оксидов, которые входят в состав большинства видов промышленных стекол;
- 2) составление списка газообразных реагентов, которые могут применяться для термохимической обработки промышленных стеклоизделий;
- 3) составление списка наиболее вероятных реакций между оксидами стекла и соединениями хлора;
- 4) расчет изменения энергии Гиббса реакций между оксидами и соединениями хлора в стандартных условиях;
- 5) расчет изменения энергии Гиббса реакций между оксидами и соединениями хлора при температурах $T = 400; 500; 600; 700; 800, 900$ и 1000 К.
- б) анализ полученных результатов и выбор наиболее эффективных составов стекол и газообразных реагентов.

Список оксидов, входящих в состав большинства промышленных стекол, следующий: Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , FeO , B_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 .

В настоящей работе термодинамический анализ выполнен для реакций хлорида водорода с компонентами промышленных стекол. Изменение энергии Гиббса для уравнений наиболее вероятных реакций хлорида водорода с оксидами при температурах 298 и 1000 К показано в таблице.

Изменение энергии Гиббса для химической реакции хлорида водорода с некоторыми оксидами при температурах 298 и 1000 К

Уравнения реакций между хлоридом водорода и оксидами	$\Delta_r G^0$ (298 К), кДж/моль	$\Delta_r G$ (1000 К), кДж/моль
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-428	-4917
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	-602	-12413
$\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	206	-4843
$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-190	-3122
$\text{BaO} + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-318	-2928
$\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-196	-9710
$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{с}) + 6\text{HCl} = 2\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	291	-7815
$\text{B}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 6\text{HCl} = 2\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	290	-9408
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	211	-26312
$\text{SiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	151	2089

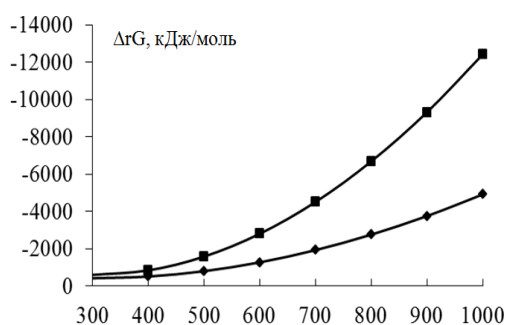
С термодинамических позиций критерием возможности протекания химической реакции в стандартных условиях является отрицательное значение изменения энергии Гиббса. Для термодинамических расчетов применялись справочные данные [10].

Из представленных результатов следует, что с термодинамической точки зрения в стандартных условиях хлорид водорода должен реагировать с оксидами натрия, калия, кальция, бария и железа. В стандартных условиях вероятность реакции хлорида водорода с оксидами понижается в следующем ряду: $K_2O > Na_2O > BaO > FeO > CaO$.

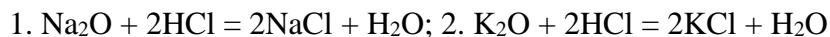
Повышение температуры 1000 К способствует тому, что почти все оксиды должны вступать в химическую реакцию с хлоридом водорода. С термодинамических позиций исключение составляет только диоксид кремния, который в интервале температур от 298 до 1000 К не может вступить в реакцию с хлоридом водорода.

Возможность протекания химической реакции между газообразным реагентом и оксидами металлов и неметаллов при температуре 1000 К понижается слева направо следующим образом: $Al_2O_3 > K_2O > FeO > B_2O_3 (к) > B_2O_3 (с) > Na_2O > MgO > CaO > BaO$. Для оксида бора после формульной единицы в скобках указана модификация: к - кристаллическая и с - стеклообразная.

Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химических реакций между хлоридом водорода и компонентами промышленных стекол.



На рис. 1 показано влияние температуры на значение изменения энергии Гиббса для химической реакции хлорида водорода с щелочными оксидами.
Рис. 1. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химической реакции хлорида водорода с оксидами натрия и калия



Данные рис.1 свидетельствуют о прямо пропорциональной зависимости значения изменения энергии Гиббса от температуры для реакции хлорида водорода с оксидами натрия и калия. Влияние температуры на возможность протекания химической реакции хлорида водорода с оксидами двухвалентных металлов представлено на рис. 2.

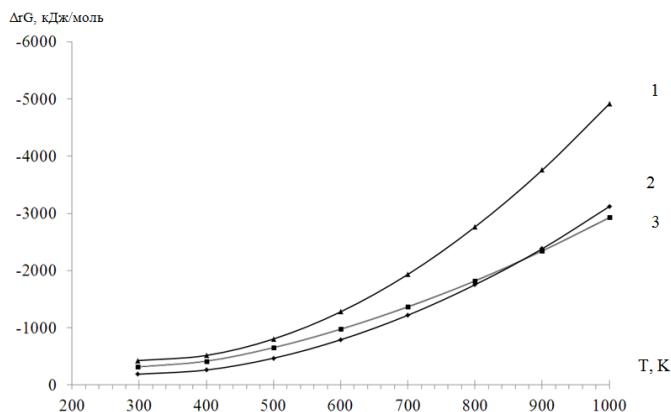
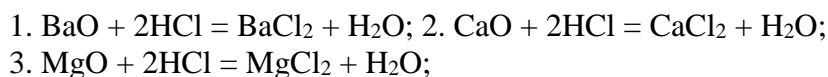


Рис. 2. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химической реакции хлорида водорода с оксидами двухвалентных металлов



Иного характера зависимости изменения энергии Гиббса от температуры получены для реакции хлорида водорода с оксидами трехвалентных металлов (рис. 3).

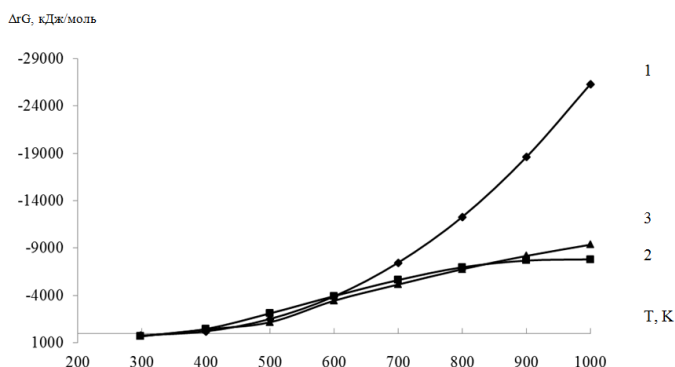


Рис. 3. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химической реакции хлорида водорода с оксидами трехвалентных металлов

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{V}_2\text{O}_3 (\text{с}) + 6\text{HCl} = 2\text{VCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{V}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 6\text{HCl} = 2\text{VCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Данные рис. 3 позволяют определить температуру, выше которой с термодинамической точки зрения возможно протекание химической реакции хлорида водорода с оксидами трехвалентных металлов.

Табличные результаты показывают, что хлорид водорода не должен вступать в реакцию с диоксидом кремния при температурах 298 до 1000 К. Графические зависимости изменения энергии Гиббса в интервале температур от 298 до 1000 К также свидетельствуют об отсутствии химической реакции хлорида водорода с диоксидом кремния (рис.4).

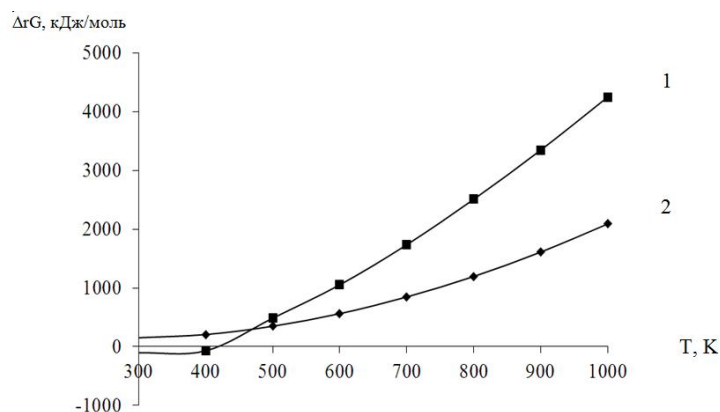


Рис. 4. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химической реакции хлорида водорода и фторида водорода с диоксидом кремния

1. $\text{SiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Сопоставление графических зависимостей изменения энергии Гиббса от температуры для химических реакций диоксида кремния с хлоридом и фторидом водорода свидетельствует о их схожести. Отличие состоит в том, что с термодинамических позиций фторид водорода может взаимодействовать с диоксидом кремния в интервале температур 298-350 К.

Термохимическая обработка промышленных стеклоизделий кислыми газами проводится в интервале температур от 800 до 1000 К [4]. Термодинамические расчеты позволяют утверждать, что хлорид водорода способен экстрагировать из стекла следующие компоненты: Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , FeO , V_2O_3 и Al_2O_3 . В наших исследованиях хлорид водорода вступал в химическую реакцию с оксидами натрия, калия, магния, кальция и железа.

Таким образом, с помощью термодинамических расчетов можно оценить вероятность реакции хлорида водорода с разными оксидами, а также подбирать составы стекол, обеспечивающих требуемые эксплуатационные свойства.

ВЫВОДЫ:

Разработана методика термодинамического анализа возможности протекания химической реакции между хлоридом водорода и следующими оксидами, входящими в состав промышленных стекол: Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , FeO , V_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 .

С термодинамической точки зрения в стандартных условиях хлорид водорода может реагировать с оксидами натрия, калия, кальция, бария и железа. Вероятность реакции хлорида водорода с этими оксидами понижается в следующем ряду: $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{BaO} > \text{FeO} > \text{CaO}$.

Возможность протекания химической реакции между хлоридом водорода и оксидами металлов и неметаллов при температуре 1000 К понижается слева направо следующим образом: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{O} > \text{FeO} > \text{V}_2\text{O}_3(\text{к}) > \text{V}_2\text{O}_3(\text{с}) > \text{Na}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{BaO}$. Только диоксид кремния не должен вступать в реакцию с хлоридом водорода.

Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для химических реакций между хлоридом водорода и компонентами промышленных стекол.

БИБЛИОГРАФИЯ:

1. Бутаев, А.М. Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. Сильвестрович, С.И. Механические свойства стекла. Обзорная информация. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
3. Shelby, J.E. Introduction to Glass Science and Technology. 2-nd ed. Royal Society of Chemistry, 2005. 276 p.
4. Шарагов, В.А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
5. Karlsson, Stefan. Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange. Linnaeus University Dissertations, No 89/2012. 176 p.
6. Hense, C.R.; Mecha, J.; Schaeffer, H.A. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. In: Glasstech. Ber., 1990, vol. 63, N. 5, p. 127-134.
7. Guloyan, Yu.A. Surface phenomena in glass technology (A review). In: Glass and Ceramics, 2006, vol. 63, N. 5-6, p. 146-153
8. Sharagov, V.; Duca, G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used. In: Romanian Journal of Materials, 2013, vol. 43, nr. 2, p. 218-222.
9. Томановская, В.Ф. Фреоны. Свойства и применение. Справочник. Ленинград: Химия, 1970. 182 с.
10. Бабушкин, В.И.; Матвеев, Г.М.; Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамика силикатов. Москва: Стройиздат, 1980. 349 с.