



УДК 666.1.053.65

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF CHEMICAL INTERACTION OF INDUSTRIAL GLASS COMPONENTS WITH SULFUR OXIDES

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ ПРОМИСЛОВИХ СТЕКОЛ З ОКСИДАМИ СУЛЬФУРУ

Kurikeru Galina / Курікеру Галина

assistant / ассистент

ORCID: 0000-0002-4800-0281

Alecu Russo Balti State University,

Balti, Republic of Moldova, Pushkin str., 38, 3100

Бельцький державний університет імені А. Руссо,

Бельци, Республіка Молдова, вул. Пушкіна, 38, 3100

Анотація. Стаття присвячена термодинамічному аналізу можливості хімічної взаємодії компонентів промислових стекол з оксидами сульфуру. Складено перелік найімовірніших хімічних реакцій між оксидами сульфуру та різними оксидами металів. Отримано графіки зміни енергії Гіббса залежно від температури хімічних реакцій між оксидами сульфуру та оксидами металів. З термодинамічної позиції визначено оксиди металів, які найефективніше вилугуюються з промислового скла оксидами сульфуру.

Ключові слова: промислове скло, оксиди сульфуру, оксиди металів, хімічна реакція, термодинамічний аналіз, зміна енергії Гіббса, температура, вилуговування.

Вступ.

Скловироби масового виробництва (скляна тара, листове скло, сортовий посуд та ін.) мають низьку механічну міцність та погану термічну стійкість, внаслідок чого втрати продукції при транспортуванні та експлуатації досягають 3-5 %. Підвищення фізичних та хімічних властивостей скла досягається шляхом зміни складу та структури його поверхневого шару. У скляній промисловості застосовуються різні методи поліпшення експлуатаційних властивостей скловиробів: загартування у різних середовищах, іонний обмін, нанесення різного роду покриттів, термомагнітна обробка та інші [1-2].

Ефективним методом підвищення хімічної стійкості поверхні скла є вилуговування кислими газами. Для термохімічної обробки застосовуються оксиди сульфуру, хлористий водень, фторхлорвмісні сполуки, а також суміші газів [3-4].

Водо- і кислотостійкість поверхні промислового скла під впливом кислих газів зростає в кілька разів, при цьому також підвищується його механічна міцність на 15-20 %, термостійкість і мікротвердість - на 10-15 % [3-4]. Чим інтенсивніше вилуговується поверхня скла кислими газами, тим більший ефект досягається у підвищенні його фізико-хімічних властивостей.

Мета цієї роботи полягала у з'ясуванні можливості хімічної взаємодії компонентів промислових стекол з оксидами сульфуру на основі термодинамічного аналізу.

Аналітична частина.

Методика термодинамічного аналізу можливості хімічної реакції між оксидами сульфуру і компонентами промислових стекол розроблялася з



урахуванням наступних умов:

- 1) складання списку оксидів металів, які входять до складу більшості видів промислових стекел;
- 2) складання списку найбільш вірогідних реакцій між оксидами металів і оксидами сульфуру;
- 3) розрахунок зміни енергії Гіббса для хімічних реакцій між оксидами металів і оксидами сульфуру в стандартних умовах;
- 4) розрахунок зміни енергії Гіббса для хімічних реакцій між оксидами металів і оксидами сульфуру при температурах $T = 300; 400; 500; 600; 700; 800, 900$ і 1000 К.
- 5) аналіз отриманих результатів і вибір найбільш складів стекел які найефективніше вилуговуються оксидами сульфуру.

Список оксидів металів для термодинамічних розрахунків складено з урахуванням хімічних складів скла, які застосовуються у наших експериментах (табл.1).

Таблиця 1 - Хімічні склади промислових стекел

Вид скла	Зміст оксидів (масова частка,%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
листо́ве	72,65	1,55	0,11	7,60	3,71	13,62	0,35	0,31
сорто́ве прозо́ре знеба́рвлене	71,95	4,22	0,04	6,52	0,20	17,15	0,10	0,12
сорто́ве ме́дове	71,27	1,52	0,05	9,44	0,21	17,01	0,25	0,33
тарне знеба́рвлене	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43
пляшко́ве те́мно-зе́лене	69,68	4,83	0,69	9,68	0,35	14,37	0,21	0,34
сві́тлотехні́чне ро́залинове	71,48	2,74	0,04	7,32	0,22	17,10	0,36	0,31
сві́тлотехні́чне мо́лочне	65,21	6,94	0,04	3,88	0,14	19,48	0,19	0,14
хімі́ко-лабора́торне	80,12	2,30	0,08	0,73	-	3,96	-	-
ме́дичне безба́рвне	72,83	4,27	0,08	0,81	-	3,92	-	-

Список оксидів металів для термодинамічних розрахунків наступний: Li₂O, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, BaO, FeO, Al₂O₃.

Зміна енергії Гіббса для хімічних реакцій сульфур (IV) оксиду з деякими оксидами металів при температурах 298 і 1000 К наводиться в таблиці 2.

З термодинамічних позицій критерієм можливості протікання хімічної реакції в стандартних умовах є від'ємне значення зміни енергії Гіббса. Більшість довідкових даних для термодинамічних розрахунків взяті з монографії [5].



Таблиця 2 - Зміна енергії Гіббса для хімічних реакцій SO₂ та суміші SO₂ з O₂ з оксидами металів при температурах 298 і 1000 К

Рівняння ймовірних реакцій SO ₂ та суміші SO ₂ з O ₂ з оксидами металів	ΔrG ⁰ (298 К), кДж/моль	ΔrG (1000 К), кДж/моль
Li ₂ O + SO ₂ + = Li ₂ SO ₃	- 236	-1610
Na ₂ O + SO ₂ = Na ₂ SO ₃	- 376	- 5159
2FeO + 2SO ₂ + O ₂ = 2FeSO ₄	- 576	109967
2MgO + 2SO ₂ + O ₂ = 2MgSO ₄	-606	- 35989
2CaO + 2SO ₂ + O ₂ = 2CaSO ₄	- 832	- 11198
2Li ₂ O + 2SO ₂ + O ₂ = 2Li ₂ SO ₄	-922	-106602
2Na ₂ O + 2SO ₂ + O ₂ = 2Na ₂ SO ₄	-1177	-25780
2Al ₂ O ₃ + 6SO ₂ + 3O ₂ = 2 Al ₂ (SO ₄) ₃	-1235	- 52810
2K ₂ O + 2SO ₂ + O ₂ = 2K ₂ SO ₄	-1388	126198

З представлених результатів випливає, що з термодинамічних позицій в стандартних умовах сульфур (IV) оксид та суміші SO₂ з O₂ повинні реагувати з усіма оксидами металів.

Можливість протікання хімічної реакції суміші SO₂ з O₂ з оксидами металів в стандартних умовах знижується зліва направо наступним чином: K₂O > Al₂O₃ > Na₂O > Li₂O > CaO > MgO > FeO.

При температурі 1000 К FeO та K₂O не повинні вступати в реакцію із сумішшю SO₂ і O₂. Зниження можливості протікання хімічної реакції суміші SO₂ з O₂ з оксидами металів є інше: Li₂O > Al₂O₃ > MgO > Na₂O > CaO.

Табличні дані також показують, що підвищення температури збільшує негативне значення зміни енергії Гіббса.

Зміна енергії Гіббса для хімічних реакцій сульфур (VI) оксиду з деякими оксидами металів при температурах 298 і 1000 К наводиться в табл.3.

Таблиця 3 - Зміна енергії Гіббса для хімічних реакцій SO₃ з оксидами металів при температурах 298 і 1000 К

Рівняння ймовірних реакцій SO ₃ з оксидами металів	ΔrG ⁰ (298 К), кДж/моль	ΔrG (1000 К), кДж/моль
MgO + SO ₃ = MgSO ₄	- 232	- 4857
CaO + SO ₃ = CaSO ₄	- 341	- 4169
Al ₂ O ₃ + 3SO ₃ = Al ₂ (SO ₄) ₃	- 402	- 22413
BaO + SO ₃ = BaSO ₄	- 460	- 7327
Na ₂ O + SO ₃ = Na ₂ SO ₄	- 519	-11681
K ₂ O + SO ₃ = K ₂ SO ₄	- 598	- 4015

Отримано графічні залежності зміни енергії Гіббса від температури для ймовірних хімічних реакцій між SO₂, сумішшю SO₂ і O₂ та SO₃ з компонентами промислових стекол, які наводиться на рис. 1, рис. 2 і рис. 3

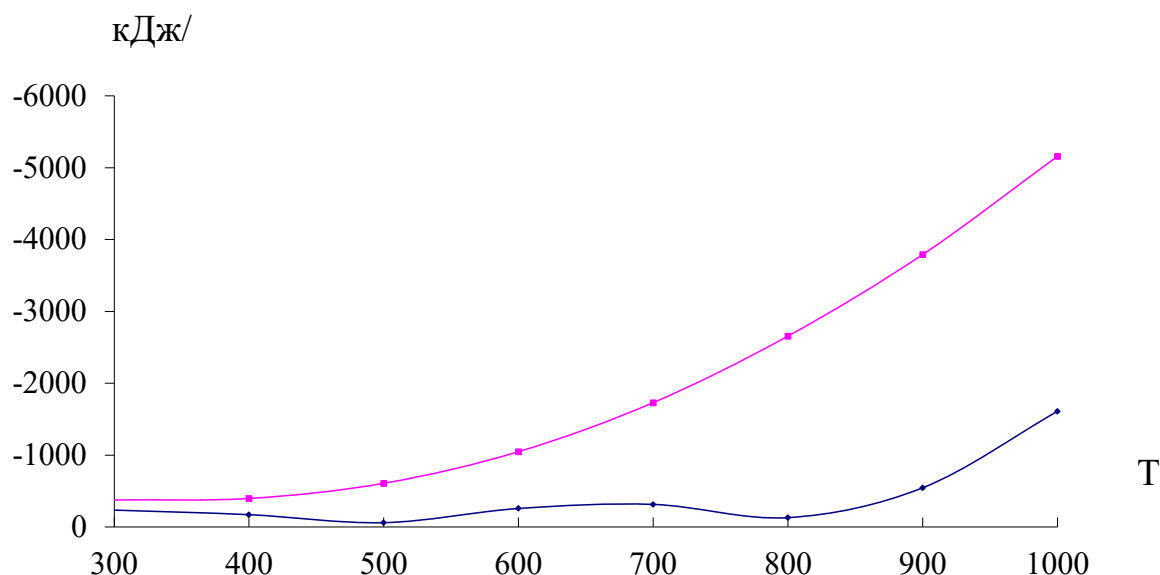


Рис.1. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для хімічної реакції сульфур (VI) оксиду з оксидами натрію і калію

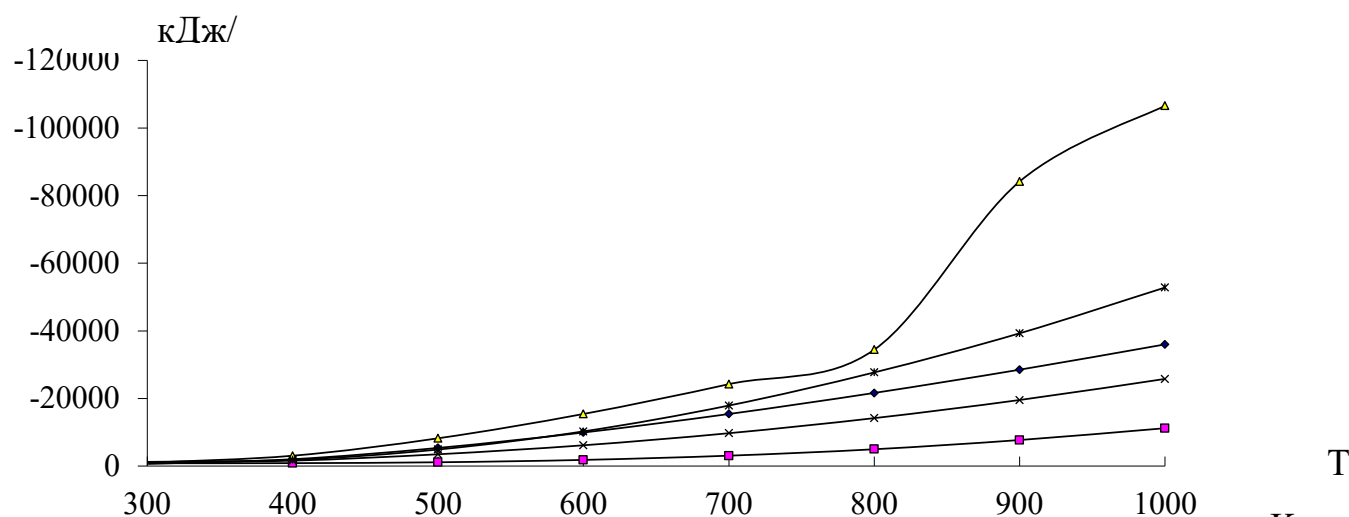
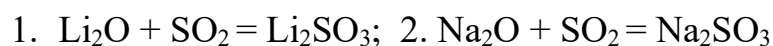
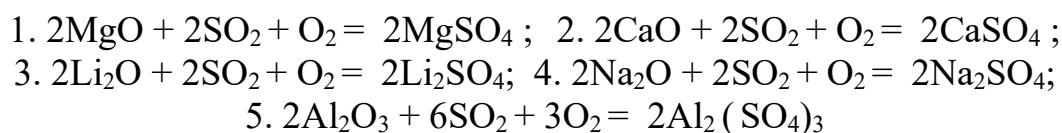


Рис.2. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для хімічних реакції суміші SO_2 з O_2 з оксидами металів



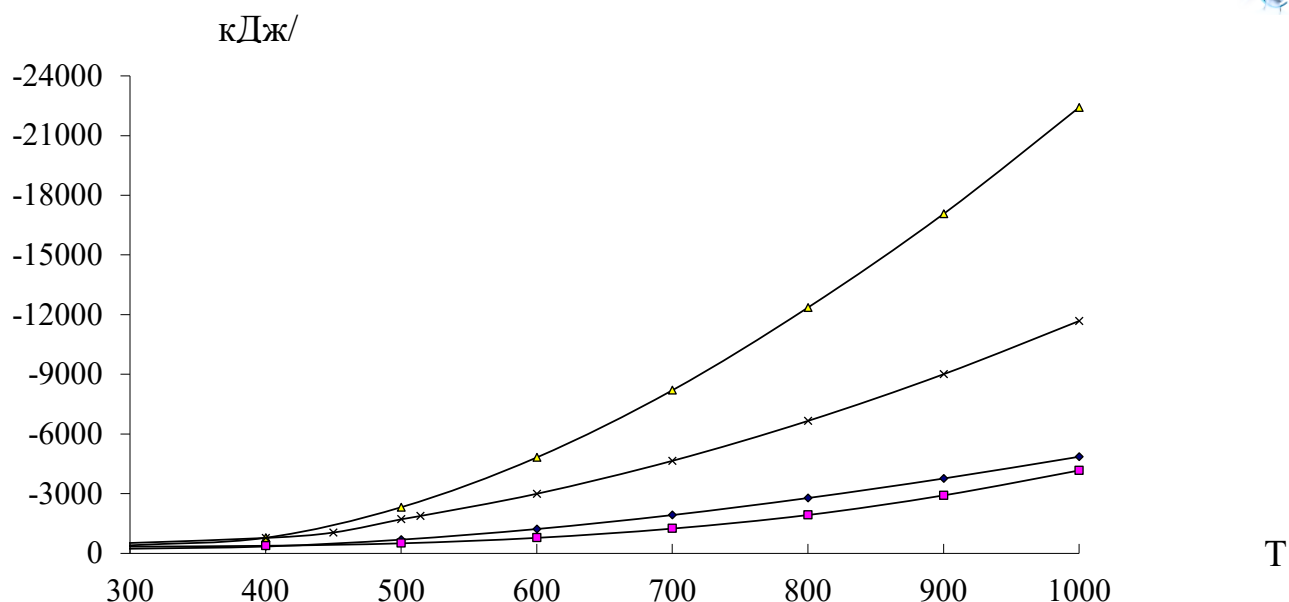
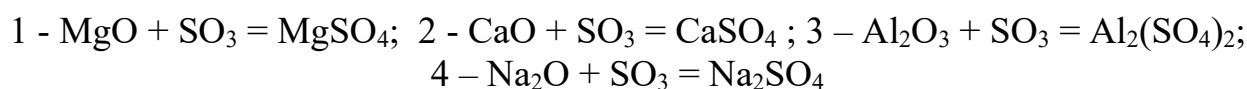


Рис.3. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для хімічних реакцій SO_2 і SO_3 з оксидами металів



Графіки на всіх рисунках свідчать, що підвищення температури збільшує негативне значення зміни енергії Гіббса.

Висновки

Розроблена методика термодинамічного аналізу можливості протікання хімічної реакції між хлоридом водню та наступними оксидами, що входять до складу промислового скла: Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , FeO , Al_2O_3 .

Отримано графічні залежності зміни енергії Гіббса від температури для ймовірних хімічних реакцій між SO_2 , сумішшю SO_2 і O_2 та SO_3 з компонентами промислових стекел.

Література

1. Бутаев А. М. Прочность стекла. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2-nd ed. Royal Society of Chemistry. 2005. 276 p.
3. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / В. А. Шарагов. - Кишинев: Штиинца, 1988. - 130 с.
4. Hense C. R. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases / C. R. Hense, J. Mecha, H. A. Schaeffer // Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. - 1990. - Vol. 63. - Nr. 5. - P. 127-134.
5. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. - Москва: Стройиздат, 1980. - 349 с.



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

Keywords: *industrial glasses, sulfur oxides, metal oxides, chemical reaction, thermodynamic analysis, Gibbs energy changes, temperature, dealkalization.*

Научный руководитель: *Шарагов В. А. д.х.н., доцент.*