

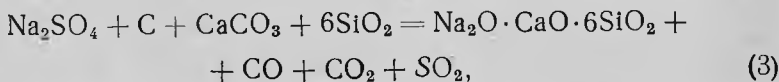
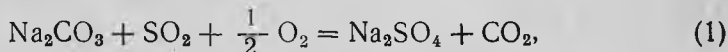
В. И. Пилецкий, Б. К. Демидович, В. Н. Яглов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ  
РЕАКЦИЙ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ  
ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПЕНОСТЕКЛА

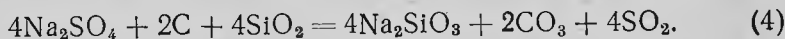
(Минский гос. НИИСМ, БТИ)

Предположение о том, что выделение газов в процессе пенообразования обусловлено испарением, окислением или диссоциацией газообразователя, выдвинутое И. И. Китайгородским [142], было в дальнейшем дополнено им и другими исследователями [143—146] указанием на наличие также и химического взаимодействия газообразователя со стекломассой во время нагревания пенообразующей смеси.

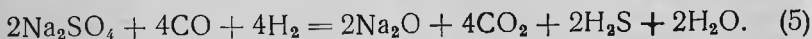
На основании изучения термограмм пенообразующих смесей с углеродсодержащими газообразователями и данных анализа газовой фазы И. И. Китайгородским, Т. Н. Кешишяном и В. И. Бокуняевой [143, 144] образование  $\text{CO}_2$ , а также  $\text{SO}_2$  объясняется взаимодействием неразложившихся карбонатов и сульфатов стекла с  $\text{SO}_2$  или кремнеземом



а также восстановлением сульфатов в присутствии  $\text{SiO}_2$



П. Бейерсдорфер [145] считает, что взаимодействие стекла с водородом углеродом является сложным процессом, решающую роль в котором играет содержание сульфата в стекле и парциальное давление водяных паров в атмосфере печи. Реакция пенообразования, по его мнению, идет по схеме.



В подтверждение правильности предлагаемой схемы реакции указывается, что при хроматографическом анализе газовой фазы

пеностекла установлено наличие  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и отсутствие  $\text{CO}$ , что противоречит результатам авторов [144], обнаруживших в ячейках пеностекла  $\text{CO}$ . В свою очередь реакции авторов [143, 144] не объясняют присутствия в пеностекле сероводорода, обнаруженного многими исследователями [143, 144, 146].

Для установления наиболее вероятных из известных по литературным источникам реакций пенообразования нами были рассчитаны их термодинамические характеристики. Следует подчеркнуть, что термодинамическое исследование определяет лишь возможность протекания реакции, но не рассматривает их достоверности, пока не известен порядок величины энергии активации [147]. Однако установлено [147, 148], что при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$  тепловые колебания атомов (ионов) настолько снижают значение энергии активации, что реакции протекают в полном соответствии с термодинамическими расчетами.

Сопоставление термодинамической вероятности протекания различных процессов производилось на основании расчетов величины изобарно-изотермического потенциала реакций в интервале температур спекания и формирования структуры пеностекла, т. е.  $800\text{--}1150^\circ\text{K}$ .

Изменение изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G_T^0$ ), наибольшая убыль которого характеризует наиболее вероятную реакцию, определялось по уравнению М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана [148].

Результаты расчета  $\Delta G_T$  реакций 1—4, отображающих процесс газообразования как результат взаимодействия вводимого в пенообразующую смесь углерода с компонентами стекла (табл. 1), показывают, что термодинамически наиболее выгодными являются реакции с участием неразложившихся карбонатов стекла (реакции 1, 3).

**Табл. 1.** Изобарно-изотермический потенциал реакций взаимодействия углерода с компонентами стекла

Температура, $^\circ\text{K}$	$\Delta G_T^0$ реакции, кал/моль			
	Номер реакции			
	1	2	3	4
800	—62220	1680	—113850	67000
900	—59120	—900	—119000	43620
1000	—56070	—3620	—121200	20540
1100	—53060	—6290	—123650	—2250
1150	—51570	—7610	—124550	—13530

Реакция 1 не может внести вклад в процесс пенообразования, поскольку она имеет незначительный выход газовой фазы. Представляет интерес реакция 3, но на основании анализа газовой фазы, находящейся в стекле [149—151], можно предполагать, что остаточное содержание карбонатов в стекле невелико и по-

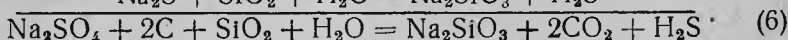
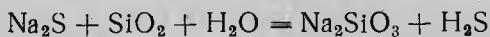
этому их удельный вклад в процесс вспенивания является незначительным. Наиболее вероятной является реакция 4, происходящая в ходе восстановления сульфата натрия, как по величине изобарно-изотермического потенциала, так и по числу достоверных участников в рассматриваемой нами модели процесса вспенивания.

Результат расчета реакции пенообразования, учитывающей влияние газовой фазы на ход процесса вспенивания показывает (табл. 2), что ход процесса по уравнению 5 термодинамически мало вероятен.

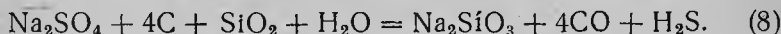
Изучая кинетику восстановления сульфата натрия в силикатных системах, А. Г. Репа и Е. П. Данильченко [152] нашли, что температура начала восстановления снижается, если уголь содержит водород и метан. Кроме того, авторы полагают, что в смесях  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2$  в момент восстановления идет гидролиз образующегося  $\text{Na}_2\text{S}$  парами воды и реакция его продуктов с  $\text{SiO}_2$  по уравнению



В этом случае процесс восстановления сульфата натрия углеродом в силикатном стекле в атмосфере водяных паров выглядит следующим образом



Для оценки влияния количества вводимого в пенообразующую смесь углерода на величину изобарно-изотермического потенциала нами были рассчитаны также следующие реакции



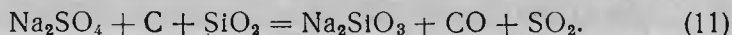
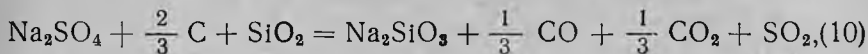
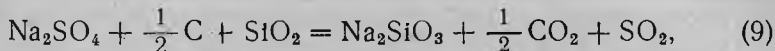
Анализируя расчетные данные (табл. 2), можно отметить, что увеличение содержания углерода при неполном его окисле-

Табл. 2. Влияние водяных паров и концентрации углерода на изменение  $\Delta G_T^0$

Температура, °К	$\Delta G_T^0$ реакции, кал/моль			
	Номер реакций			
	5	6	7	8
800	39000	-16400	-8410	-1440
900	37140	-24160	-20370	-17770
1000	35240	-31830	-32230	-33990
1100	34080	-39410	-44010	-50100
1150	32330	-43170	-49950	-58120

нии увеличивает выход газовой фазы, что должно ускорить процесс вспенивания пеностекла, и увеличивает вероятность протекания таких реакций (7, 8) при температуре вспенивания (1100—1150°K).

Влияние атмосферы водяных паров определялось расчетом изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления сульфата натрия углеродом при различных степенях окисления углерода в расчете на один моль исходного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

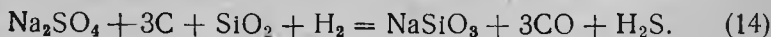
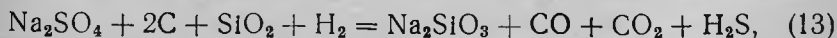
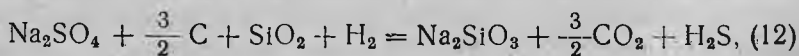


и сравнением полученных значений с величиной  $\Delta G_T^0$  аналогичных реакций (6, 7, 8), протекающих в атмосфере водяных паров (табл. 3).

Табл. 3. Влияние концентрации углерода на изменение  $\Delta G_T^0$

Температура, °K	$\Delta G_T^0$ реакции, кал/моль		
	Номер реакций		
	9	10	11
800	16500	17810	20450
900	10910	11230	12520
1000	5140	4730	4660
1100	-560	-1710	-3120
1150	-3380	-4900	-6980

Наряду с водяными парами в процессе восстановления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  возможно участие водорода, который образуется как по реакции получения водяного газа, так и при диссоциации углеводородов, которые могут присутствовать в углеродсодержащих газообразователях



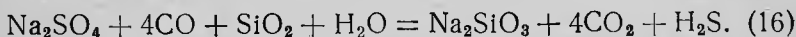
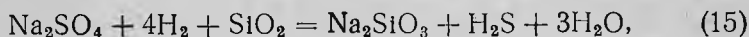
Произведенный расчет (табл. 4) показывает, что реакции с участием водорода могут оказывать значительное влияние, аналогичное влиянию водяных паров, на процесс вспенивания при термообработке пенообразующих смесей.

Восстановление сульфата натрия может происходить не только углеродом, но и непосредственно газовыми восстановителями

Табл. 4. Влияние газовых восстановителей на вероятность реакций восстановления сульфата натрия

Температура, °К	$\Delta G_r^0$ реакций, кал/моль				
	Номер реакций				
	12	13	14	15	16
800	-17280	-13550	-6260	-21530	-32280
900	-23730	-22110	-19040	-24070	-33220
1000	-30080	-30560	-31700	-26470	-33170
1100	-36360	-38910	-44240	-28740	-33190
1150	-39460	-34050	-50230	-29830	-33210

[152]. При протекании процесса восстановления в расплавленном силикатном стекле реакции с участием водорода и окиси углерода как компонентов, присутствующих в газовой фазе пеностекла, примут вид



Выполненные расчеты (табл. 4) подтверждают большое влияние газовых восстановителей на рассматриваемый процесс.

Таким образом, изученные нами модельные схемы реакций в процессе пенообразования при производстве пеностекла на основе углеродсодержащих газообразователей показывают, что изменением количества вводимого углерода и состава газовой фазы в пенообразующей смеси можно в значительной степени повлиять на температуру начала газообразования и на термодинамическую вероятность рассмотренных реакций. Увеличивая содержание углерода в смеси, можно увеличить выход газовой фазы, что подтверждается увеличением термодинамической вероятности такой реакции.

Термодинамический анализ различных вариантов процесса пенообразования показывает, что изменением состава газовой фазы пенообразующей смеси можно существенно повлиять на температуру начала процесса, а введение в состав газовой фазы компонентов, способствующих процессу восстановления сульфата натрия, является термодинамически оправданным.