

*А.А. Чернуха, адъюнкт, УГЗУ,
Е.В. Доронин, канд. техн. наук, доцент*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПРОЦЕССОВ,
ПРОИСХОДЯЩИХ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВАХ НА
ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЯ**

(представлено д-ром хим. наук Р.А. Яковлевой)

Расчётным методом проведёно термодинамическое исследование процессов проходящих при нанесении огнезащитных покрытий на основе ксерогеля и при воздействии высоких температур.

Постановка проблемы. Ежегодно в Украине возникает более пятидесяти тысяч пожаров. При тепловом воздействии происходит снижение прочности строительных конструкций. Для предупреждения потери несущей способности конструкциями и распространения пламени по горючим поверхностям используют огнезащитные составы с различным механизмом действия. Эффективность использования этих систем обусловлена их теплоёмкостью и низкой теплопроводностью [1]. При разработке огнезащитного покрытия становится необходимым изучение процессов проходящих в нём при нагревании.

Анализ последних исследований и публикаций. Для изучения процессов проходящих в огнезащитных системах веществ используют комплекс таких методов исследований как:

- хроматография позволяет определить состав исследуемого вещества или продуктов, образующихся при горении огнезащищённого образца древесины;
- рентгено-фазовый анализ даёт представление о структуре вещества посредством набора межатомных связей;
- дериватография позволяет выявить тепловые эффекты процессов, проходящих при нагревании системы, потерю массы;
- петрография позволяет исследовать структуру кристаллов или макромолекул;
- методы химической термодинамики позволяют качественно определить вероятность протекания взаимодействий между компонентами системы.

Важной составляющей исследования химической системы является расчёт термодинамических характеристик. Термодинамические исследования широко применяются для изучения различного рода систем, в том числе силикатных [2]. Так, при получении зависимости изменения энергии Гиббса (далее ΔG) исследуемой системы от температуры [4], можно судить о возможности протекания химической

реакции в прямом или обратном направлении в исследуемом интервале температур. При температурах, которым соответствуют положительные значения ΔG , реакция в прямом направлении невозможна.

Постановка задачи и её решение. При исследовании огнезащитного покрытия на основе ксерогеля с помощью химической термодинамики расчетным методом мы можем определить возможность протекания того или иного процесса, энергетический эффект, теоретически спрогнозировать возможность протекания процессов при нагревании покрытия.

Задачей работы является исследование поведения силикатных систем на основе термодинамических данных на примере $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$. Расчёт ΔG проводился для реакции гелеобразования при нанесении покрытия (1) и для химического преобразования в твёрдом покрытии при нагревании (3), используя термодинамические характеристики веществ (табл. 1). При этом учитывалось, что при нагревании ксерогеля происходит разложение карбоната с выделением газообразной составляющей, способствующей увеличению объёма покрытия.

Таблица 1 – Стандартные термодинамические величины веществ [3]

Вещество	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹	Энтропия, Дж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	Коэффициенты уравнения, C_p , кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$	-3358,43	214,04	-3177,58	200,14	110,71	-10,66
K_2CO_3	-1136,26	148,08	-1051,52	80,34	109,11	–
H_4SiO_4	-1481,14	200,18	-1333,86	215,06	–	–
Na_2CO_3	-1131	136,4	-1048,5	11,024	244,2	-4,98
$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	-1588,54	138,07	-1465,03	136,48	24,48	-24,06
Na_2SiO_3	-1556,7	113,8	-1469,67	130,29	40,17	-27,07
CO_2	-393,51	138,07	-394,38	44,14	9,04	-8,54
$\text{H}_2\text{Oг.}$	-241,82	188,72	-228,61	30,54	10,29	–
$\text{H}_2\text{Oж.}$	-285,83	69,91	-237,18	52,93	47,61	7,24

Для реакции взаимодействия катализатора гелеобразования (K_2CO_3) и гелеобразователя ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$), которая происходит при нанесении огнезащитного покрытия на защищаемую поверхность, производим расчет ΔG в стандартных условиях.



Согласно закону Гесса

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{\text{пр.}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх.}}^0, \quad (2)$$

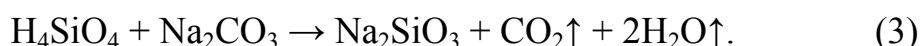
где ΔG_p^0 – изменение энергии Гиббса системы вследствие реакции, кДж·моль⁻¹; $\sum \Delta G_{пр}^0$ – сумма стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции, кДж·моль⁻¹; $\sum \Delta G_{исх}^0$ – сумма стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ реакции, кДж·моль⁻¹,

$$\Delta G_p^0 = -3,43(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Отрицательное значение ΔG говорит о возможности протекания данной реакции в прямом направлении.

Повышение температуры во время пожара приводит к инициированию процессов, способствующих снижению температуры поверхности защищаемого материала. Термодинамический расчёт позволяет оценить вероятность протекания этих процессов при изменении температуры.

Химический процесс, проходящий в огнезащитном покрытии на основе ксерогеля, при нагревания, описывается при помощи уравнения



Расчёт ΔG для химической реакции (3) для интервала температур пожара проведён согласно методике [4]

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{пр}^0 - \sum \Delta H_{исх}^0, \quad (4)$$

где ΔH_p^0 – изменение энтальпии системы в следствии реакции, кДж·моль⁻¹; $\sum \Delta H_{пр}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования продуктов реакции, кДж·моль⁻¹; $\sum \Delta H_{исх}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ реакции, кДж·моль⁻¹;

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{пр}^0 - \sum \Delta G_{исх}^0; \quad (5)$$

$$\Delta a = \sum a_{пр} - \sum a_{исх}; \quad (6)$$

$$\Delta b = \sum b_{пр} - \sum b_{исх}; \quad (7)$$

$$\Delta c = \sum c_{пр} - \sum c_{исх}; \quad (8)$$

где a , b , c – коэффициенты в уравнениях зависимости теплоёмкости исходных веществ и продуктов от температуры.

$$\Delta H^0 = \Delta H_{p298}^0 - \Delta a \cdot 298 - 0,5\Delta b(298)^2 + \Delta c(298)^{-1}; \quad (9)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - \Delta aT \ln T - 0,5\Delta bT^2 - 0,5\Delta cT^{-1} + yT, \quad (10)$$

где ΔH^0 – первая константа интегрирования;

ΔG_T^0 – энергия Гиббса системы при заданной температуре, кДж·моль⁻¹;

T – заданная температура, К

y – вторая константа интегрирования, которая при $T = 298$ К, находится по уравнению

$$y = \frac{\Delta G_T^0 - (\Delta H^0 - \Delta aT \ln T - 0,5\Delta bT^2 - 0,5\Delta cT^{-1})}{T}. \quad (11)$$

Значения ΔG для исследуемого интервала температур представлены в табл. 2.

Таблица 2 – ΔG для химической реакции (3) при повышении температуры

Температура, К	298	373	473	573	673	773	873	973	1073
Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	61,1	32,9	-1,54	-33,4	-63,1	-91	-117	-141	-164

Из приведенного термодинамического расчёта и предыдущих экспериментальных исследований видно, что при взаимодействии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и K_2CO_3 в стандартных условиях образование силикагеля возможно с точки зрения термодинамики. Это объясняет процесс geleобразование при нанесении покрытия.

Построив температурную зависимость ΔG процесса, проходящего при нагревании огнезащитного покрытия на основе ксерогеля (рис. 1), можно заметить, что при температуре выше 470 К, продукты, образовавшиеся при нанесении покрытия, могут реагировать между собой с выделением газа, что способствует вспучиванию огнезащитного покрытия и повышению его огнезащитных свойств.

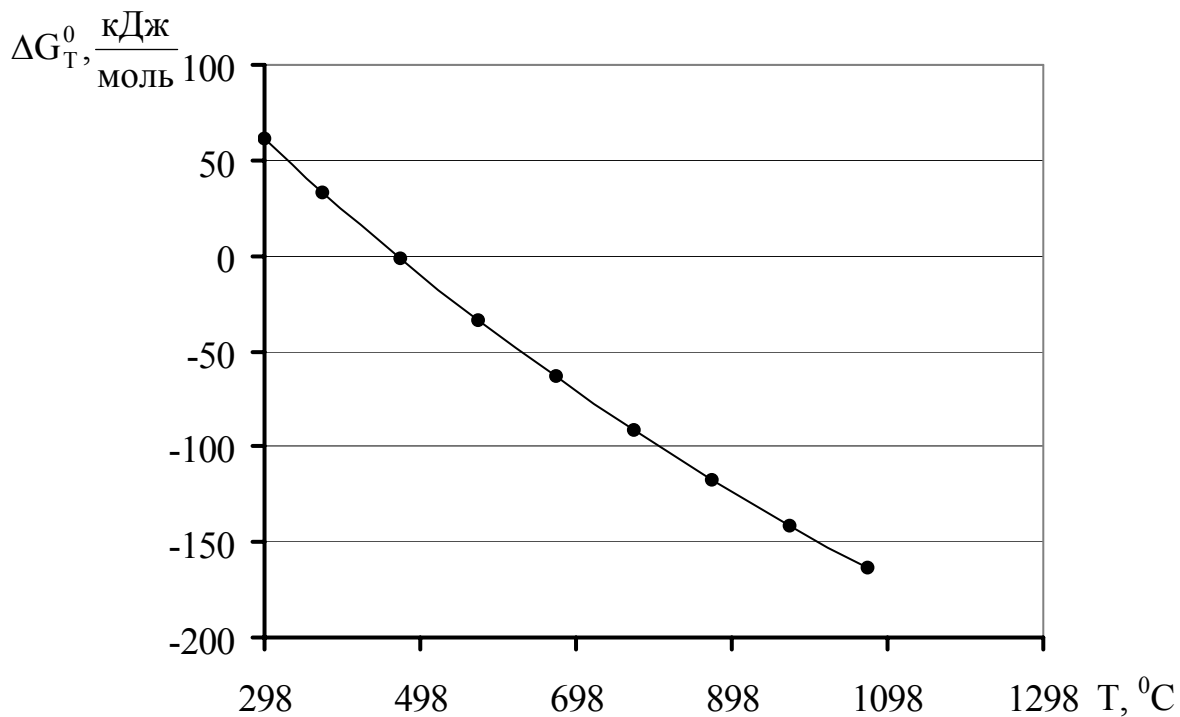


Рисунок 1 – Зависимость Энергии Гиббса системы от температуры

Выводы. Расчётным методом проведёно термодинамическое исследование процессов, проходящих при воздействии высоких температур на ксерогелевое огнезащитное покрытие. Выяснено, что при температуре начала термодеструкции древесины ~ 200 °C и выше становится возможным протекание процессов вспучивания покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кіреєв О.О. Вогнезахисні властивості силікатних гелеутворюючих систем // Науковий вісник будівництва. – Вип. 37. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2006. – С. 188-192.
 2. Сытник Р.Д., Доронин Е.В. и др. Термодинамическая оценка реакций, протекающих в плёнообразующих растворах при нагревании // Вестник НТУ «ХПИ» – №52. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – С. 123-126.
 3. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ – Л.: Химия, 1977. – 589 с.
 4. Бабушкин В.И., Матвеев Т.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
 5. Айлер Р. Химия кремнезёма. Ч.1: Пер. с нем. – М.: Химия, 1982. – 386 с.
- nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 18.03.2009 г.