



УДК 666.9

А.В. Голубничий, к.т.н., доцент КНУБА

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ПРИ СУМІСНОМУ НАГРІВІ РЕЧОВИН СИСТЕМИ „FeO – CaO – SiO₂”, γ – C₂S, Na₂O·2SiO₂

АНОТАЦІЯ. Наведені результати термодинамічних досліджень реакції взаємодії, що можуть проходити при сумісному нагріві речовин системи „FeO–CaO–SiO₂”, γ – C₂S, Na₂O·2SiO₂ при температурах у межах 373...1473. Визначені найбільш імовірні сполуки, що синтезуються у цих умовах.

Ключеві слова: термодинаміка, реакція, шлак, залізовмісні речовини, рідке скло.

SUMMARY. Results over of thermodynamics researches of reactions are brought cooperations, that can take place at the joint heating of substances of the system „FeO–CaO–SiO₂”, γ – C₂S, Na₂O·2SiO₂ at temperatures in the range of 373...1473K. The most credible chemical substances that is synthesized in these terms are certain.

Keywords: thermodynamics, reaction, slag, iron agents, liquid glass.

Вступ. За останній час виконано значна кількість досліджень, що стосується термодинамічних можливостей проходження хімічної взаємодії у різних оксидних системах при нагріві [1]. Що дозволило удосконалити технологічний процес виробництва багатьох композиційних матеріалів. Це стосується і жаростійких, у тому числі на в'язучих з рідким склом і шлаками промислових виробництв [2]. Термодинаміка реакції взаємодії при сумісному нагріві композицій з рідким склом, шлаками металічного марганцю і речовинами з двовалентним залізом не досліджувалось. Що стримує впровадження цих матеріалів.

Мета роботи. Дослідити термодинаміку реакції взаємодії при сумісному нагріві речовин системи „FeO– CaO – SiO₂”, γ – C₂S, Na₂O·2SiO₂.

Виклад основного матеріалу. Проведенню робіт по отриманню жаростійких композиційних матеріалів з залізовмісними речовинами, металічного марганцю шлаків і рідкого скла передували термодинамічні дослідження з метою визначення енергетичних можливостей і переважних напрямків проходження реакцій хімічної взаємодії окремих сполук цих компонентів при їх нагріві. Вихідні дані для термодинамічних розрахунків отримані особисто експериментальним і розрахунковим шляхами (табл. 1), а також взяті із довідникової літератури [1].

Таблиця 1

Величини стандартних ентальпій, ізобарних потенціалів, ентропій і коефіцієнтів у рівняннях залежності теплоємності від температури

п/п	Формули сполук	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	$-\Delta Z_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , ккал·град/моль	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
					a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
1.	CaOFeOSiO ₂	460.51	434.91	33.40	36.00	9.50	-6.00
2.	CaOFeO2SiO ₂	685.89	646.95	43.50	53.40	8.10	-14.90
3.	2CaOFeO2SiO ₂	846.29	801.77	53.00	65.00	10.00	-15.70

Термодинамічними дослідженнями встановлено, що при нагріві речовин системи „FeO– CaO – SiO₂”, шлаку металічного марганцю, Na₂O·2SiO₂ найбільш імовірним, внаслідок взаємодії γ – C₂S з окремими складовими елементарних трикутників модельної системи „FeO– CaO – SiO₂”, а також рідкого скла є синтез наступних сполук.

7. Трикутниках „S – CF'S₂ – F'S”, „S – CS – CF'S₂”,



8. Трикутниках „ $F'_2S - CF'S - C_2F'S_2$ ”, „ $F'_2S - C_2F'S_2 - CF'S_2$ ”

$$\gamma - C_2S + F'S = C_2F'S_2 \quad (2)$$

$$\gamma - C_2S + F'_2S = 2CF'S \quad (3)$$
9. Трикутнику „ $F'_2S - CF'S_2 - F'S$ ”

$$\gamma - C_2S + F'S = C_2F'S_2 \quad (4)$$

$$\gamma - C_2S + F'_2S = 2CF'S \quad (5)$$
10. Трикутнику „ $F'S - CF'S_2 - S$ ”

$$\gamma - C_2S + S = 2CS \quad (6)$$

$$\gamma - C_2S + F'S = C_2F'S_2 \quad (7)$$
11. Трикутниках „ $S - CS - CF'S_2$ ”, „ $CS - C_2F'S_2 - CF'S_2$ ”

$$3CS + NS_2 + S = NC_3S_6 \quad (8)$$
12.
$$\gamma - C_2S + NS_2 = NC_2S_3 \quad (9)$$

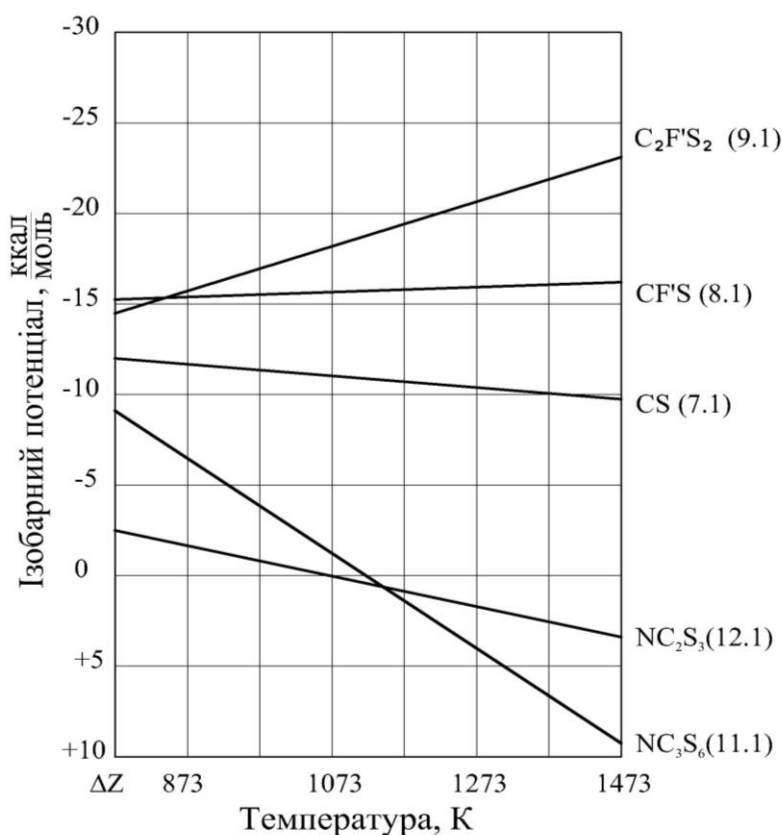


Рисунок 1. Залежність ΔZ_T^0 реакцій синтезу сполук при нагріві гідратованих цементів і в'язучих в інтервалі 773...1473 К.

Позначення залежностей відповідає позначенню реакцій синтезу сполук.

Визначені рівняння залежностей ізобарних потенціалів реакцій синтезу відповідних сполук від температури.

$$5. Z_T^0 = -14744 - 5.81T \ln T + 4.915 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.55 \cdot 10^5 T^{-1} + 38.577T$$

$$6. Z_T^0 = -14911 + 0.76T \ln T - 0.405 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.97 \cdot 10^5 T^{-1} - 5.201T$$

$$7. Z_T^0 = -10759 - 2.87T \ln T + 1.975 \cdot 10^{-3} T^2 + 2.115 \cdot 10^5 T^{-1} + 15.06T$$

$$8. Z_T^0 = -7568 + 22.86T \ln T - 2.625 \cdot 10^{-3} T^2 - 9.675 \cdot 10^5 T^{-1} - 150.544T$$

$$9. Z_T^0 = 174 + 13.82T \ln T - 6.535 \cdot 10^{-3} T^2 - 10.35 \cdot 10^5 T^{-1} - 88.61T$$

З застосуванням визначених рівнянь 7.1...12.1 були розраховані зміни ізобарних потенціалів реакцій синтезу відповідних сполук у температурному інтервалі 298...1473К.



Отримані результати залежностей ΔZ^0 реакцій взаємодії $\gamma - C_2S$ з окремими складовими елементарних трикутників модельної системи „FeO – CaO – SiO₂”, а також рідкого скла наведені на рис. 1. Їх аналіз свідчить про наступне.

При застосуванні залізовмісних речовин, склади яких наближуються до кристалічних фаз розташованих у елементарних трикутниках „F'S – CF'S₂ – S” і „S – CS – CF'S₂” імовірним є синтез CS за рахунок взаємодії $\gamma - C_2S$ шлаку металічного марганцю з оксидом кремнію залізовмісних речовин. За рахунок взаємодії $\gamma - C_2S$ і F'S можливе утворення C₂F'S₂. При підвищенні температури від'ємна величина ізобарного потенціалу цієї реакції зростає.

При застосуванні залізовмісних речовин, склади яких наближуються до кристалічних фаз розташованих у елементарних трикутниках „F'₂S – CF'S – C₂F'S₂” і „F'₂S – C₂F'S₂ – CF'S₂”, термодинамічно можливе утворення залізного монічеліту за рахунок взаємодії $\gamma - C_2S$ з F'₂S.

При застосуванні залізовмісних речовин, склади яких наближуються до кристалічних фаз розташованих у елементарному трикутнику „F'₂S – CF'S₂ – F'S”, можливе утворення залізистих монічеліту і акерманіту. Швидкість реакції синтезу C₂F'S₂ повинна підвищуватись при збільшенні температури.

За рахунок взаємодії CS, якій може входити до залізовмісних речовин при розташуванні складів останніх у елементарних трикутниках „S – CS – CF'S₂” і „CS – C₂F'S₂ – CF'S₂”, з рідким склом синтезується девітрит. Характерною ознакою такої реакції є те, що спочатку до T=1123K, вона є екзотермічною, а при подальшому підвищенні температури – ендотермічною.

За рахунок взаємодії між складовою шлаку металічного марганцю $\gamma - C_2S$ і рідким склом можливо утворення NC₂S₃. Ця реакція при підвищенні температури до T=1073 є екзотермічною, а при подальшому її збільшенні – ендотермічною.

Порівняння величин ізобарних потенціалів реакцій синтезу NC₂S₃ і NC₃S₆ при температурах вище 1173 K свідчить про те, що перша кристалічна фаза при таких рівнях впливу цього зовнішнього енергетичного фактору більш стійка, ніж друга (рис. 1).

Термодинамічні розрахунки реакції взаємодії при сумісному нагріві речовин системи „FeO – CaO – SiO₂”, $\gamma - C_2S$, Na₂O·2SiO₂ були перевірені ІЧ-спектральними дослідженнями перетворень при нагріві гідратованих в'язучих (Рис.2.). Вони склались з дрібно мелених кольорових шлаків (питома поверхня – 300м²/кг), дрібно меленого шлаку металічного марганцю (питома поверхня – 300м²/кг), рідкого скла з густиною 1300 кг/м³ і силікатним модулем 2.8. Співвідношення мас шлаку металічного марганцю і будь якого із кольорових коливалась у межах 1:1...9:1. Концентрація оксиду двовалентного заліза у кольорових шлаках змінювалась у межах 11.00...34.00 мас.%.
Після першого нагріву гідратованих в'язучих до 473 K на ІЧ-спектрах відсутні смуги поглинання у діапазонах частот коливань 3200...3800, 1600...1700 см⁻¹. Це пов'язано з повним вилученням із них вільної, адсорбційно і капілярно зв'язаної води. Ширини смуг поглинання у діапазонах частот коливання 800...900, 1400...1500 см⁻¹ подовжуються, а інтенсивність їх екстремумів посилюється. Що свідчить про продовження гідратації в'язучих при їх першому нагріві в інтервалі температур 378...473 K. Це спостерігається при застосуванні залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – CF'S₂” і „CS – C₂F'S₂ – CF'S₂” більш виразно, ніж таких, модельні склади яких знаходяться у елементарних трикутниках „F'S – CF'S₂ – S”, „F'₂S – CF'S₂ – F'S”, „F'₂S – C₂F'S₂ – CF'S₂”, „F'₂S – CF'S – C₂F'S₂”.

При подальшому підвищенні температури нагріву гідратованих в'язучих має місце скорочення смуг поглинання в інтервалі частот коливань 1400...1500, 800...90 см⁻¹ і послаблення інтенсивності їх екстремумів. Що пов'язано з поступовим вилученням хімічно зв'язаної води із продуктів гідратації в'язучих. В той же час величини цих екстремумів, після нагріву гідратованих в'язучих до визначеної температури, залишаються більшими

при зростанні у застосованих кольорових шлаках або штучних залізовмісних стекол концентрації SiO_2 , особливо вище за 40 мас.% або поменшанні такої FeO , особливо нижче за 30 мас.% при перерахунку складу цих речовин на систему „ $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ”.

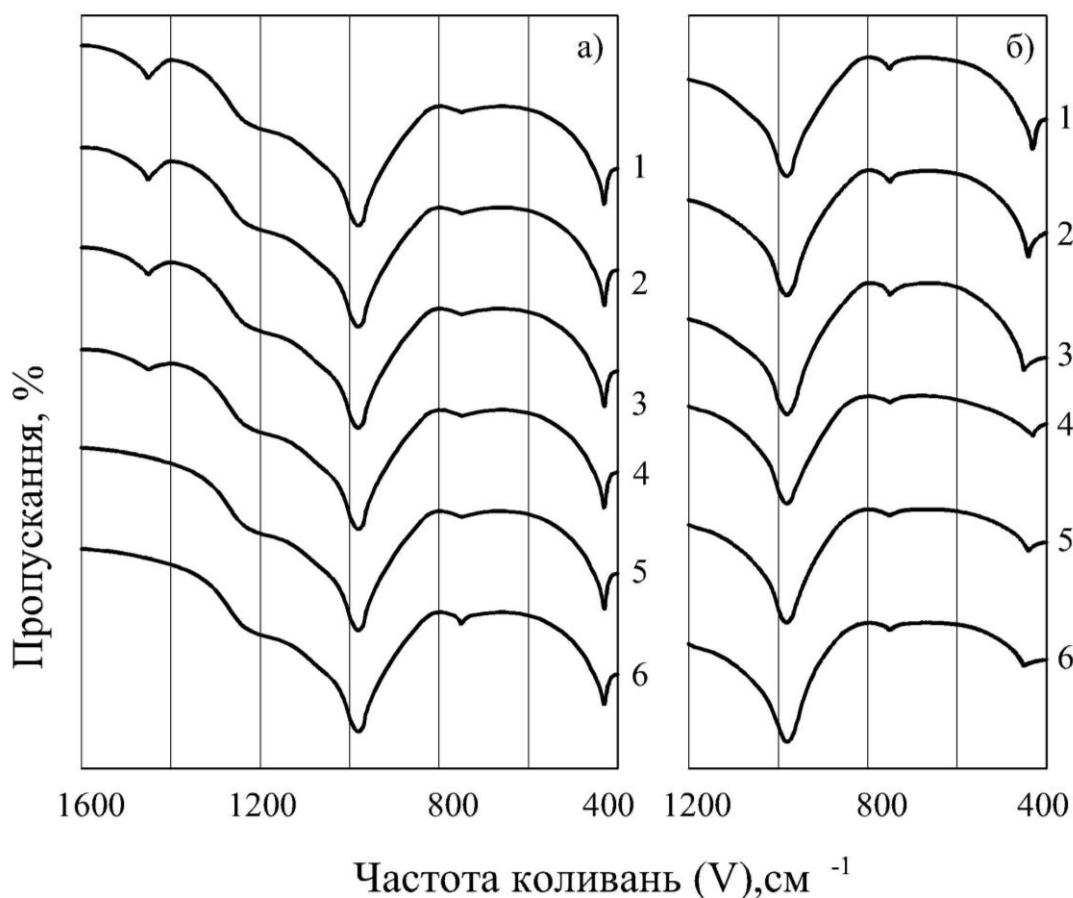


Рисунок 2. ІЧ-спектри гідратованих в'язучих з рідким склом, кольоровими і металічного марганцю шлаками після нагріву до різних (а) і визначених (б) температур.

Співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового дорівнювало 1:1 (а – 1...6, б – 1...3), 3:1 (б – 4...6). Концентрація оксидів заліза у кольорових, мас. %: $\text{FeO} - 31.80$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1.65$ (а – 1...6, б – 1...4), $\text{FeO} - 25.60$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.90$ (б – 2, 5), $\text{FeO} - 15.85$ (б – 3, 6). Питома поверхня шлаків – $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, рідке скло з $m = 2.8$ і $\rho = 1300 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho/\eta = 0.31$. В'язучі гідратовані на протязі 3 діб при $T = 293 \pm 5 \text{ К}$ при відносній вологості 60...65 % і наступного 2-х добового висушування при $T = 378 \pm 5 \text{ К}$. Температура першого нагріву гідратованих в'язучих, К: 443 (а – 1), 773 (а – 2), 973 (а – 3), 1073 (а – 4), 1173 (а – 5), 1273 (а – 6), 1373 (б – 1...6).

Наявність смуг поглинання у цих діапазонах коливань спостерігається до температур близьких , але вищих за 1073 К. Їх відсутність при $T = 1173 \text{ К}$ свідчить про повне вилучення із гідратованих в'язучих хімічно зв'язаної води.

Після збільшення температури нагріву гідратованих в'язучих визначених складів від 378 до 1273 К ширини смуг поглинання у діапазоні частот коливань $400...500 \text{ см}^{-1}$, положення розташування на них екстремумів і інтенсивність останніх не змінюються. При температурах їх нагріву у межах 1323...1373 К спостерігається скорочення ширини смуги поглинання у цьому діапазоні частот коливань, поменшання інтенсивності і переміщення у бік більших частот коливань їх екстремумів. Це непрямо свідчить про початок перетворення у застосованих залізовмісних речовинах Fe^{2+} у Fe^{3+} , а у шлаці металічного марганцю – Mn^{2+} у Mn^{3+} .

При збільшенні температури нагріву гідратованих в'язучих, визначених складів з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин від 373 до 1373 К ширини смуг поглинань



у діапазоні частот коливань $900 \dots 1200 \text{ см}^{-1}$, положення розташування їх екстремумів ($980 \dots 990 \text{ см}^{-1}$) і інтенсивність останніх не змінюються. Ширина смуг поглинання у цьому діапазоні частот коливань скорочуються, а інтенсивність їх екстремумів послаблюється при підвищенні у застосованих залізовмісних речовинах концентрації FeO за рахунок поменшання такої SiO_2 . Подібні зміни на ІЧ-спектрах спостерігаються більш виразно у випадках, коли модельні склади кольорових шлаків або штучних залізовмісних стекел розташовуються у елементарних трикутниках „F'S – CF'S₂ – S”, „F₂'S – CF'S₂ – F'S”, „F₂'S – CF'S₂ – C₂F'S₂”, „F₂'S – CF'S₂ – C₂F'S₂”.

Після нагріву гідратованих в'язучих визначених складів з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин в інтервалі температур $373 \dots 1273 \text{ K}$ ширина смуг поглинання у діапазоні $630 \dots 800 \text{ см}^{-1}$, положення розташування і інтенсивність їх екстремумів не змінюються. При подальшому підвищенні температури їх нагріву до 1373 K ширина смуг поглинання у цьому діапазоні частот коливань подовжуються, інтенсивність їх екстремумів посилюється. Це непрямо свідчить про підвищення у цих в'язучих вмісту речовин з Fe^{3+} .

Такі зміни суттєвіші при використанні залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються в елементарних трикутниках „F'S – CF'S₂ – S”, „F₂'S – CF'S₂ – F'S”, „F₂'S – C₂F'S₂ – CF'S₂” і „F₂'S – CF'S – C₂F'S₂”, ніж таких речовин, модельні склади яких наближуються до таких у кристалічних фаз розташованих у елементарних трикутниках „S – CS – CF'S₂”, „CS – C₂F'S₂ – CF'S₂”.

Ширина смуг поглинання у діапазоні частот коливань $630 \dots 800 \text{ см}^{-1}$ і інтенсивність їх екстремумів змінюються при наближенні модельних складів кольорових шлаків і штучних залізовмісних стекел до кристалічних фаз у ряду: $\text{F}_2'\text{S} > \text{F}'\text{S} > \text{CF}'\text{S} > \text{CF}'\text{S}_2 > \text{C}_2\text{F}'\text{S}_2$. Подібне спостерігається і при зміні концентрації у застосованих залізовмісних речовинах оксидів у ряду: $\text{FeO} > \text{SiO}_2 > \text{CaO}$.

Висновки

1. Встановлені величини стандартних ентальпій, ізобарних потенціалів, ентропій залізистих монтічеліту і акерманіту, гендербергіту і коефіцієнтів у рівняннях залежності їх теплоємності від температури. Визначені рівняння залежності ізобарних потенціалів найбільш імовірних реакцій взаємодії $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, рідкого скла та окремими складовими системи „FeO–CaO–SiO₂” від температури. Проведені термодинамічні дослідження мінералоутворення при сумісному нагріві речовин системи „FeO–CaO–SiO₂” і $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$.
2. При сумісному нагріві речовин системи „FeO–CaO–SiO₂” і $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$, при застосуванні залізовмісних речовин, склади яких наближуються до кристалічних фаз розташованих у: елементарних трикутниках „F'S – CF'S₂ – S” і „S – CS – CF'S₂” імовірним є синтез CS і залізистого акерманіту; елементарних трикутниках „F₂'S–CF'S–C₂F'S₂” і „F₂'S – C₂F'S₂ –CF'S₂” – залізистого монтічеліту; елементарному трикутнику „F₂'S – CF'S₂ – F'S” – залізистих монтічеліту і акерманіту; елементарних трикутниках „S – CS – CF'S₂” і „CS – C₂F'S₂ – CF'S₂” – NC_3S_6 , NC_2S_3 .

Література

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М. Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов.-М.: Стройиздат, 1986.-408 с.
2. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. - М.: Стройиздат, 1982.-132 с.