

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ КАЛЬЦИТА

Кучеренко А.А., *д.т.н., профессор*

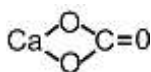
*Одесская государственная академия строительства и архитектуры*

В период эксплуатации зданий и сооружений во влажных, совместно с газом, средах может развиваться углекислотная коррозия, т.к.  $\text{CO}_2$ , растворяясь в воде создаёт угольную кислоту. Разработка механизма коррозии  $\text{CaCO}_3$  в среде углекислоты – это изучение поэтапных, пошаговых физических подвижек частиц и химических преобразований их от исходного сырья до конечного продукта. Известно, что сухой  $\text{CaCO}_3$  не вступает в реакцию с  $\text{CO}_2$ , а влажный – не корродирует при отсутствии  $\text{CO}_2$ . Следовательно, в качестве окружающей среды может быть только совместное присутствие,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , т.е. угольная кислота (1):



Тогда, с термодинамической точки зрения, должна быть рассмотрена и рассчитана система объект- среда, т.е. « $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{CO}_3$ », таблица 1. Расчет ведем на 1 кг  $\text{CaCO}_3$ . Легко посчитать, что в нём содержится  $6 \cdot 10^{24}$  шт кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , что составит 9,97 молей.

**Характеристика объекта.**  $\text{CaCO}_3$ - кристалл ромбической формы.



Структурная формула - фигура 1. Элементами структуры кристаллов являются не ионы, а нейтральные группы, которые при тепловом движении не отделяют ионов [1]. Для карбоната кальция молекулы вообще неизвестны. В Фигура 1. твердом состоянии – это кристаллическое вещество с чередующимися в узлах решетки ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Длина ребра решётки кальцита 0, 636 нм [4]. В жидкое и тем более в газообразное состояние его перевести нельзя, т.к. при нагревании оно разлагается на оксиды. Средняя потенциальная энергия одной атомной связи равна 775,6 кДж/моль.

В 1926 году Черняевым [2] была установлена закономерность так называемого «трансляция». Суть в том, что в любом кристалле или молекуле (комплексе), состоящих из суммы разного рода атомов, один из них всегда более активен, чем другие. Поэтому, следуя этому понятию, в кристалле  $\text{CaCO}_3$  можно найти самый активный атом в среде

двух других, который вступит в реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды. В кристалле  $\text{CaCO}_3$  такая роль принадлежит атому Са. Подтверждением этого - термодинамические характеристики каждого атома, таблицы 2 [2].

Таблица 1. Энергия межатомных связей (э.м.а.с.) исходных компонентов и продуктов гидратации 1 кг  $\text{CaCO}_3$

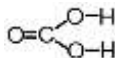
Исходные вещества и продукты	Межатомные связи		Энергия связей	
	вид с	количество, шт	в молекуле, кДж/моль	общая кДж
1 этап. Расчет э. м.а.с. объекта - $\text{CaCO}_3$				
$\text{CaCO}_3$	Ca-O	2x1184 [2]	2368	23609
	C-O	2x383 [3]	766	7637
	C=O	1 [3]	744	7418
	Сумма энергии связей $\text{CaCO}_3$			<b>38664</b>
2 этап. Расчет э.м.а.с. окружающей среды: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$				
Расход исходного сырья окружающей среды				
$\text{H}_2\text{O}$	H-O	2 [3]	918	9153
$\text{CO}_2$	C=O	2 [3]	1488	14835
Сумма э.м.а.с. исходных веществ:				23988
Приход новообразований и энергии их связей				
$\text{H}_2\text{CO}_3$	C=O	1	744	7418
	C-O	2x383	766	7637
	H-O	2	918	9152
	Сумма э.м.а.с. новообразований			<b>24207</b>
Тепловой эффект: +22 кДж/моль				+215
3 этап. Расчет э.м.а.с. реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$				
Расход исходного сырья: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$				<b>62871</b>
Приход э.м.а.с. продукта коррозии				
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	C=O	2	1488	14835
	C-O	4x383	766	7637
	Ca-O	2x1140,8 [2]	2282	22748
	H-O	2	918	9152
Приход новообразований и энергии их связей				<b>54372</b>
Тепловой эффект: - 853 кДж/моль				- 8499

Таблица 2. Термодинамические характеристики атомов объекта и среды

Атом	IP, эВ	EA, эВ	$\chi_i$	$\chi_r$	$\chi_g$
Ca	6,11	0,005	1,02	1,0	1,08
H	13,6	0,754		2,2	2,2
C	11,26	1,263	2,45	2,55	2,56
O	13,62	1,464	3,2	3,2	3,42

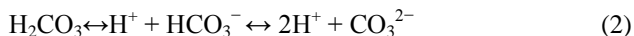
У атома кальция низкий ионизационный потенциал (IP= 6,11 эВ). Это значит, что почти в 2 раза нужна меньшая, (сравнительно с атомами С и О), энергия отрыва электрона от атома Са. Следовательно, электронейтральный атом Са станет электроразряженным ионом  $\text{Ca}^{2+}$ . Низкое сродство к электрону (EA = 0,005 эВ), т.е. наименьшую величину энергии выделяет атом Са, присоединяя электрон. Электроотрицательность (ЭО) создана Полингом для оценки ионности связи (i), т.е. смещения центра тяжести электронного облака связи в сторону одного из атомов. Используется в структурной и квантовой химии для оценки ионности связей в молекулах. Показатели электроотрицательностей (ионизационные  $\chi_i$ , термохимические  $\chi_r$  и геометрические  $\chi_g$ ) атома Са более чем в 2 раза ниже аналогичных С и О в кристалле  $\text{CaCO}_3$ . В зависимости от размерности ЭО партнёров по связи, значения ионности (i) связи у Са-О максимальны  $i_{\text{Са-О}}=58\%$ , сравнительно с  $i_{\text{С-О}}=26\%$ . Это также свидетельствует о большей чем в 2 раза электронной мощности атома Са, сравнительно с атомом углерода С. Поэтому в объекте,  $\text{CaCO}_3$ , наиболее активный - атом Са. Именно он первым вступит в химическую реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды.

**Характеристика окружающей среды.**  $\text{CaCO}_3$  находится в окружающей среде слабого электролита угольной кислоты и соответствующего количества (22 кДж/моль.) тепла. Тепло необходимо для того, чтобы в 1 моле воды растворился 1 моль углекислоты: Угольная кислота,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , – это, молекула, структурная формула которой - фигура 2:



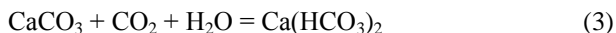
Фигура 2

Средняя потенциальная энергия одной связи в этой молекуле равна 601,5 кДж/моль. Она имеет свойства слабых кислот. Двухосновна, и потому образует два типа солей: карбонаты и гидрокарбонаты. Диссоциирует на ионы (2):



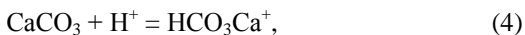
Согласно данным таблицы 1, самые низкие величины ЭО и сродства к электрону, из трех атомов молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , у атома водорода, Н. Кроме того, значения ионности связи в молекуле  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , в зависимости от разницы ЭО партнеров связи, у  $i_{\text{H-O}}=40\%$ , а у  $i_{\text{C-O}}=26\%$ , что свидетельствует о большей на 14% активности партнёров связи Н-О, чем С-О. Следовательно, атом Н и есть та активная точка окружающей среды (молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая готова синтезировать с активным Са объекта (кристалла  $\text{CaCO}_3$ ). Радиус иона – 0,154 нм.

**Механизм коррозии.** Взаимодействие объекта с окружающей средой рассмотрим с привлечением известных химических реакций. При этом известно, что углекислотная коррозия кальцита отвечает формуле (3):

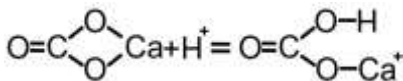


Термодинамические характеристики её приведены в таблице 1. Средняя потенциальная энергия одной связи молекулы бикарбоната равна 545,4 кДж/моль.

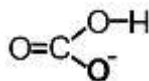
Наличие протонов  $\text{H}^+$  в окружающей среде (2) и активного атома Са в объекте (фиг. 1) приводит к процессу протонизации. За счет разности электропотенциалов между ионом  $\text{H}^+$  и диполем атома Са, ион  $\text{H}^+$  диффундирует (мигрирует) внутрь кристаллической решётки электронейтрального  $\text{CaCO}_3$ , что подтверждено данными спектроскопии [4]. Между положительно заряженным ионом водорода (окружающей среды) и диполем атома Са (объекта) возникает разность потенциалов. Ион  $\text{H}^+$ , как наименьший из всех атомов по массе и по размерам, свободно диффундирует к атому Са, связанному с другими атомами объекта. Протон  $\text{H}^+$  электростатически закрепляется на атоме Са, отдавая ему заряд и превращаясь в атом, а атом Са – в ион  $\text{Ca}^+$ , согласно уравнения (4). В присутствии положительно заряженного иона водорода электронейтральный кристалл  $\text{CaCO}_3$  становится ионом т.е. электроразряженным и термодинамически неустойчивым (4).



Структурно данная реакция (4) изображена на фиг.3:



Фигура 3

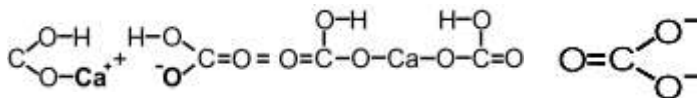


Фигура 4

Последний,  $\text{HCO}_3\text{Ca}^+$ , как положительно заряженный, синтезирует с отрицательно заряженным  $\text{HCO}_3^-$ , (фиг. 4) уравнение. (2) и дает продукт коррозии:



т.е. бикарбонат кальция. Произошла «сшивка» остовов через ионы  $\text{Ca}^+$  и  $\text{O}^-$  с образованием структурной фигуры 5.



Фигура 3. Фигура 4.

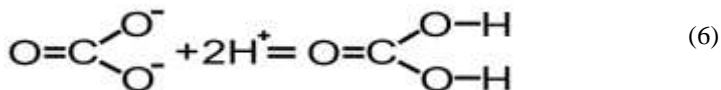
Фигура 5

Фигура 6

Так кристалл  $\text{CaCO}_3$  превратился в молекулу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с совершенно другими свойствами. Непроступный для воды кристалл карбоната внушительных размеров практически разрушен одним, минимальной массы и величины заряда, ионом водорода.

Кроме того, сравнивая структурную формулу кристалла  $\text{CaCO}_3$  (фигура 1) и молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (фигура 2), видно, что электростатически заряженный остов кристалла (фиг. 6) остаётся, а атом  $\text{Ca}$  кристалла  $\text{CaCO}_3$ , отдав электроны, превратился в самостоятельно блуждающий в воде ион  $\text{Ca}^{2+}$ .

Протонизация остова кристалла кальцита (фиг. 6) протонами  $\text{H}^+$  превратила кристалл  $\text{CaCO}_3$  в молекулу  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (фиг. 2), уравнение (6):



В тоже время отрицательный ион  $\text{HCO}_3^-$  (фиг. 4), уравнение (2) отталкивается от отрицательно заряженного остова кальцита (фиг. 6) и взаимодействует со свободно блуждающим ионом  $\text{Ca}^{2+}$  по схеме уравнения (7) с возникновением фиг. 5.:



Таким образом, часть корродирующегося кальцита расходуется на воссоздание угольной кислоты,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , замыкая остов (фиг. 2), а другая

часть – на создание  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  более растворимого, чем  $\text{CaCO}_3$  и выносятся из известняка. Известняк теряет твёрдое тело в виде  $\text{CaCO}_3$ , взамен возникают поры и снижается прочность. Средняя энергия межатомной связи углекислоты на 5,5% больше, чем у молекул воды. Поэтому незначительное повышение температуры окружающей среды выравнивает силу этих связей. И тогда понятна лёгкая диссоциация в воде  $\text{H}_2\text{CO}_3$  на ионы и обратно.

Химическая коррозия – это преобразование межатомной энергии сильных связей Са-О (1062 кДж/моль) в энергию слабых связей, приближающимися к силе связи молекул окружающей среды, в частности воды Н-О (459 кДж/моль) таблица 3. Так, если в кристалле  $\text{CaCO}_3$  одна межатомная связь может быть оценена средней энергией 775,6 кДж/моль, то в возникшей молекуле  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  каждая связь равна 545,4 кДж/моль. Следовательно, в конечном продукте  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  энергия межатомных связей уменьшилась в 1,42 раза, сравнительно с тем, что было в исходном сырье –  $\text{CaCO}_3$ . Отсюда и большая растворимость в воде  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и отсутствие таковой у  $\text{CaCO}_3$ .

Таблица 3. Поэтапная трансформация усреднённой потенциальной энергии межатомных связей участников углекислотной коррозии

Компоненты объекта и среды	$\text{CaCO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Усреднённая величина энергии на одну межатомную связь, кДж/моль	775,6	485,6	545,4	459
Трансформация энергии, % относительно компонентов: объекта – $\text{CaCO}_3$	100	62,6	70,3	59,1
То же, окружающей среды, %				
$\text{H}_2\text{CO}_3$	159,7	100	112,3	94,5
$\text{H}_2\text{O}$	169	105,8	118,8	100

Таким образом, углекислотная коррозия не сопровождается разрывом прочных связей в кристалле  $\text{CaCO}_3$ . Даже более того, двойные, жёсткие связи С=О не трансформируются в гибкие одиночные и менее прочные. Как видим протонизация не требует разрыва любых связей  $\text{CaCO}_3$  и не просматривается внешнего механического воздействия среды на объект. Протонизация выводит  $\text{CaCO}_3$  из стабильного состояния менее затратным электроэнергетическим путём, переведя кристалл в ион. Ион водорода минимального размера, проникая в кристалличе-

скую решётку  $\text{CaCO}_3$  и разрушает её изнутри, очевидно с минимальными энергетическими затратами.

**Антикоррозионные меры.** Ликвидация причин возникновения и миграции  $\text{H}^+$  в окружающей среде. Источник его возникновения –  $\text{CO}_2$  окружающей среды. Поддерживать предельно допустимую концентрацию газа.

Протон водорода мигрирует в воде окружающей среды. Принять меры к её минимизации вокруг кальцита (гидроизоляция, гидрофобизация и т.п.).

### **Выводы**

1. Теоретически обосновано, что углекислотная коррозия кальцита – результат преобразования кристалла карбоната в молекулу бикарбоната. Источник разрушения кристалла  $\text{CaCO}_3$  – ионы углекислоты:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

2. Механизм коррозии кальцита: протонизация электронейтрального кристалла  $\text{CaCO}_3$  с переходом в положительно заряженный ион  $\text{HCO}_3\text{Ca}^+$ , а затем синтез этого иона с отрицательно заряженным ионом  $\text{HCO}_3^-$  с образованием бикарбоната  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

3. Максимальная усреднённая потенциальная энергия одной межатомной связи кристалла  $\text{CaCO}_3$  трансформируется в уменьшенную в 1,42 раза усреднённую энергию одной связи конечного продукта  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Усреднённая потенциальная энергия межатомной связи  $\text{CaCO}_3$  на 69% больше, чем молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а бикарбоната – на 19%, почему он более растворим.

### **Summary**

**Hypothesis: «Carbon dioxide corrosion is a result of transformation of a crystal of  $\text{CaCO}_3$  in a molecule of  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  with smaller in size of inter-atomic bonds and firmness in hostile environment».**

1. Иоффе А.Ф. О физике и физиках /А.Ф. Иоффе Статьи, выступления, письма. – Л.: -Изд-во «Наука». 1985. – 544 с. 2. Кузнецова Т.В. Физическая химия вязущих материалов /Т.В. Кузнецова. И.В. Кудряшов, В.В.Тимашев. –М.: Высш. шк, 1989. – 384 с. 3. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000. -292 с. 4. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. Уч. пособие. –Львов.: 1990. – 60 с. 5. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести /Роберт С. Бойнтон –М.: -Стройиздат. 1972. – 240 с.