

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Кучеренко А.А., д.т.н., профессор,
Албу Хасан Ахмед Моуса Абдулхадид, аспирант

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Согласно расположения атомов Са и О в кристаллической решётке СаО в виде куба, [1], рис. 1, фигура 1 координационное число $N_c=6$. Учитывая данные [2, 3] энергия межатомных связей СаО равна 1062 кДж/моль [2]. Тогда, на каждую одну (из шести) связь в кристаллической решётке СаО обеспечена потенциальная энергия величиной 177 кДж/моль. В другом исходном сырье, молекуле H_2O , потенциальная энергия одной связи Н-О равна 459 кДж/моль [2]. Энергия связи атомов воды (растворителя) почти в 2,6 раза выше энергии связи атомов Са-О в кристаллической решётке. При затворении извести водой, сильные связи последней растворяют известь, т.е. разрушают межатомные связи её кристаллической решётки. Все разновидности извести имеют микрокристаллическое строение. А по данным Саницкого М.А. [4] крупные катионы раздвигают кристаллическую решётку, обуславливая рыхлость её структуры.

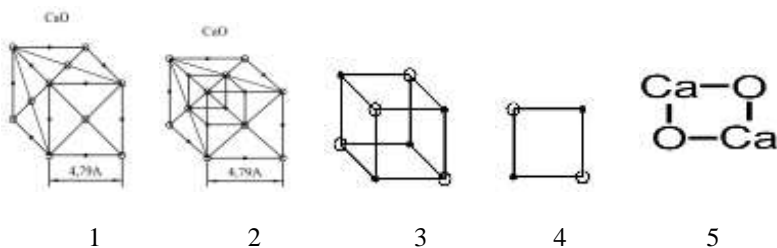


Рис. 1. Схема трансформации кристаллической решетки СаО

1. Схема кристаллической решетки СаО;
2. Элементарная ячейка в структуре кристаллической решетки;
3. Выделенная элементарная ячейка (o – Са, • – О);
4. Плоскость выделенной элементарной ячейки;
5. Структурная формула спаренных молекул $2CaO$;

Кроме того, кристаллическая решётка имеет форму куба с размером ребра $4,79\text{\AA}$. В нём содержится 24 атома кальция и кислорода. В кристаллической решётке CaO (фигура 2) просматривается моноклетка (фигура 3) – $1/8$ объёма фигуры 1. И если учесть ионные радиусы Ca ($1,04\text{\AA}$) и O ($1,36\text{\AA}$), то в сумме получим размер фигуры 3 равным $4,8\text{\AA}$, что совпадает с данными фигуры 1 [1], но они геометрически разные. К тому же, в фигуре 3 все плоскости куба (3) имеют по два атома Ca и O. Поэтому в наших расчётах за основу принята моноклетка фигуры 3, а в качестве одной молекулы - 2CaO , аналог плоскости – фигура 4. Её структурная формула приведена в виде фигуры 5:

В расчётах принят 1 кг извести и необходимое для его 100%-ной гидратации химически связанное количество воды. При этом считаем, что одна молекула извести может существовать в спаренном состоянии (фигура 5). Тогда суммарная масса атомов составит:

$$(40,08 \times 2 + 16 \times 2) \times 1,67 \times 10^{-24} = 112 \times 1,67 \times 10^{-24} = 187 \times 10^{-24}, \text{г.}$$

Количество моноклеток CaO в 1 кг извести:

$$1000 : 187 \times 10^{-24} = 5,35 \times 10^{24}, \text{шт.}$$

Количество молей моноклеток:

$$5,35 \times 10^{24} : 6,02 \times 10^{23} = 8,88, \text{моль.}$$

Результаты других расчётов приведены в таблице 1.

Вяжущие вещества получают из твердых сырьевых материалов, сами являются твердым порошкообразным продуктом, а затворенные водой вновь дают твердое тело. Свойства же твердых тел определяются природой и величиной энергии межатомных связей (э.м.а.с.). Чем выше энергия связей, тем выше прочность бетона. Поэтому в наших расчётах и последующих исследованиях предполагается изучить потенциальную э.м.а.с. известковых вяжущих с целью более глубокого понимания процессов как отвердевания, так и их поведения в разных эксплуатационных средах.

В системе «CaO-H₂O» есть два состояния: начальное на уровне минерала CaO и конечное – на уровне продукта Ca(OH)₂. В диапазоне системы от начального до конечного состояний изменяется внутренняя, в частности, потенциальная э.м.а.с. E_п. Рассчитывают величину этого изменения ΔE_п по формуле: ΔE_п = ΔE_{п2} - ΔE_{п1}, (кДж). где ΔE_{п2} и ΔE_{п1} - потенциальная энергия системы соответственно в

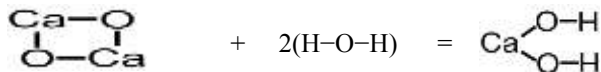
конечном и в начальном состояниях. Если ΔE_п > 0, т.е. потенциальная энергия возрастает, то величина положительна. Изменение этой энергии, а по закону Гесса Г.И. и тепловой эффект, химической реакции (т.е. гашение, гидратация и др.) не зависят от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое. Поэтому ΔE_п можно назвать тепловым эффектом химической реакции. И если эта величина отрица-

тельна, т.е. реакция эндотермична, то можно узнать количество тепла (при пропаривании, автоклавировании и т.п.), которое необходимо подвести (объему загрузки теплового агрегата) для завершения этой системы (например, гидратации CaO).

Таблица 1. Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации 1 кг известкового вяжущего

Исходные вещества и продукты	Связи межатомные		Кол-во связей, шт.	Энергия связей	
	вид	энергия, кДж/моль		молекулы, кДж/моль	на 1 кг CaO, кДж
1-ый этап. Гидратация (гашение) извести. Расход исходных веществ					
2CaO	Ca-O	1062 [2]	4	4248	37722
2H ₂ O	H-O	459 [2]	4	1836	16304
Расход энергии связей 2(CaO+H ₂ O)				6084	54026
Приход новообразований и энергии их связей					
2[Ca(OH) ₂]	Ca-O	1140 [2]	4	4563	40521
	H-O	459	4	1836	16304
Сумма энергии новообразований				6399	56825
Тепловой эффект: кДж 56825-54026 кДж/моль: 6399-6084=-315					+2799 +315
2-ой этап. Карбонизация гидратной извести. Расход исходных веществ.					
2Ca(OH) ₂	Ca-O	1140 [3]	4	4563	40521
	H-O	459	4	1836	16304
	Сумма энергии связей 2Ca(OH) ₂				
2CO ₂	C=O	744[2]	4	2976	26427
Расход исходных веществ: 2Ca(OH) ₂ + 2CO ₂					83250
Приход новообразований и энергии их связей					
2CaCO ₃	Ca-O	1184 [3]	4	4736	42055
	C-O	383 [2]	4	1532	13604
	C=O	744 [2]	2	1488	13213
2H ₂ O	H-O	459	4	1836	16304
Сумма энергии межатомных связей новообразований					85176
Тепловой эффект: кДж кДж/моль					+4723 + 217
Общий расход по 2-м этапам					80453
Общий приход по 2-м этапам					85176
Тепловой эффект: кДж кДж/моль					+4623 + 532

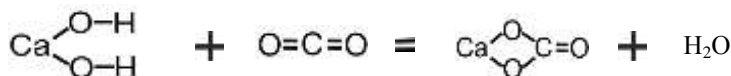
Структурная формула гашения извести:



Левая часть его отнесена к статье «расход сырья», а правая - «приход продукта». В системе «CaO–H₂O», т.е. при гашении (гидратации) извести средний уровень потенциальной энергии молекул продукта (56825 кДж/кг) реакции, Ca(OH)₂, выше среднего уровня энергии (54026 кДж/кг) молекул исходных веществ (CaO+H₂O). Процесс гидратации строительной извести протекает с выделением тепла. Трансформируется в тепловую энергию 5,5% от того, что привнесла известь в количестве 1 кг. С исходным сырьем привносится энергии связей с CaO 69,8%, а с водой, только химически связанной, 30,2%. Поэтому энергетика воды затворения заслуживает не менее серьезного внимания, чем вяжущее. Тем более, что в расчётах идёт речь только о химически связанной воде, а в процессах гашения и затворения (для обеспечения требуемой подвижности) смесей её требуется в несколько раз больше. Умение использовать тепловой эффект при гашении извести как источник, повышающий активность внедрённых веществ в воду для гашения – проблема актуальная.

Продуктом гашения извести является Ca(OH)₂, у которого слабых связей Н-О около 29-30%. Причём связи Н-О в продукте выполняют роль функциональных групп, придающих остову -Ca-O- определённые свойства. Например, длительную сохранность гидратной извести, длительный процесс отвердевания и необходимость иметь для этого СО₂, низкую водостойкость и др. Причем и в молекулах воды, Н-О-Н, имеется функциональная группа -О-Н. Тогда есть вероятность водород заменить на металл, т.е. Н-О-Н на Н-О-Ме или Ca-O-H на Ca-O-Ме. Особенно на металл многовалентный, который позволит плоский, слоистый каркас (остов) из -Ca-O- заменить на пространственный, разветвленный с большей энергией межатомных связей (меньшей длиной связей, т.е более плотный), например, на -Ca-O-Al≡.

Система «Ca(OH)₂ – CaCO₃», отражает процесс карбонизации гидратной извести согласно реакции:



Тепловой эффект этой реакции – 11,3%, что в 2 раза выше, чем при гидратации извести, таблица 1. Во 2-м этапе в приходной части выделившаяся вода привносит энергии связей практически 19%, а остальные 81% - твердое тело - CaCO_3 . Пятая часть 1 м^3 – это выделившейся из химически связанной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ объём воды, который в процессе эксплуатации, после испарения, превратится в объём нежелательных пор. А до этого наличие воды (например, в штукатурке) негативно скажется на теплотехнических свойствах конструкций. CO_2 привносит около 32% э.м.а.с. Потенциальная э.м.а.с. новообразований второго этапа состоит из сильных связей ($\text{Ca}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$) в количестве 65%, слабых ($\text{H}-\text{O}$) = 19% и ещё более слабых ($\text{C}-\text{O}$) – 16%.

Весь процесс отвердевания строительной извести (сумма двух этапов) свидетельствует о том, что основные свойства продукта обеспечиваются на 49% связями $\text{Ca}-\text{O}$ (1184 кДж/моль), на 16% - $\text{C}=\text{O}$ (744 кДж/моль), на 19% - $\text{H}-\text{O}$ (459 кДж/моль). и на 16% - $\text{C}-\text{O}$ (383 кДж/моль). В сумме слабых связей ($\text{C}-\text{O}$ и $\text{H}-\text{O}$) – 35%. Еще одно подтверждение [6], что негативные свойства известкового вяжущего, очевидно, обеспечиваются связями углерода и водорода с кислородом.

Тепловой эффект гашения извести в 1,45 раза выше теплового эффекта карбонизации её. Следовательно, более устойчиво соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, чем конечный продукт – CaCO_3 . При сопоставлении термической стабильности CaO ($Q_{298} = 317:2 = 158,5$ кДж/моль) и CaCO_3 ($Q_{298} = 207:5 = 41,2$ кДж/моль) приходим к выводу, что в пересчёте на единицу атома получен продукт CaCO_3 слабее, чем исходное сырьё CaO . Это означает, что резервы исходного сырья недоиспользованы на 24%, т.е. оксид кальция прочнее карбоната кальция на 24%.

Выводы

1. При гашении 1 кг комовой извести выделяется около 1400 кДж тепла, а при карбонизации её же – 960 кДж тепла и 19% H_2O . В результате отвердевания извести возникает 65% слабых связей ($\text{Ca}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$) и 35% очень слабых ($\text{H}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$), что обеспечивает низкие прочность и водостойкость конечного продукта.

2. Использовать тепловые эффекты при отвердевании извести предполагается гашением её водными растворами активных веществ, вступающих в реакцию при повышении температуры гашения и создающих новообразования с более сильной, чем $\text{Ca}-\text{O}$, э.м.а.с.

3. Ликвидировать негативные последствия, образующейся при карбонизации 19% H_2O предполагается введением в состав полуфабриката аморфный углерод, способный жидкую фазу со слабыми связями О-Н преобразовать в твёрдую фазу углеводородного остова –Са-О-С-О-С-О-Н конечного продукта.

Summary

Hypothesis: «The high thermal effect of hydration of a lime can be used, if it to extinguish water solutions (emulsions, suspensions) active substances, energy of which interatomic bonds is more than the energy of interatomic bonds of molecules of water».

Литература

1. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. Стройиздат – М.:1972. – 240.
2. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. –М.: Диалог-МГУ, 2000. -292с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов/Т.В. Кузнецова, И.В.Кудряшов, В.В.Тимашёв. –М.: Высш.шк., 1989. -384с.
4. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. Львов. ЛПИ. 1990. –60с.
5. Химия. Справочные материалы. – Под ред акад. Ю.Д.Третьякова. Просвещение. –М.: 1988. -224с.
6. Кучеренко А.А. Преобразование энергии межатомных связей строительной извести. Бетон и железобетон в Украине, №3 (59),- 2011, - С.7