

А.А. САЛЕЙ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Л.А. СНЕЖКО, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
А.А. СИГУНОВ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Т.В. КРАВЧЕНКО, ст. преп., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Л.А. ХМАРСКАЯ, канд. хим. наук, асист., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
М.М. КОНОНОВИЧ, студ., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Si – Ca(OH)₂ – H₂O

В статье приведены результаты термодинамического анализа реакций в системе Si – Ca(OH)₂ – H₂O, характерной в технологии производства ячеистых газобетонов. Показана возможность осуществления направленного синтеза минералогического состава продуктов гидратации в изучаемой системе. В качестве одного из продуктов реакции гидратации рассматривались такие гидросиликаты кальция, как тоберморит, фошагит, ксонотлит, гиролит, окенит и гиллебрандит, имеющие наиболее согласованные исходные термодинамические характеристики. Анализ полученных результатов расчетов свидетельствует о том, что наименьшим значениям изменения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов соответствуют стехиометрические соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: газобетон, металлический кремний, термодинамический анализ, известь, гидратация, минералообразование, энергия Гиббса.

Введение. Применимость термодинамического метода анализа реакций минералообразования как при высокотемпературном синтезе, так и гидратации общеизвестно и достаточно полно освещено в [1]. Термодинамический анализ дает возможность установить предпочтительность протекания одних реакций перед другими в одной и той же системе или в разных системах, но с одним общим компонентом.

Анализ последних достижений и литературы. В технологии производства ячеистых газобетонов в качестве газообразователя используют преимущественно алюминиевую пудру и металлический кремний. В результате взаимодействия указанных материалов со щелочью, которая вносится в состав бетонной смеси или образуется в результате гидратации компонентов смеси, образуется водород, который и поризует бетон.

Термодинамический анализ реакций минералообразования в системах, включающих алюминиевую пудру, приведен в [2].

© А.А. Салей, Л.О. Сніжко, О.О. Сігунов, Т.В. Кравченко, Л.О. Хмарська, М.М. Кононович, 2015

При этом расчеты проводились на получение таких продуктов реакций, как кубический гидроалюминат кальция, трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция и водород, что характерно для технологии производства гипсогазобетона.

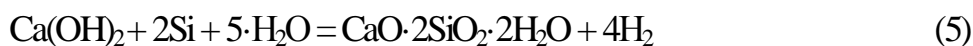
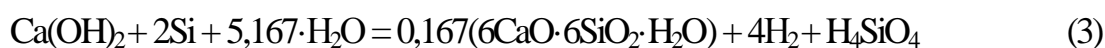
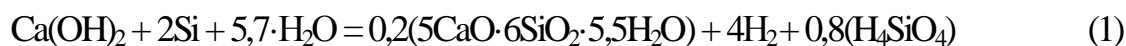
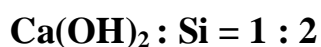
Что касается теоретических исследований процессов гидратации в кремнийсодержащих системах, установление предпочтительности и последовательности протекания возможных реакций, то до настоящего времени каких-либо сведений по указанным вопросам нами обнаружено не было.

Цель статьи, постановка задачи. В связи с вышеизложенным разработана теоретических основ направленного формирования состава продуктов гидратации в системах, характерных для ячеистых бетонов с применением в качестве газообразователя металлического кремния, является актуальной задачей.

Материалы исследований. В качестве одного из продуктов реакции гидратации рассматривались такие гидросиликаты кальция, как тоберморит ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$), фошагит ($4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), ксонотлит ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), гиролит ($2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), окенит ($\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гиллебрандит ($2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$), имеющие наиболее согласованные исходные термодинамические характеристики.

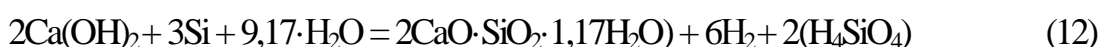
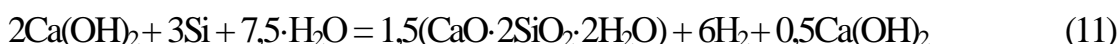
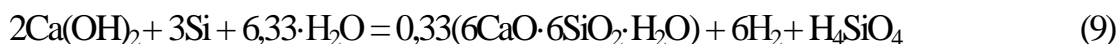
Расчет энергии Гиббса реакций гидратации осуществлялся в соответствии с принципом расчета по составам [1].

Основные реакции в изучаемой системе были рассмотрены при следующих соотношениях гидроксида кальция к металлическому кремнию: 1 : 2; 2 : 3; 5 : 6; 6 : 6; 4 : 3 и 2 : 1 (при постоянном количестве молей воды для всех реакций одного соотношения):

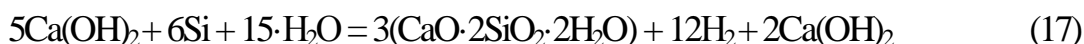
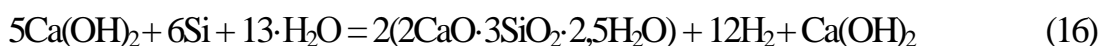
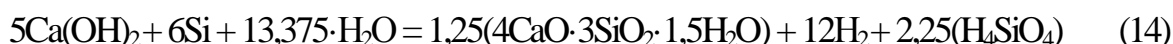




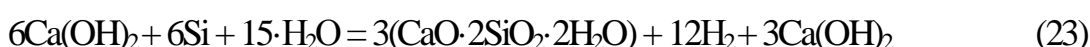
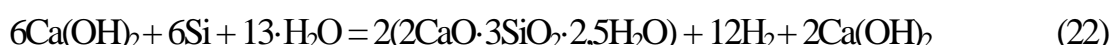
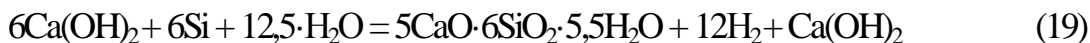
Ca(OH)₂ : Si = 2 : 3

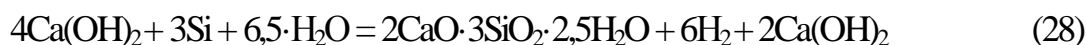
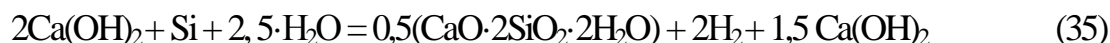
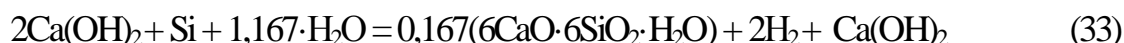


Ca(OH)₂ : Si = 5 : 6



Ca(OH)₂:Si = 6:6



Ca(OH)₂ : Si = 4 : 3**Ca(OH)₂ : Si = 2 : 1**

Результаты исследований. Анализ полученных результатов расчетов (табл. 1) свидетельствует о том, что наименьшим значениям изменения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов соответствуют стехиометрические соотношения исходных компонентов (реакции 5, 10, 13, 21, 26, 36).

Характер изменения энергии Гиббса от температура неоднозначен и зависит от соотношения гидроксида кальция и металлического кремния в гидратируемой системе (рис. 1).

Так, при соотношении указанных реагентов 2 : 3 по мере роста температуры термодинамически более устойчивыми по сравнению с окенитом (рис. 1б, 11) становятся ксонотлит и фошагит; при соотношении Ca(OH)₂ : Si = 5 : 6 и температуре выше 345 К (рис. 1в) – гиллебрандит по сравнению с окенитом и ксонотлит по сравнению с гиrolитом; при соотношении Ca(OH)₂ : Si = 6 : 6

и температуре выше 350 К (рис. 1г) – фошагит по сравнению с тоберморитом.

Для установления последовательности образования гидросиликатов в изучаемой системе был проведен расчет равновесного значения рН раствора при их растворении в воде.

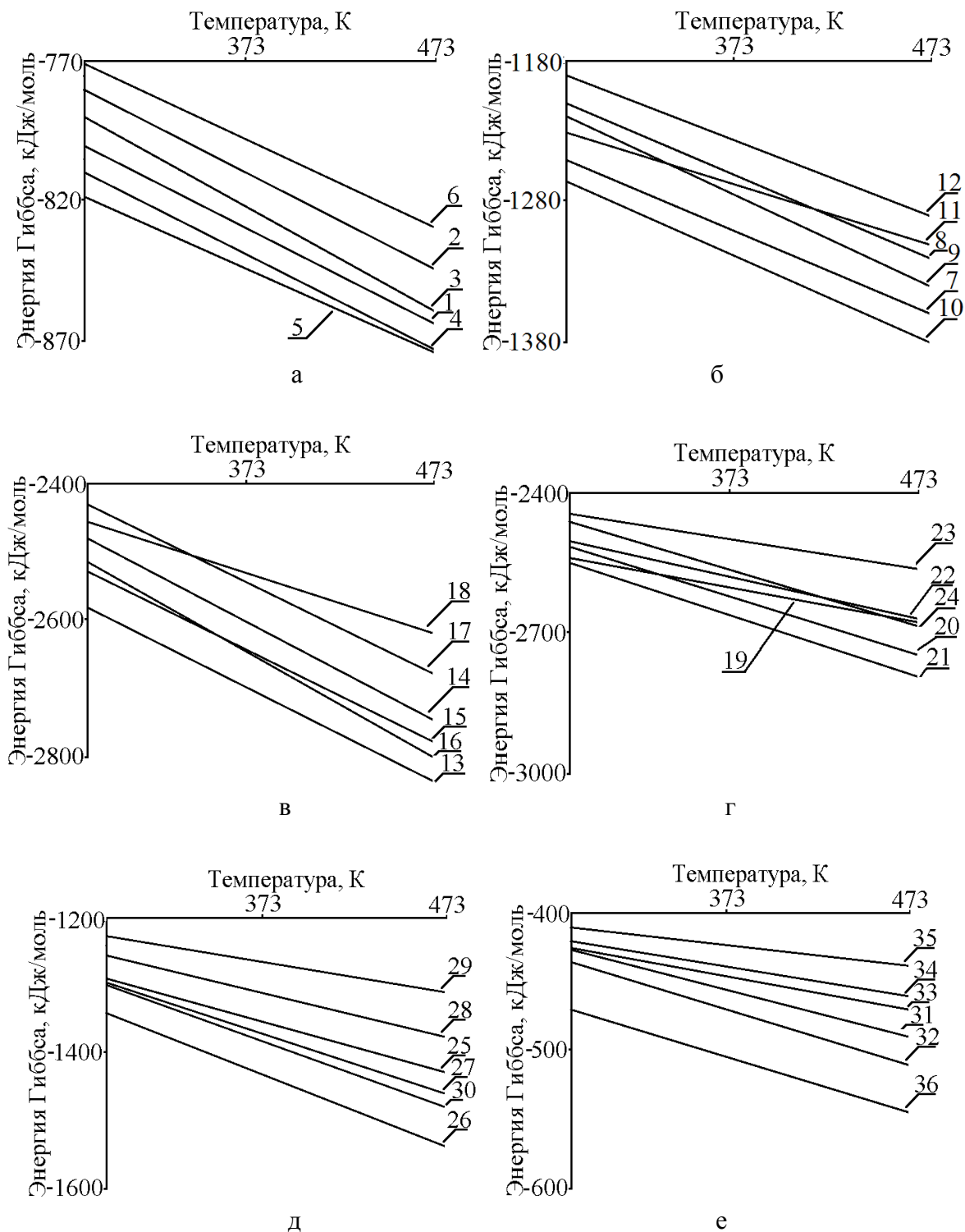


Рис. 1 – Зависимость Энергии Гиббса от температуры при различном отношении $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Si}$: а – 1 : 2; б – 2 : 3; в – 5 : 6; г – 6 : 6; д – 4 : 3; е – 2 : 1.

Таблица 1 – Значения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов в зависимости от основности системы

№ п/п	Продукт реакции	Энергия Гиббса реакции ($-\Delta G^0_{298}$), кДж/моль					
		Ca(OH) ₂ :Si					
		1/2	2/3	5/6	6/6	4/3	2/1
1	Тоберморит 5CaO·6SiO ₂ ·5,5H ₂ O	803,177	1246,690	2577,235	2577,235	1288,618	429,539
2	Фошагит 4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O	784,292	1208,935	2482,842	2547,814	1338,880	446,290
3	Ксонотлит 6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	790,849	1222,049	2515,627	2587,156	1293,575	431,188
4	Гиролит 2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O	812,499	1265,347	2530,692	2530,686	1265,340	421,777
5	Окениит CaO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	818,306	1227,467	2454,930	2454,926	1227,460	409,150
6	Гиллебрандит 2CaO·SiO ₂ ·1,17H ₂ O	773,435	1187,220	2428,555	2482,670	1295,450	467,893

При этом, как и авторами [1], H₄SiO₄ принята как конечная форма кремниевой кислоты, образующаяся при гидролизе ионов в растворе (табл. 2).

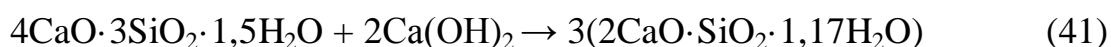
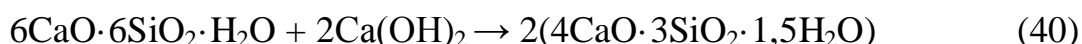
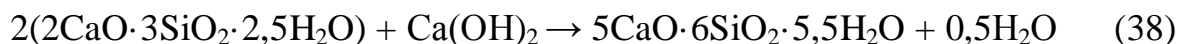
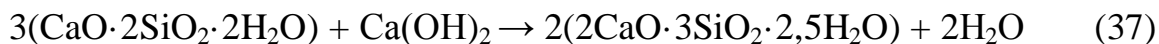
Таблица 2 – Реакции гидролиза гидросиликатов

№ п/п	Уравнение реакции	pH _{равн}
1	5CaO·6SiO ₂ ·5,5H ₂ O + 11,5H ₂ O → 5Ca ²⁺ + 6H ₄ SiO ₄ + 10OH ⁻	10,62
2	4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O + 8,5H ₂ O → 4Ca ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + 8OH ⁻	11,11
3	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O + 17H ₂ O → 6Ca ²⁺ + 6H ₄ SiO ₄ + 12OH ⁻	10,99
4	2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O + 5,5H ₂ O → 2Ca ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + 4OH ⁻	10,46
5	CaO·2SiO ₂ ·2H ₂ O + 3H ₂ O → Ca ²⁺ + 2H ₄ SiO ₄ + 2OH ⁻	10,58
6	2CaO·SiO ₂ ·1,17H ₂ O + 2,83H ₂ O → 2Ca ²⁺ + H ₄ SiO ₄ + 4OH ⁻	11,44

Анализ результатов исследований, приведенных в табл. 2, показывает, что наименее устойчивым по мере роста значения pH раствора является гидросиликат состава 2CaO·3SiO₂·2,5H₂O (реакция 4), а наиболее устойчивым – 2CaO·SiO₂·1,17H₂O, растворимость которого происходит практически при равновесном значении pH насыщенного раствора гидроксида кальция.

При нормальных условиях гидратации и избытке извести все ранее образовавшиеся низкоосновные гидросиликаты прямо или последовательно переходят в высокоосновные: окениит в гиролит (реакция 37), гиролит в тобер-

морит (реакция 38), тоберморит в ксонотлит (реакция 39), ксонотлит в фошагит (реакция 40), фошагит в гиллебрандит (реакция 41). Термодинамическая вероятность протекания таких реакций подтверждается отрицательными значениями изменения энергии Гиббса реакций.



Выводы.

Таким образом, проведенные термодинамические исследования показывают на возможность осуществления направленного синтеза минералогического состава продуктов гидратации в изучаемой системе, а также расширить представления о механизме гидратации вяжущих в общем и, в частности, в системах, включающих металлический кремний.

Список літератури: 1. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 2. Мчедлов-Петросян О.П. Расширяющиеся составы на основе портландцемента (химия и технология) / О.П. Мчедлов-Петросян, Л.Г. Филатов. – М.: Стройиздат, 1965. – 139 с.

References: 1. Babushkin V.I. Termodinamika silikatov (Thermodynamics of Silicates) / V.I. Babushkin, T.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosyan. – Moscow: Stroyizdat. – 1986. – 408 p. (in Russian). 2. Mchedlov-Petrosyan O.P. Rasshiraushiesya sostavi na osnove portlandcementa (himiya i tehnologiya) (Expanding Compositions Based on Portland Cement (chemistry and technology)) / O.P. Mchedlov-Petrosyan, L.G.Filatov. – Moscow: Stroyizdat. – 1965. – 139 p. (in Russian).

Надійшла (Received) 12.05.15