

УДК 666.941

В. И. ВИННИЧЕНКО, Н. Ю. ВИЦЕНКО, А. Н. РЯЗАНОВ**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ И $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$**

Представлені результати термодинамічних досліджень можливості утворення при тепловій обробці первинних клінкерних мінералів, здатних взаємодіяти з водою в процесі набору міцності доломітового цементу. В якості основних компонентів сировинної суміші прийняті відходи доломіту і відходи збагачення вугілля. Виконано порівняльні дослідження термодинамічної можливості протікання реакцій з появою двухкальцієвого силікату при наявності у вихідних компонентах органічної складової і без неї. Теоретично встановлено, що наявність в суміші вуглецю сприяє термодинамічній ймовірності зниження температури початку протікання реакції утворення двухкальцієвого силікату.

Ключові слова: відхід доломіту, відходи збагачення вугілля, випал, енергія Гіббса, реакції, двухкальцієвий силікат, вуглець, зниження температури, термодинамічна ймовірність.

Представлены результаты термодинамических исследований возможности образования при тепловой обработке первичных клинкерных минералов, способных взаимодействовать с водой в процессе набирания прочности доломитового цемента. В качестве основных компонентов сырьевой смеси приняты отходы доломита и отходы обогащения углей. Выполнены сравнительные исследования термодинамической возможности протекания реакций с появлением двухкальциевого силиката при наличии в исходных компонентах органической составляющей и без нее. Теоретически установлено, что наличие в смеси углерода способствует термодинамической вероятности снижения температуры начала протекания реакции образования двухкальциевого силиката.

Ключевые слова: отход доломита, отходы обогащения углей, обжиг, энергия Гиббса, реакции, двухкальциевый силикат, углерод, снижение температуры, термодинамическая вероятность.

Dolomite cements currently saline soluble which makes them uncompetitive due to higher prices salt. Although fired of dolomite clinker requires significantly less expenditure of thermal energy to the process. The results of thermodynamic analysis capabilities formation during heat treatment of the primary clinker minerals capable of reacting with the water during the strength development of cement dolomite. The main components of the raw mixture made of dolomite wastes and waste coal enrichment. Made comparative studies of reactions thermodynamic possibility with the advent of dicalcium silicate in the presence of a source component and organic components without it. It was found that the most likely to have a reaction to the result of the course which also formed of dicalcium silicate, tricalcium aluminate and calcium monoaluminate. This fact indicates that in a mixture of dolomite and waste coal tailings during firing clinker minerals can be formed that can gain their strength when mixing with water. It is found that the appearance of the organic component in the composition of the raw mix helps reduce the onset temperature of the chemical reaction. On the basis of theoretical research suggests that waste dolomite and waste coal enrichment can be considered as a promising component for binders dolomite.

Keywords: waste dolomite, coal tailings, roasting, the Gibbs energy of the reaction, dicalcium silicate, carbon, drop in temperature, the thermodynamic probability.

Введение. В результате развития человечества все более интенсивно увеличивается нагрузка на природу, а количество отходов промышленного производства непрерывно растет. В итоге подвергаются загрязнению воздух, вода и почва. Поэтому в настоящее время резко возрастает необходимость рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей природной среды от дальнейшего загрязнения.

Постановка проблемы. Несмотря на значительное внимание, уделяемое проблеме отходов во всем мире, уровень накопления отходов разных отраслей промышленности все более возрастает. Одним из путей уменьшения количества отходов, является увеличение степени их использования в производстве строительных материалов взамен природных ресурсов. Заслуживают внимания с этой точки зрения отходы переработки твердого топлива и отходы доломита. Минеральная составляющая отходов переработки уг-

лей представляет собой алюмосиликатную породу, а доломит – это карбонат кальция и магния. Кроме того, обжиг доломитового клинкера осуществляется со значительно меньшими затратами тепловой энергии, чем портландцементного клинкера. Значит, они могут использоваться для получения ресурсо- и энергосберегающих вяжущих, практически с полной заменой природных материалов на отходы. Но, с другой стороны, доломитовый цемент затворяют растворами дорогостоящих солей. Это полностью аннулирует все преимущества технологии и делает производство доломитовых цементов неконкурентоспособными.

Цель исследований. В данной работе предпринята попытка теоретического определения возможности протекания реакций взаимодействия с получением низкоосновных клинкерных минералов в системах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$.

Результаты исследований. С целью установления возможности протекания реакций между глинистыми минералами углеотходов, их органической составляющей, а также карбонатами кальция и магния выполнен термодинамический анализ некоторых возможных реакций.

Исходные данные, использованные в расчетах и представленные в табл. 1, заимствованы из [1 – 4].

Для того, чтобы установить возможность протекания процесса образования первичных клинкерных

минералов, выполнены термодинамические расчеты реакций образования β -C₂S, MA, CA, C₃A и др. минералов из смесей, где карбонатным компонентом был доломит, а глинистым – каолинит. Бабушкиным В. И., Матвеевым Г. М. и Мчедловым-Петросяном О. П. [1] показано, что необходимым условием сопоставления термодинамической возможности протекания реакций в одной и той же системе является принцип расчета энергии Гиббса по составам.

Таблица 1 – Термические константы исследуемых веществ

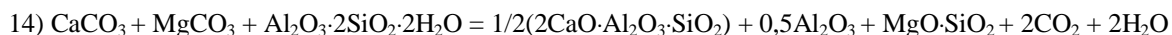
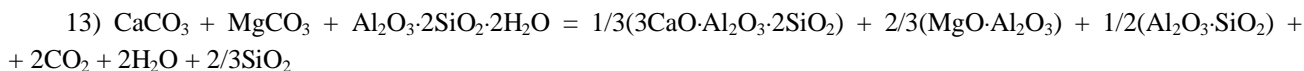
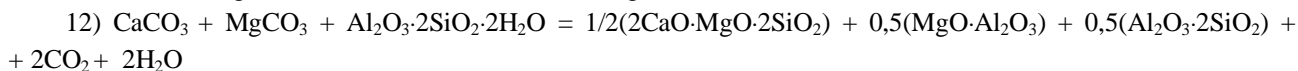
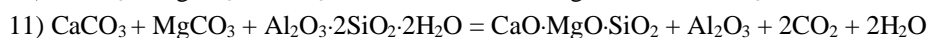
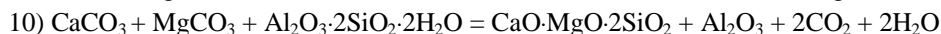
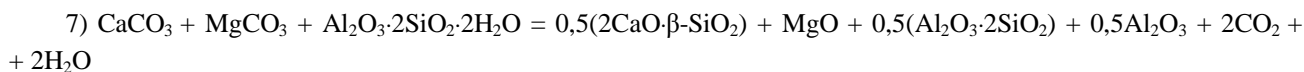
Формула вещества	$\Delta H^0_{298,15}$, ккал/ моль	$\Delta G^0_{298,15}$, ккал/ моль	$C_p = f(t)$		
			a	b·10 ³	c·10 ⁵
CaCO ₃	288,45	269,78	24,98	5,24	- 6,2
MgCO ₃	266	246	18,62	13,8	- 4,16
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	984	907,4	57,47	35,3	- 7,86
2CaO·SiO ₂ (бетта)	551,74	524,19	36,25	8,83	- 7,24
MgO·SiO ₂	370,25	349,48	24,56	4,74	- 6,23
Al ₂ O ₃	400,48	378,2	27,4	3,06	- 8,47
CO ₂	94,05	94,26	10,55	2,16	- 2,04
H ₂ O	68,315	56,687	12,65	11,38	1,73
SiO ₂	217,75	204,75	11,22	8,2	- 2,7
MgO·Al ₂ O ₃	546,054	549,9	36,8	6,4	- 9,78
MgO	143,84	136,13	10,18	1,74	- 1,48
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (андалузит)	619,57	584,72	41,22	6,24	- 12,22
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (кианит)	620,11	585,91	41,05	6,98	- 12,46
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (силлиманит)	618,83	583,75	39,3	8,04	- 11,02
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1631,62	1539,98	115,9	11,2	- 37
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	807,46	758,46	7,06	5,1	- 4,87
CaO · Al ₂ O ₃	556,18	527,7	36,01	9,98	- 7,96
3CaO·Al ₂ O ₃	851	808,4	62,28	4,58	- 12,09
CaO·MgO·2SiO ₂	765,46	723,837	52,87	7,84	- 15,74
CaO·MgO·SiO ₂	540,88	512,776	34,54	9,21	6,81
2CaO·MgO·2SiO ₂	926,66	879,49	60,9	11,40	11,40
3CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1091,64	1037,332	72,97	11,96	14,44
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	945,55	898,74	53,73	17,68	- 0,89

Сущность этого принципа состоит в том, что для всех рассматриваемых реакций в данной системе в левых частях уравнений берется одинаковое количество исходных веществ. Когда каждая из возможных реакций соотносится с одним и тем же

количеством исходных веществ, тогда значения энергии Гиббса этих реакций являются сопоставимыми.

При протекании реакций (1 – 14) рассмотрены взаимодействия только минеральных составляющих смеси.

- 1) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO \cdot SiO_2 + Al_2O_3 + 2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 2) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO \cdot Al_2O_3 + 1,5SiO_2 + 2CO_2 + 2H_2O$
- 3) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (андалузит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 4) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2$ (бетта)) + MgO + $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (кианит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 5) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (силлиманит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 6) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + 1/3(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит) + $5/6SiO_2 + 2CO_2 + 2H_2O$



Результаты термодинамического анализа изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры графически представлены на рисунке 1.

Как показывают результаты расчетов, образование двухкальциевого силиката $\beta\text{-C}_2\text{S}$ – реакции 1 – 7 из смесей каолинита с карбонатами кальция и магния термодинамически невозможно в интервале температур 900 – 1300 К, а при достижении температуры 1400 К появляется термодинамическая возможность образования двухкальциевого силиката – $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

А реакции образования моноалюмината кальция CA (реакция 8) и трехкальциевого алюмината C_3A (реакция 9) термодинамически невозможно во всем рассматриваемом интервале температур 900 – 1500 К.

Далее представлены реакции (15 – 28) взаимодействия карбонатов кальция и магния с каолинитом при одновременном протекании реакции окисления углерода кислородом воздуха с образованием тех же конечных продуктов.

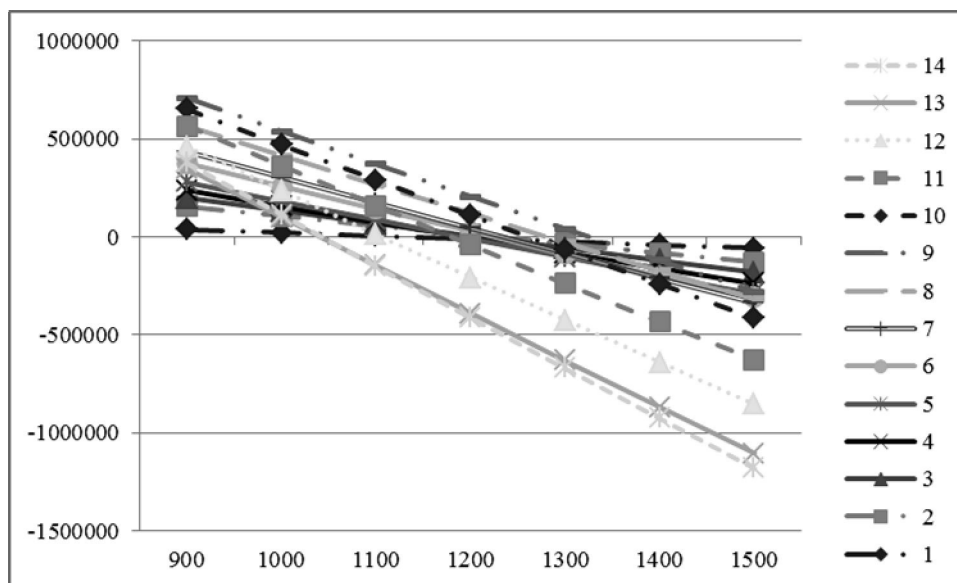
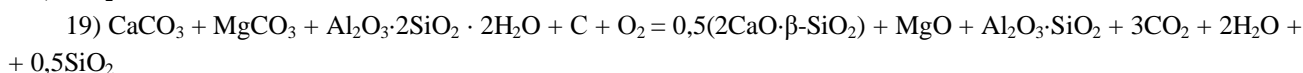
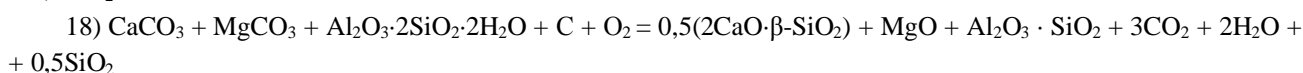
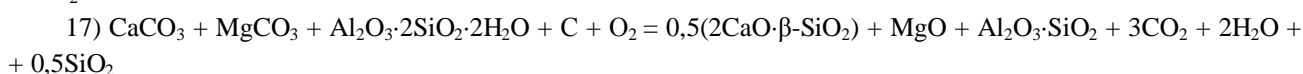
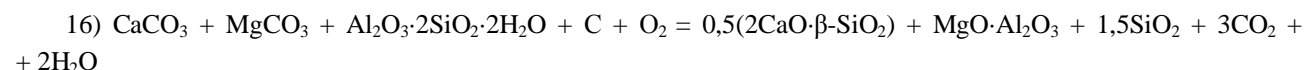
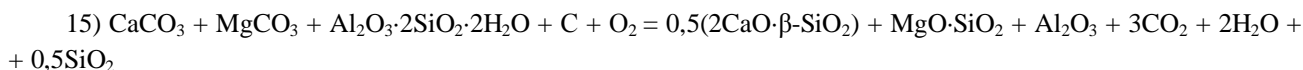
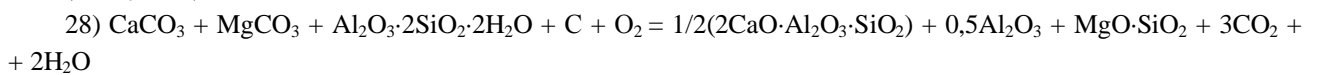
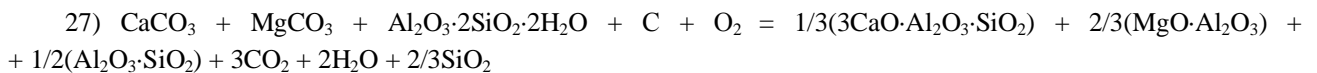
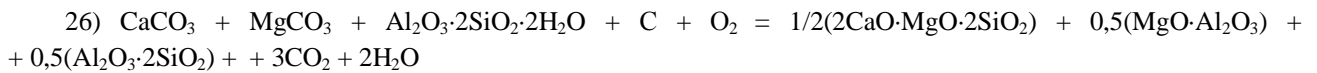
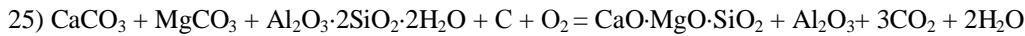
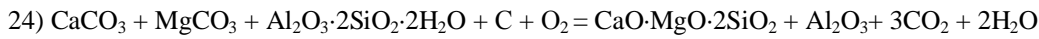
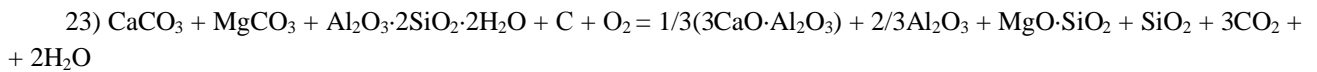
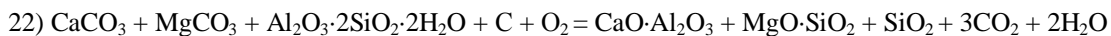
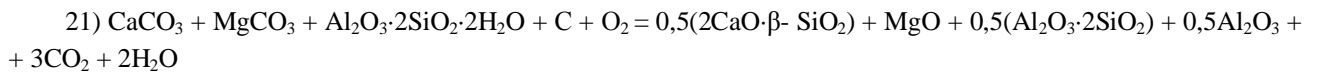
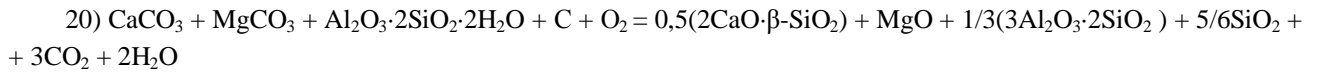


Рис. 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры (реакции 1 – 14)





Сравнивая результаты реакций взаимодействия вышеуказанных компонентов (рис. 2) с образованием двухкальциевого силиката (реакции 15 – 21), следует отметить, что реакции становятся термодинамически возможны, начиная с температуры 1000 К, т.е. появ-

ление углерода в смеси способствовало термодинамической возможности понижения температуры появления $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В то время как появление минералов СА и C_3A (реакции 22 – 23) возможно только после 1200 К.

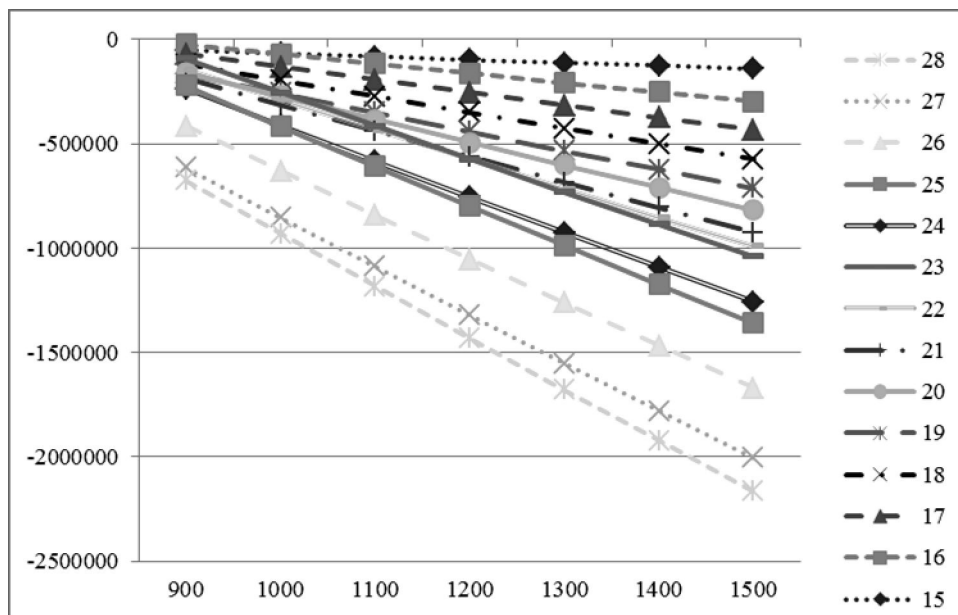


Рис. 2 – Зависимость энергии Гиббса от температуры (реакции 15 – 28)

Выводы.

Дана термодинамическая оценка протекания реакций в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{C}$.

Показано, что синтез бетта-двухкальциевого силиката, моноалюмината кальция и трехкальциевого алюмината при одновременном окислении углерода в смеси термодинамически возможен при более низких температурах, чем при условиях обжига без наличия углерода в смеси.

На основании проведенных теоретических исследований можно предположить, что отходы доломита и отходы обогащения углей могут рассматриваться в качестве перспективных компонентов для получения ресурсосберегающих доломитовых вяжущих.

Список литературы

1. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1965. – 352 с.
2. Глушко В. И. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IV (С, Si, Ge, Sn, Pb). Часть I. Таблицы принятых значений / Под ред. акад. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с.
3. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н. А. Ландия. – Тбилиси, 1962. – 224 с.
4. Наумов Г. Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
5. Landiya N. A. Raschet vysokotemperaturnykh teploemkostej tverdykh neorganicheskikh veshchestv po standartnoj ehntropii [Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances at the standard entropy], Tbilisi, 1962, 224 p.
6. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Hodakovskij I. L. Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov) [Directory of thermodynamic quantities (geologists)], Moscow: Atomizdat, 1971. – 240 p.

References (transliterated)

1. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. Termo-

Поступила (received) 06.04.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічна оцінка можливості протікання реакцій сілікатоутворення в системах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ і $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$ / В. І. Вінниченко, Н. Ю. Віценко, О. М. Рязанов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2016. – № 35 (1207). – С. 8 – 13. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамическая оценка возможности протекания реакций силикатообразования в системах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$ / В. И. Винниченко, Н. Ю. Виценко, А. Н. Рязанов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2016. – № 35 (1207). – С. 8 – 13. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic assessment of the possibility of occurrence of silicate formation reactions in systems $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ and $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$ / V. I. Vinnichenko, N. Y. Vitsenko, A. N. Ryazanov // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No. 35 (1207). – P. 8 – 13. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Вінниченко Варвара Іванівна – доктор технічних наук, професор, професор кафедри механізації будівельних процесів Харківського національного університету будівництва та архітектури, м. Харків; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Винниченко Варвара Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры механизации строительных процессов Харьковского национального университета строительства и архитектуры, г. Харьков; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Vinnichenko Varvara Ivanovna – Dr. Sc. Sciences, Professor, Department of mechanization of construction processes of the Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Kharkov; tel.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Віценко Наталя Юрївна – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ; тел.: (095) 78-92-107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Виценко Наталья Юрьевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры, г. Днепропетровск; тел.: (095) 78-92-107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Vitsenko Natalia Yuryevna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Senior Researcher of Department of Building Materials, Products and Structures Technology of Prydniprov'ska State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnepropetrovsk; tel.: (095) 7892107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Рязанов Олександр Миколайович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ; тел.: (050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com

Рязанов Александр Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднeпровской государственной академии строительства и архитектуры, г. Днепропетровск; тел.: (050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com

Ryazanov Alexander Nikolaevich – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Senior Researcher of Department of Building Materials, Products and Structures Technology of Prydniprovsk'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnepropetrovsk; tel.:(050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com