

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦИКЛА БОРНА – ГАБЕРА

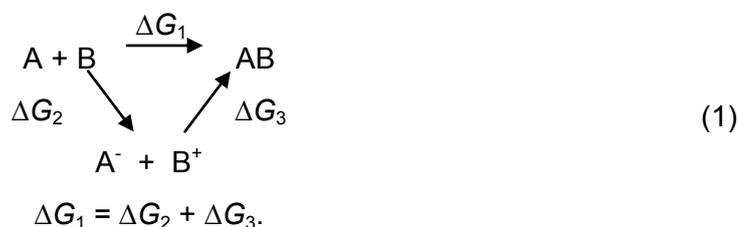
*Ш. М. Рахимбаев, М. В. Кафтаева, И. Ш. Рахимбаев,
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород*

Ключевые слова: химическая термодинамика, цикл Борна – Габера, газосиликатные материалы, гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция, β -кристобалит, β -тридимит

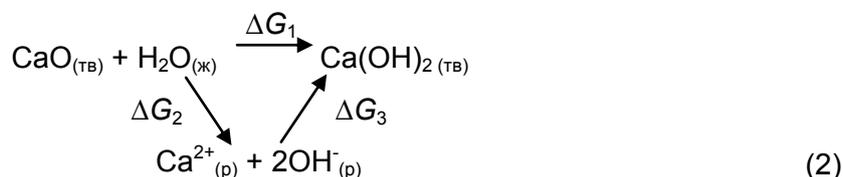
Key words: chemical thermodynamics, Born – Haber cycle, gas-silicate materials, calcium hydrosilicates, calcium hydroaluminates, β -cristobalite, β -tridymite

В книге [1] приведены результаты термодинамического анализа процесса образования гидратных соединений из безводных минералов, входящих в состав портландцемента, глиноземистого цемента, гипсовых и известковых вяжущих. При этом содержательный анализ полученных результатов отсутствует. В данной работе предлагаются уточненный расчет и анализ различных стадий гидратации, гидролиза и гидратного фазообразования в системе известь – вода.

Для полного анализа основных стадий гидратации используем метод термодинамических циклов, предложенный Борном и Габером. В простейшем виде термодинамический цикл можно представить следующим образом:



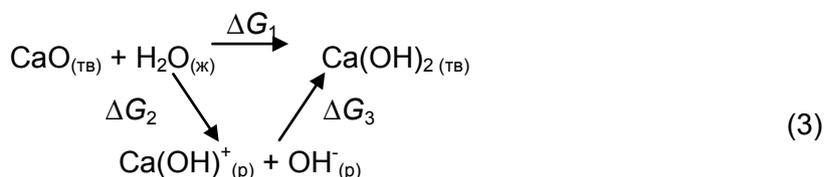
Рассмотрим процесс гидратации извести CaO . Для этого процесса цикл Борна – Габера имеет вид



$\Delta G_1 = -13,2$ ккал/моль, $\Delta G_2 = -6,4$ ккал/моль, $\Delta G_3 = -6,8$ ккал/моль.

Как видно из приведенных данных, стадии растворения извести и кристаллизации гидроксида кальция в воде сопровождаются уменьшением величины изобарно-изотермического потенциала. Этот результат согласуется с известными данными о том, что гашение извести происходит с большой скоростью и значительной экзотермией.

Расчет по циклу



показал, что $\Delta G_1 = -13,2$ ккал/моль, $\Delta G_2 = -7,5$ ккал/моль, $\Delta G_3 = -5,7$ ккал/моль.

Сопоставление результатов расчетов по схемам (2) и (3) позволяет сделать вывод о том, что кристаллизация частиц гидроксида кальция из ионов $\text{Ca(OH)}^+_{(р)}$ и $\text{OH}^-_{(р)}$ термодинамически более предпочтительна, чем из $\text{Ca}^{2+}_{(р)}$ и $2\text{OH}^-_{(р)}$. Это обусловлено тем, что ион $\text{Ca}^{2+}_{(р)}$ обладает большим сродством к гидроксилу, поэтому константы диссоциации гидроксида кальция в воде достаточно малы.

Вопрос о том, происходит ли переход ионов кальция в раствор в виде $\text{Ca}^{2+}_{(р)}$, либо он присоединяет гидроксил, находясь на поверхности твердой фазы, превращается в

$\text{Ca}(\text{OH})^+_{(\text{ТВ})}$, а затем гидратируется и растворяется, требует специального рассмотрения с привлечением дополнительных экспериментальных и теоретических данных.

Из схемы (3) видно, что уменьшение изобарно-изотермического потенциала системы при гидролизе и растворении извести ΔG_2 больше, чем при кристаллизации гидроксида кальция из раствора ΔG_3 . На основе теории переноса можно предположить, что из этих двух последовательных стадий процесса именно последняя определяет его скорость. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при гашении извести водой всегда имеет место индукционный период продолжительностью от 2–3 до 20–30 мин, во время которого происходят образование зародышей новой фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и их рост до критического размера. Лишь после этого наблюдаются экспоненциальный рост количества гидроксида кальция и интенсивное тепловыделение. Этот вывод согласуется и с изложенными ранее соображениями, основанными на очевидной предпосылке о том, что диффузия ионов Ca^{2+} при гидратации неорганических вяжущих протекает значительно медленнее, чем гидроксония H_3O^+ , который в воде диффундирует по эстафетному механизму, поэтому именно «выход» ионов Ca^{2+} лимитирует скорость гидратации [2].

Судя по схеме (3), увеличение активности ионов кальция в жидкой фазе извести, подвергающейся гашению, ускоряет гидратацию извести благодаря тому, что при этом возрастает пересыщение жидкой фазы ионами Ca^{2+} по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и наоборот, добавки, снижающие активность ионов кальция и гидроксила в жидкой фазе, будут замедлять гашение извести. Таким образом, можно вести целенаправленный поиск добавок – регуляторов скорости гашения извести с использованием справочных данных о растворимости кальциевых соединений, содержащих различные анионы.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о скорости гашения извести без добавок и с добавкой соединения с условным названием 3-1 (состав добавки не приводится исходя из коммерческого интереса). При проведении экспериментов применяли молотую негашеную известь производства ОАО «Угловский известковый комбинат» (Новгородская обл., пос. Угловка) и ООО «Придонхимстрой Известь» (Воронежская обл., г. Россошь).

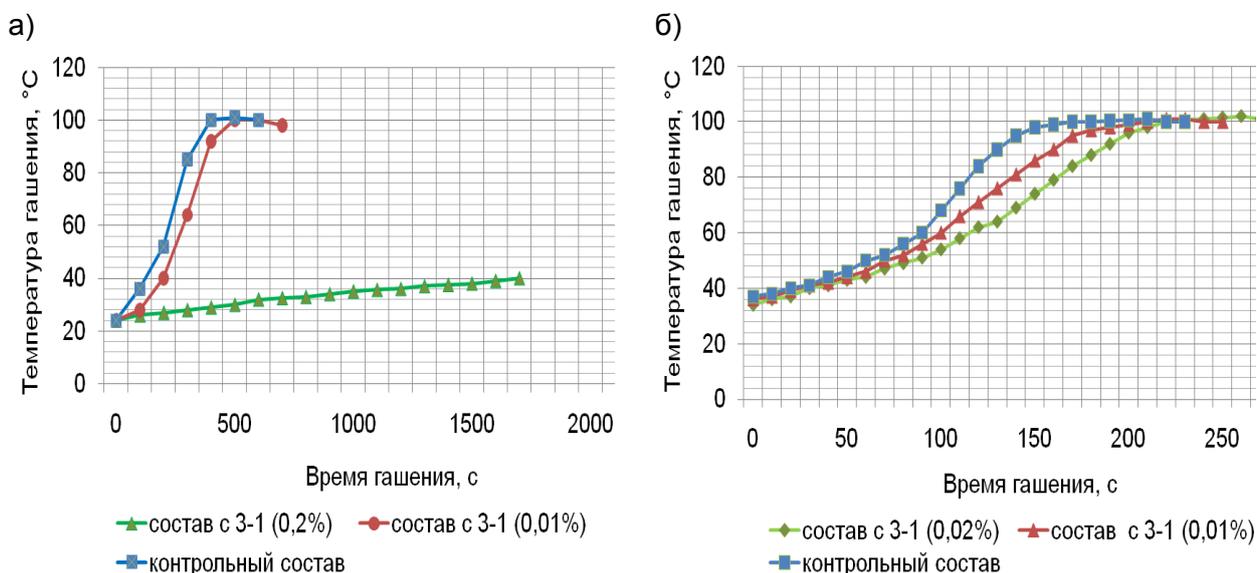


Рис. 1. Действие замедляющей добавки на известь при различном времени гашения: а – 7 мин; б – 3 мин

Установлено, что добавка 3-1 является эффективным замедлителем гидратации (гашения) извести. Применение этой добавки в количестве 0,02–0,2% не оказывает негативного влияния на технологию производства известково-песчаных изделий и качество готовой продукции. Использование подобных добавок позволит устранить проблемы, связанные с применением быстрогасящейся извести при изготовлении ячеистых бетонов автоклавного твердения и силикатного кирпича. Это даст существенный технико-экономический эффект.

Твердение известково-кремнеземистых материалов в условиях обработки паром в автоклавах сопряжено с протеканием сложных физико-химических процессов [3–6]. По данным Р. Айлера [7], кварц начинает энергично реагировать с гидроксидом кальция лишь при температуре выше 150 °С. На рис. 2 приведена зависимость степени связывания гидроксида кальция различными видами кремнезема от температуры.

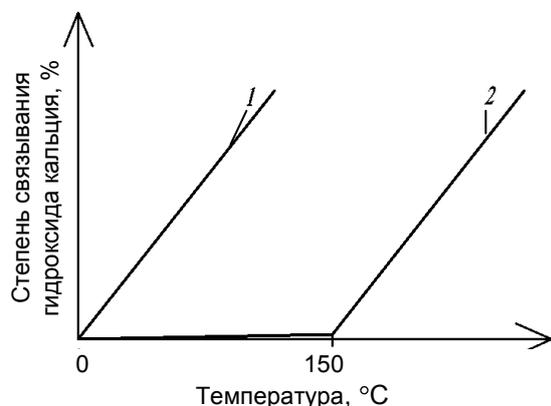


Рис. 2. Степень связывания гидроксида кальция различными видами кремнезема в зависимости от температуры: 1 – аморфный кремнезем; 2 – молотый β-кварц

Как видно из рис. 2, аморфная кремнекислота (силикагель, трепел, диатомит) взаимодействует с водным раствором гидроксида кальция уже при температуре, близкой к 0 °С. Порошок кристаллического диоксида кремния – β-кварца – с гидроксидом кальция почти не взаимодействует вплоть до температуры 150 °С. При этой и более высокой температуре химическая реакция между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 резко активизируется, а при температуре 170–200 °С уже протекает с приемлемой для промышленных условий скоростью.

Наши термодинамические расчеты показали, что изменение свободной энергии в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2$ при комнатной температуре (25 °С) меньше, чем при температуре 180–200 °С, хотя известно (как по дан-

ными Р. Айлера, так и из практики), что при автоклавной обработке реакция образования гидросиликатной связки при 170–200 °С протекает гораздо активнее, чем при комнатной температуре. Причина этого парадокса заключается в следующем. Снижение химического сродства между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 при высоких температурах обусловлено тем, что при этом более чем на 30 ккал/моль уменьшается свободная энергия образования кремнекислоты (для иона $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ $\Delta G_{298}^0 = -283,7$ ккал/моль, а $\Delta G_{473}^0 = -248$ ккал/моль). Свободная энергия реакции ионов кальция практически не изменяется, а гидроксильных групп снижается. В результате свободная энергия реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ с выделением в жидкую фазу кремнекислородных анионов и гидроксильных групп смещается в положительную область на 20–40 ккал/моль в зависимости от схемы расчета. Наблюдаемый в действительности резкий рост скорости этой реакции, по нашему мнению, обусловлен эффектом Хедвалла [8] – явлением, заключающимся в резком ускорении гетерогенных реакций при температуре фазового превращения более пассивного (покрываемого) компонента реакции – кварца.

В данной системе, согласно справочным данным [9], кварц претерпевает полиморфные превращения, переходя в кристобалит и тридимит. Известно, что переход в кристобалит осуществляется при температуре 150 °С, а в тридимит – при температуре 163 °С. В присутствии щелочных и щелочноземельных оксидов (CaO , Na_2O , MgO) температура фазового превращения смещается на 5–10 °С вниз. При помоле содержание активной фазы диоксида кремния возрастает, особенно в поверхностных слоях частиц. Фазовый переход кристобалита и тридимита активизирует химические реакции с их участием. В системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2$ это превращение происходит при температуре 150–160 °С, что совпадает с критической точкой, отмеченной Р. Айлером.

Согласно литературным данным, эффект Хедвалла сопровождается резким ускорением гетерогенных реакций, чем и объясняется большая скорость взаимодействия компонентов газосиликатной смеси в автоклаве. При этом, по-видимому, процессы протекают послойно, и гидроксильные ионы выступают как катализаторы фазовых превращений кварц – кристобалит, кристобалит – тридимит. Очевидно, было бы целесообразно рассматривать не систему известь – кварц, а систему известь – кристобалит либо известь – тридимит. Следует отметить, что в последнее время некоторые специалисты оспаривают наличие тридимита и его модификаций, однако никто не отрицает, что при температуре 150 °С кварц испытывает определенные структурные изменения, которые неизбежно сопровождаются эффектом Хедвалла.

Второй важный фактор, существенно повышающий реальную скорость взаимодействия кремнекислоты с гидроксидом кальция при автоклавной обработке – резкое ускорение диффузионных процессов в этой системе, особенно ионов Ca^{2+} . В соответствии с основными положениями химии растворов и физики твердого тела при увеличении температуры коэффициент диффузии ионов возрастает по квадратичному закону. Существует также мнение об экспоненциальном росте скорости диффузии с повышением температуры. Если исходить из первого утверждения, то при увеличении температуры с 298 до 498 К коэффициент диффузии возрастает в $\sqrt{\frac{498}{298}} = 1,3$ раза, т. е. всего на 30%, что не согласуется с фактическими данными. В связи с этим можно предположить, что скорость диффузии возрастает по экспоненциальному закону, либо что в данном случае при температуре 150–160 °С ключевую роль играет эффект Хедвалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Рахимбаев Ш. М. О природе индукционного периода при гидратации неорганических вяжущих // Проблемы строительного материаловедения и новые технологии: сб. докладов международной конференции «Промышленность строительных материалов, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночной экономики». – Белгород: БелГТАСМ, 1997. – Ч. 5. – С. 5–8.
3. Волженский А. В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. – М.: Изд-во Академии архитектуры СССР, 1944. – 56 с.
4. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Современное физико-химическое представление о процессах твердения минеральных вяжущих веществ // Строительные материалы. – 1960. – № 1. – С. 21–26.
5. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
6. Полак А. Ф., Бабков В. В., Андреева Е. П. Твердение минеральных вяжущих веществ. – Уфа: Башкирское книжное издательство, 1990. – 216 с.
7. Айлер Р. Химия кремнезема / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
8. Hedvall J. A., Wikdahl L. // Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie. – 1940. – № 46. – S. 455–458.
9. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 1056 с.

REFERENCES

1. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 408 p (in Russian).
2. Rakhimbaev Sh. M. On the nature of the induction period during hydration of inorganic binders. *Problemy stroitel'nogo materialovedeniya i novye tekhnologii: sb. dokladov mezhdunarodnoy konferentsii «Promyshlennost' stroitel'nykh materialov, energo- i resursosberezhenie v usloviyakh rynochnoy ekonomiki»*. Belgorod: BelGTASM, 1997, p. 5, pp. 5–8 (in Russian).
3. Volzhenskiy A. V. *Vodotermicheskaya obrabotka stroitel'nykh materialov v avtoklavakh* [Water-thermal treatment of building materials in autoclaves]. Moscow: Izd-vo Akademii arkhitektury SSSR, 1944, 56 p (in Russian).
4. Segalova E. E., Rebinder P. A. Modern physical and chemical understanding of the processes of hardening of mineral binders. *Stroitel'nye materialy*, 1960, no. 1, pp. 21–26 (in Russian).
5. Kouznetsova T. V., Kudryashov I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989, 384 p (in Russian).
6. Polak A. F., Babkov V. V., Andreeva E. P. *Tverdenie mineral'nykh vyazhushchikh veshchestv* [Hardening of mineral binders]. Ufa: Bashkirskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1990, 216 p (in Russian).
7. Ayler R. *Khimiya kremnezema* [The chemistry of silica]. Moscow: Mir, 1982, p. 1, 416 p (in Russian).
8. Hedvall J. A., Wikdahl L. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1940, no. 46, ss. 455–458.
9. Eytel' V. *Fizicheskaya khimiya silikatov* [Physical chemistry of silicates]. Moscow: Izd-vo inostrannoy literatury, 1962, 1056 p (in Russian).