

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
С.А. КИСЕЛЕВА, УкрГАЖТ,
Д.Ю. ШВАНЬК, магистр, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

У статті наведено результати досліджень термодинамічних характеристик гідросилікатів кальцію. Створено базу термодинамічних характеристик, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять гідросилікати кальцію.

The results of researches of thermodynamically stable gidrosilicates Ca are given. The base of the thermodynamic data which are necessary for research of the multicomponent systems with calcium gidrosilicates in their composition is created.

Изучение процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о принципиальной возможности и преимущественной вероятности протекания реакций образования гидросиликатов кальция, кроме этого, дают возможность обосновать основные технологические процессы при производстве вяжущих материалов автоклавного твердения. В связи с этим в данной работе произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования ΔH_{298}° гидросиликатов кальция определялись с привлечением методов, изложенных в работах [1 – 4]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры $c_p = f(T)$ рассматриваемых веществ были определены с привлечением метода Н.А. Ландия [5].

В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $c_p = f(T)$ рассматриваемых веществ.

Для гидросиликатов кальция уравнения зависимости теплоемкости от температуры $c_p = f(T)$ имеют вид:

$$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,77\text{H}_2\text{O} \quad C_p = 171,96 + 0,09386T - 3100600T^{-2} \quad (298-498\text{K});$$

$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C_p=341,65+0,18897T-6146730T^{-2}$	(298-498K);
$4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=368,51+0,01655T-5648120T^{-2}$	(298-498K);
$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	$C_p=554,13+0,26188T-7688650T^{-2}$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C_p=601,48+0,31299T-8723580T^{-2}$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=463,41+0,79233T$	(298-498K);
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=553,92+0,71230T$	(298-498K);
$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_p=187,75+0,07835T-4336650T^{-2}$	(298-498K);
$2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$C_p=332,98+0,15210T-7353450T^{-2}$	(298-498K).

Таблица 1

Термодинамические константы гидросиликатов кальция

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Источ- ник	$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Источ- ник	ΔS_{298}° , Дж/моль	Источ- ник
$2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 1,77\text{H}_2\text{O}$	2615,41	1	2430,39	1	160,74	1
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4682,04	1	4304,76	1	312,28	1
$4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	5872,54	1	5487,43	1	330,49	1
$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	9722,40	1	9147,67	1	507,76	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9631,57	1	8961,81	1	513,41	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	10390,49	1	10771,42	1	611,78	1
$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$	11876,52	3	10771,42	3	808,53	3
$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3037,36	3	2769,88	3	171,21	3
$2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	4767,02	6	4389,44	6	271,67	6

Результаты расчетов констант уравнений теплоемкости для гидросиликатов кальция приведены в табл. 2.

Изучение процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о направлении протекания реакций и предпочтительности образования тех или иных фаз.

С привлечением термодинамического метода анализа проведены исследования реакций образования гидросиликатов кальция в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ путем расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G = f(T)$ в соответствии с формулами, приведенными в работе [4]:

$$\Delta G(T) = \Delta H^\circ - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T \quad (1)$$

где:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot (298)^{-1}, \quad (2)$$

а у определяется из формулы:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot (298)^{-1} + y \cdot 298 \quad (3)$$

Таблица 2

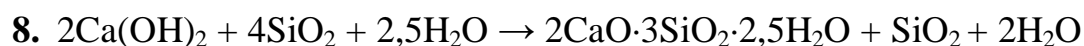
Константы уравнений теплоемкости гидросиликатов кальция

Соединение	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Источ- ник	Интервал температур, К	Источ- ник
	a	b · 10 ³	-c · 10 ⁻⁵			
2CaO·SiO ₂ ·1,77H ₂ O	171,96	93,86	31,01	1	298-498	1
3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	341,65	188,97	61,47	1	298-498	1
4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O	368,51	16,55	56,48	1	298-498	1
6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	554,13	261,88	76,89	1	298-498	1
5CaO·6SiO ₂ ·3H ₂ O	601,48	312,99	87,24	1	298-498	1
5CaO·6SiO ₂ ·5,5H ₂ O	463,41	792,33	-	1	298-498	1
5CaO·6SiO ₂ ·10,5H ₂ O	553,92	712,30	-	3	298-498	3
CaO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	187,75	78,35	43,37	3	298-498	3
2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O	332,98	152,10	73,54	6	298-498	6

Исходные данные для расчета энергии Гиббса следующих реакций образования гидросиликатов кальция приведены в табл. 1 и табл. 2.

Были рассчитаны коэффициенты уравнений зависимости изменения свободной энергии Гиббса, от температуры для следующих реакций:

1. $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 + 1,77\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,77\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{SiO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
4. $6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
5. $5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
6. $5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{SiO}_2 + 5,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$



Уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для указанных реакций имеют вид:

для реакции:



$$\Delta G(T) = 77681,81 + 9,4 \cdot T \cdot \ln T - 0,051 \cdot T^2 - 4506,71 \cdot T^{-1} - 126609,64 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -125718,89 - 8,76 \cdot T \cdot \ln T - 0,085 \cdot T^2 - 5125,84 \cdot T^{-1} + 396,39 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 154136,78 + 15,98 \cdot T \cdot \ln T - 0,0032 \cdot T^2 - 11888,42 \cdot T^{-1} - 530,88 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 511033,28 + 55,54 \cdot T \cdot \ln T - 0,104 \cdot T^2 - 6575000 \cdot T^{-1} - 2042,72 \cdot T$$

для реакции:



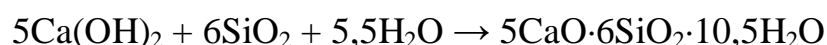
$$\Delta G(T) = -137114,78 + 24,95 \cdot T \cdot \ln T - 0,0452 \cdot T^2 - 1918500 \cdot T^{-1} + 48,13 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -387579,40 + 231,67 \cdot T \cdot \ln T - 0,332 \cdot T^2 - 9166500 \cdot T^{-1} - 460,82 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -348931,58 + 307,16 \cdot T \cdot \ln T - 0,114 \cdot T^2 - 6371250 \cdot T^{-1} - 784,042 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = 158078,09 + 127,47 \cdot T \cdot \ln T - 0,0015 \cdot T^2 - 1832000 \cdot T^{-1} - 743,12 \cdot T$$

для реакции:



$$\Delta G(T) = -1909670,05 - 129,38 \cdot T \cdot \ln T - 0,045 \cdot T^2 + 1407500 \cdot T^{-1} + 6001,12 \cdot T$$

Результаты расчетов энергии Гиббса для гидросиликатов кальция представлены в табл. 3. и на рисунке.

Таблица 3

Результаты расчетов энергии Гиббса для гидросиликатов кальция

Соединение	Кристаллохимическая формула	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔG_{498}° , кДж/моль
Гиллебрандит	$\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$	-37,85	-32,51
Афвилит	$\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3 (\text{O H})]_2$	-30,01	23,50
Фошагит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_6$	22,73	-61,65
Ксонотлит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{O H})_2$	-34,71	-373,46
Риверсайдит	$2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$	-90,87	-51,04
Тоберморит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-191,83	-1,29
Пломбиерит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{O H})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-92,61	169,54
Гиролит	$\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}] (\text{O H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-340,26	670,40
Окениит	$3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$	146,76	178,20

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа установлено, что из рассматриваемых нами гидросиликатов кальция наиболее предпочтительнее и термодинамически вероятно образование ксонотли-

та, фошагита, гиллебрандита, тоберморита. Во всем интервале температур наиболее устойчив – гиллебрандит.

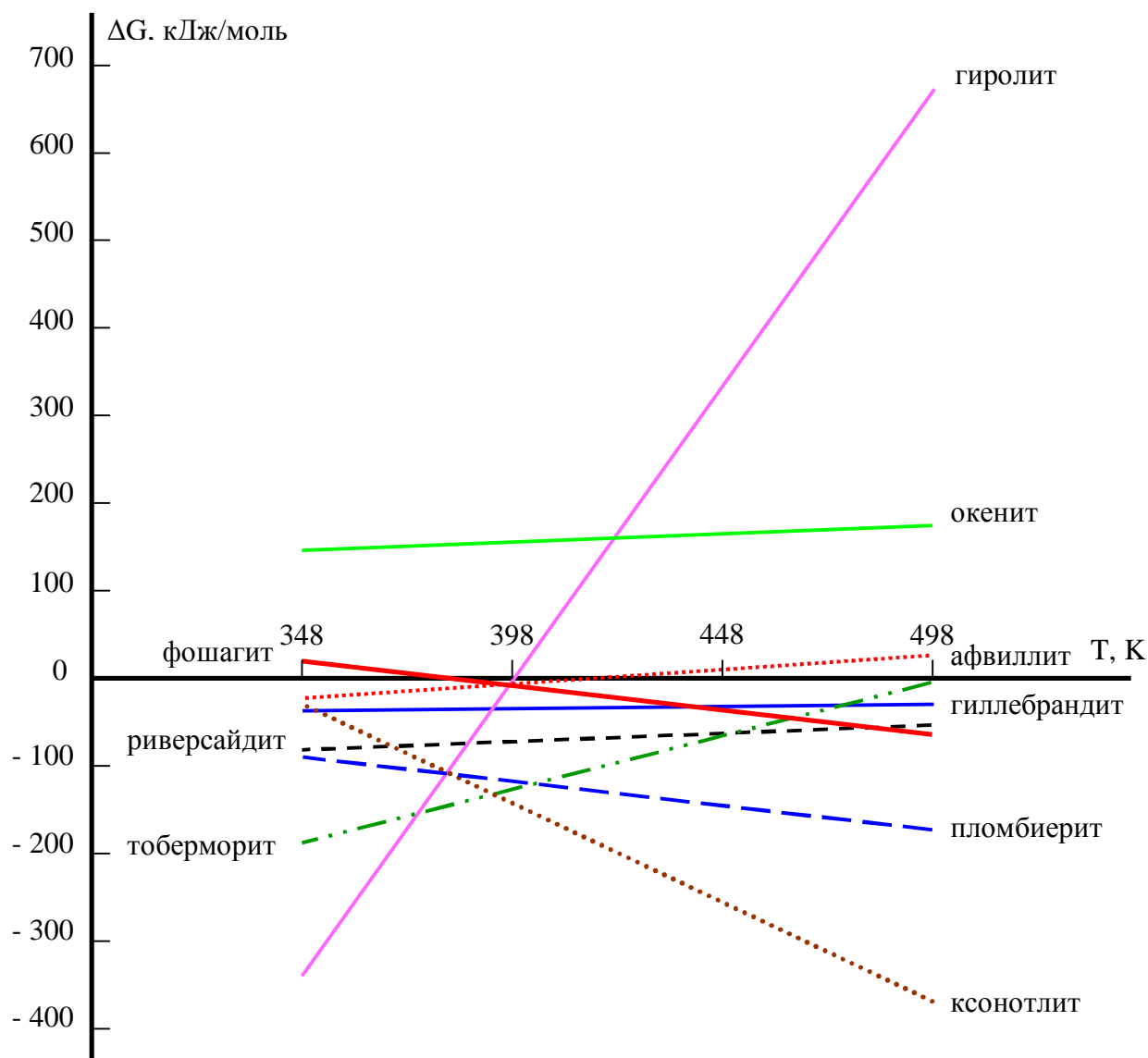


Рисунок – Графическая зависимость $\Delta G(T)$ для гидросиликатов кальция

Список литературы: 1. Мамедов Х.С., Белов Н.В. // Зап. Всесоюзн. минер. общ.: Сб. научн. трудов. – Москва, 1956. – Ч.85, т. 1. – С. 13 – 19. 2. Бернал Дж. // III Международный конгресс по химии цемента. – М.: Гостройиздат, 1958. – С. 137 – 150. 3. Норре Р., З. // Anorg. allg. chem. – 1958. – V. 1 – 6. – P. 104 – 116. 4. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов – Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1962. – 268 с. 5. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Издательство АНГрузССР, 1962. – 223 с. 6. Термодинамические константы веществ // Под ред. акад. Глушко В.П. – М.: Изд. АН СССР, 1979. – Вып. 9. – 574 с.

Поступила в редколлегию 4.04.08