

ють задавати градієнт декількох властивостей одночасно.

Список літератури: 1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошин, Н.С. Горбунов, Г.Н. Дубинин, и др. / Под. ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с. 2. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов: Открытие диплом № 368, Заявка № ОТ-11298 / Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Новаковский В.М.; Заявлено 31.01.1986; Опубл.13.07.1989. Бюл. № 4. – С. 3. 3. Хокинг М., Вансантари В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: получение свойства и применение: пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 с.

Поступила в редколлегию 15.04.08

УДК 666.94

А.А. САЛЕЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск,
Г. Г. ЦЫГАНКОВ, докт. техн. наук, **А.А. СИГУНОВ**, канд. техн. наук,
Ю.Ю. НУШТАЕВ, **Е.А. БЕРШАДСКИЙ**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Na₂O – SiO₂ – H₂O, ХАРАКТЕРНОЙ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ПЕСЧАНИКА

Проведено термодинамічні дослідження в системі Na₂O-SiO₂-H₂O, властивій штучному піщанику, встановлені перевага і послідовність проходження хімічних процесів мінералоутворення гідросилікатів натрію у висококремнеземистій області цієї системи. Розглянуті реакції дегідратації і дисоціації гідросилікатів. Проведені розрахунки температурної залежності енергії Гібса цих реакцій.

Thermodynamic researches are carried out in system Na₂O-SiO₂-H₂O inherent in artificial sandstone, preference and sequence of passage of chemical processes formations of minerals sodium hydrosilicates in highly of silicon areas of this system is established. Reactions of removal from hydrosilicates of water and disintegration them on ions are considered and calculations of temperature dependence of energy Gibbs of these reactions are carried out.

Термодинамический анализ системы Na₂O – SiO₂ – H₂O представляет научный и практический интерес, т.к. позволяет установить возможность и предпочтительность протекания реакций минералообразования при синтезе искусственного песчаника.

Несмотря на многочисленность публикаций по состоянию системы Na₂O – SiO₂ – H₂O [1, 2] термодинамические расчеты о возможности образования тех

или иных промежуточных и конечных продуктов взаимодействия в области указанной системы, обогащенной как аморфным (кварцевое стекло), так и кристаллическим кремнеземом (кварцевый песок) отсутствуют.

Исходные термодинамические данные для компонентов при синтезе искусственного песчаника (кварцевое стекло ($\text{SiO}_{2(\text{ам})}$), кварцевый песок ($\text{SiO}_{2(\text{кр})}$), едкий натр (NaOH) и вода (H_2O)) взяты из работ [3, 4]. В качестве активного кремнеземистого компонента, который участвует в реакциях образования гидросиликатов натрия, был выбран $\text{SiO}_{2(\text{ам})}$, что обусловлено более высокой его реакционной способностью по сравнению с $\text{SiO}_{2(\text{ам})}$ [5].

Уравнения реакций образования гидросиликатов и соответствующие им значения энергии Гиббса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения энергии Гиббса для реакций образования гидросиликатов натрия

Номер реакции	Химическая реакция	Значение энергии Гиббса, ΔG^0_{298} , кДж/моль
1	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 22,134
2	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 24,097
3	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 26,792
4	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-30,144

Как следует из приведенных данных и величина, и знак энергии Гиббса указывают на возможность протекания данных реакций при нормальных условиях. Полученные результаты хорошо согласовываются с данными работ [6], в которых указывается на возможность синтеза и стабильного существования полученных форм гидросиликатов натрия. При этом семиводный кристаллогидрат нами не рассматривался, т.к. согласно [2] он является нестабильным и трудносинтезируемым. Рассчитанные значения энергии Гиббса указывают на предпочтительность протекания четвертой реакции - реакции образования девятиводного гидросиликата.

Известно [6], что гидросиликаты натрия являются водорастворимыми соединениями, что предопределило рассмотрение реакций их диссоциации и установления полей устойчивости (табл. 2, рис. 1). Расчеты проводились согласно [4].

Графическая интерпретация указанных реакций (рис. 1), показывает, что первично образующимся является девятиводный гидросиликат. По мере рос-

та значения рН раствора последовательно устанавливаются условия для стабильного существования всех рассматриваемых гидросиликатов.

Таблица 2

Результаты расчетов реакций диссоциации гидросиликатов натрия

Номер реакции		$\Delta G_{p-ни}$, кДж/моль	Значение lgKp		Значение рН
1	$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O = 2Na_2^+ + SiO_{2(am)} + 2OH^- + 4H_2O$	27,24	-4,78	$lg[Na^+] = 11,61 - pH$	12,81
2	$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O = 2Na_2^+ + SiO_{2(am)} + 2OH^- + 5H_2O$	29,29	-5,14	$lg[Na^+] = 11,43 - pH$	12,72
3	$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O = 2Na_2^+ + SiO_{2(am)} + 2OH^- + 7H_2O$	32,13	-5,63	$lg[Na^+] = 11,19 - pH$	12,59
4	$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 9H_2O = 2Na_2^+ + SiO_{2(am)} + 2OH^- + 4H_2O$	35,52	-6,23	$lg[Na^+] = 10,88 - pH$	12,44

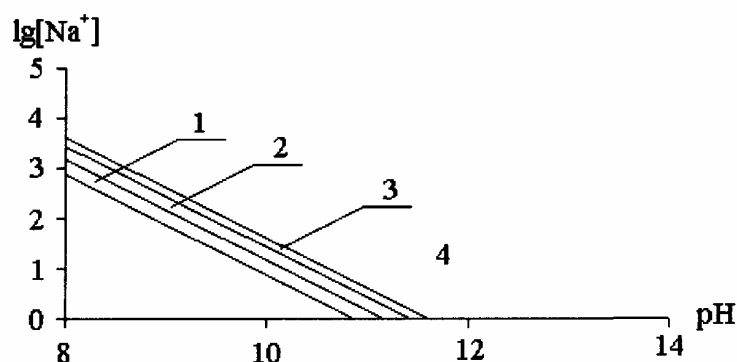


Рис. 1. Соотношение полей устойчивости гидросиликатов натрия:

1 – граница устойчивости $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 9H_2O$, 2 – граница устойчивости $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$, 3 – граница устойчивости $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$, 4 – граница устойчивости $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$,

Установленная возможность синтеза и стабильного существования гидросиликатов натрия при нормальной температуре предопределила изучение влияния температуры на их устойчивость. С этой целью были рассмотрены все возможные реакции дегидратации и диссоциации рассматриваемых гидросиликатов натрия и проведены расчеты температурной зависимости энергии Гиббса этих реакций. Наиболее термодинамически предпочтительные реакции приведены в табл. 3, а их графическая интерпретация представлена на рис. 2.

Из представленных результатов расчетов следует, что наиболее предпочтительной в термодинамическом отношении реакцией является реакция дегидратации девятиводного гидросиликата натрия.

Таблица 3

Реакция дегидратации гидросиликатов натрия и диссоциации пятиводного кристаллогидрата

Номер реакции	Химическая реакция	Изменение энергии Гиббса, при различной температуре (К) ΔG_T , кДж/моль					Равновесная температура, К
		298	333	393	453	513	
1	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	1253	-4898	-15689	-26749	-38044	305,36
2	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	19977	9943	-6207	-21207	-35208	369,65
3	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	10599	5726	-2733	-11309	-19985	373,84
4	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_2(\text{кр}) + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	61370	44097	17290	-6435	-27492	435,94

Образование кристаллического кремнезема происходит в результате диссоциации пятиводного кристаллогидрата при температуре 435,94 К.

Указанный кристаллогидрат формируется в результате последовательной дегидратации водных силикатов натрия с ростом температуры. В результате кристаллизации кремнезема рН среды повышается, что активизирует растворение новых порций аморфного кремнезема с образованием девятиводного гидросиликата натрия. Все последующие превращения проходят по приведенной выше схеме до полного расходования аморфного кремнезема.

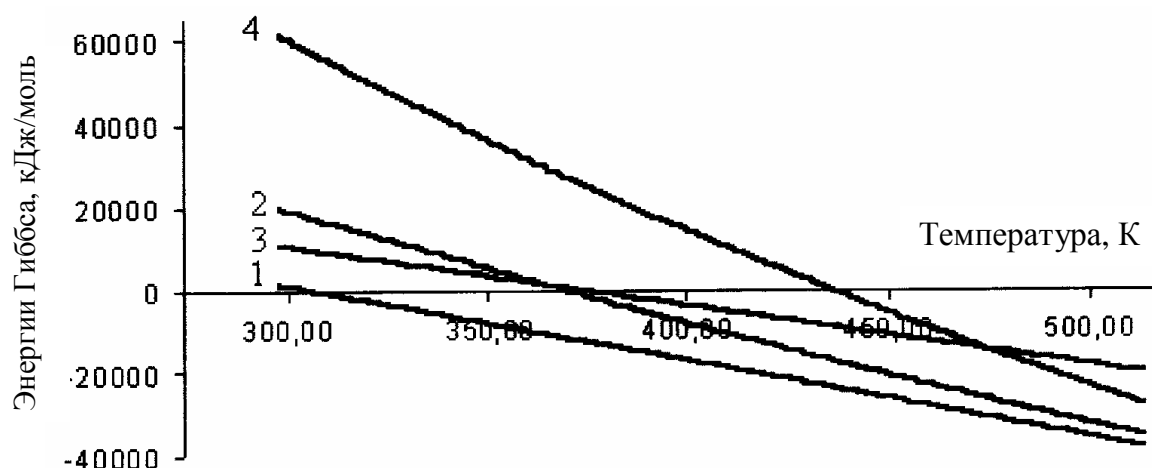


Рис. 2. Зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакций дегидратации и диссоциации:

- 1 – зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакций $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$,
- 2 – зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакций $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$,
- 3 – зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакций $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$,
- 4 – зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакций $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2^+ + \text{SiO}_2(\text{кр}) + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$.

Согласно термодинамическим расчетам (табл. 4, рис. 3) формирование девятиводного гидросиликата натрия возможно до температуры 540,65 К, что является основанием для установления оптимальных технологических параметров тепловой обработки исходной смеси.

Таблица 4

Изменение значения энергии Гиббса, ΔG_T , кДж/моль, для реакции образования девятиводного гидросиликата натрия

Номер реакции	Химическая реакция	Изменение энергии Гиббса, при различной температуре (К) ΔG_T , кДж/моль					Равновесная температура, К
		298	348	423	498	573	
1	$2\text{NaOH} + \text{SiO}_{2(\text{ам})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	- 272880	- 215445	- 130548	- 46918	35636	540,65

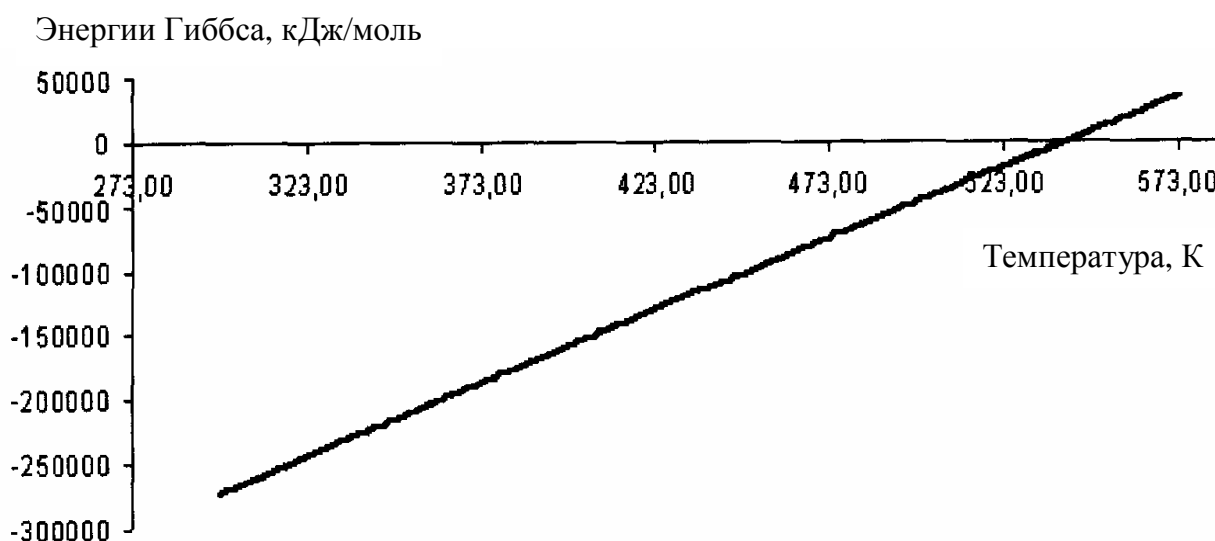


Рис. 3. Зависимость $\Delta G_T = f(T)$ реакции образования девятиводного гидросиликата натрия

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа установлено, что образующийся в результате диссоциации пятиводного гидросиликата натрия кристаллический кремнезем является, на наш взгляд, тем цементирующим веществом, которое и формирует прочную кристаллическую структуру синтезируемого материала.

Список литературы: 1. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Журавлева Л.Т. – М.: Мир, 1982. 4.1. – 416 с. 2. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С. Бе-