УДК 666.965

В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук, проф., ХГТУСА, г. Харьков;
Н.Ю. ЖУКОВА, аспирант, ХГТУСА, г. Харьков

АНАЛИЗ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СМЕСИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В залежності від застосування механічної активації вапняно-кремнеземистого в'яжучого при виробництві силікатної цегли проведено порівняльний термодинамічний аналіз теплоти утворення гідросилікатів кальцію. Показано, що механічна активація позитивно впливає на силікатну суміш, збільшуючи теплоту утворення гідросилікатів кальцію в середньому на 6800 кал/моль.

Depending on the application of mechanical activation of lime-siliceous binder in the manufacture of silica brick Thermodynamic analysis of the comparative heat of formation hydrosilicates of calcium. Shown that mechanical activation positively affects the silicate mixture, increasing the heat of formation of hydrosilicates of calcium an average of 6800 cal/mol.

Все более широкое применение как новый способ ускорения физико-химических процессов находит активация измельчением, используемая для ускорения технологических процессов или снижения энергетических затрат на обработку минерального сырья.

Процесс измельчения – это не просто уменьшение размеров частиц. Это сложный физико-химический процесс увеличения потенциальной энергии вещества и повышения его химической активности вследствие увеличения поверхностной энергии и энергии внутреннего строения [1].

Механическая обработка компонентов оказывает значительное влияние на характер и ход химических реакций, в результате во многих случаях продукты реакций значительно отличаются от тех же продуктов, полученных при традиционном ходе реакций. Причем, при механической обработке химические реакции наиболее интенсивно протекают непосредственно в период механической обработки с постепенным затуханием после ее снятия. Указанное обстоятельство определяет особый интерес к исследованию энергетического состояния минеральных веществ сразу после прекращения механического воздействия.

Активированные твердые вещества характеризуются термодинамической неустойчивостью вследствие нарушения стабильного расположения

структурных элементов (ионов, атомов, молекул и их элементарных группировок), слагающих твердое тело. По сравнению с идеальными монокристаллами активированное измельчением вещество характеризуется иными значениями стандартной свободной энергии образования $\Delta G_{обр}$, теплоты образования (энтальпии) $\Delta H_{обр}$ [1].

Физическая сущность процесса механической активации не имеет четкого определения и выражается совокупностью физико-химических изменений, связанных с накоплением поверхностной и внутренней энергии, т.е. вещество приобретает избыточную энергию.

Изменения, происходящие при этом с минеральными веществами, сопровождаются переходом в состояние, характеризующееся более высокой энтальпией.

Так, переход кварц – аморфный кремнезем сопровождается повышением энтальпии в 2,5 ккал/моль [2].

Накопленная при механической активации вещества энергия проявляется в повышении химической активности в последующих процессах переработки [3].

В.И. Бабушкиным, Г.М. Матвеевым, О.П. Мчедловым-Петросяном в системе $Ca(OH)_2 – SiO_2 – H_2O$ были рассмотрены реакции образования девяти гидросиликатов кальция: гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, океанита и гиролита из $Ca(OH)_2$, β-кварца и воды для соотношения $Ca(OH)_2$и SiO_2, равных 1 : 2, 2 : 3, 5 : 6, 1 : 1, 4 : 3, 3 : 2, 2 : 1.

С учетом того, что по данным Хинта [4] при механической активации 3 % кристаллической SiO_2 переходит в растворимое состояние для сравнительного анализа был произведен расчет теплоты образования при температуре 273, 298, 323, 423 и 473 К образования гидросиликатов в системе $CaO – SiO_2 – H_2O$, при близком к производственному соотношении, CaO и SiO_2, равного 5 : 95 в зависимости от применения активации. Исходные данные, использованные в расчетах, заимствованы из [3].

Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция без активации:

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5/2(2CaO \cdot SiO \cdot 1,17H_2O)+ 92,5SiO_2+2,575H_2O \quad (1)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5/3(3CaO \cdot 2SiO \cdot 3H_2O)+ 275/3SiO_2+0,5H_2O \quad (2)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5/4(4CaO \cdot 3SiO \cdot 1,5H_2O)+ 91,25SiO_2+3,625H_2O \quad (3)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5/6(6CaO \cdot 6SiO \cdot H_2O)+ 90SiO_2+28/6H_2O \quad (4)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5CaO \cdot 6SiO \cdot 3H_2O+89SiO_2+ 2,5H_2O \quad (5)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5CaO \cdot 6SiO \cdot 5,5H_2O+ 89SiO_2 \quad (6)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 5CaO \cdot 6SiO \cdot 10,5H_2O+89SiO_2 \quad (7)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = CaO \cdot 2SiO \cdot 2H_2O+93SiO_2+3,5H_2O+4CaO \quad (8)$$

$$5CaO+95SiO_2+5,5H_2O = 2CaO \cdot 3SiO \cdot 2,5H_2O+92SiO_2+3H_2O+3CaO \quad (9)$$

Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция с активацией:

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5/2(2CaO \cdot SiO_2(\text{стекло}) \cdot 1,17H_2O)+ 92,5SiO_2(\beta\text{-кварц})+2,575H_2O \quad (10)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5/3(3CaO \cdot 2SiO_2(\text{стекло}) \cdot 3H_2O)+275/3SiO_2(\beta\text{-кварц})+0,5H_2O \quad (11)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5/4(4CaO \cdot 3SiO_2(\text{стекло}) \cdot 1,5H_2O) +91,25SiO_2(\beta\text{-кварц})+3,625H_2O \quad (12)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5/6(6CaO \cdot 6SiO_2(\text{стекло}) \cdot H_2O)+90SiO_2(\beta\text{-кварц})+28/6H_2O \quad (13)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5CaO \cdot 6SiO_2(\text{стекло}) \cdot 3H_2O+89SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 2,5H_2O \quad (14)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц}) +3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=5CaO \cdot 6SiO_2(\text{стекло}) \cdot 5,5H_2O+ 89SiO_2(\beta\text{-кварц}) \quad (15)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц}) +3SiO(\text{стекло})_2+5,5H_2O =$$
$$= 5CaO \cdot 6SiO_2(\text{стекло}) \cdot 10,5H_2O+89SiO_2(\beta\text{-кварц}) \quad (16)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+ 3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O =$$
$$=CaO \cdot 2SiO_2(\text{стекло}) \cdot 2H_2O+93SiO_2(\beta\text{-кварц})+3,5H_2O+4CaO \quad (17)$$

$$5CaO+92SiO_2(\beta\text{-кварц})+3SiO_2(\text{стекло})+5,5H_2O=$$
$$=2CaO \cdot 3SiO(\text{стекло}) \cdot 2,5H_2O+92SiO_2+3H_2O+3CaO \quad (18)$$

На основании полученных данных построены зависимости теплоты образования от температуры без активации (рис. 1) и с активацией (рис. 2).

Согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии термодинамической системы всегда сопоставляется с физическими величинами: количеством работы, количеством термического воздействия, количеством химического или электрического воздействия. В зависимости от свойств и конкретных условий систему можно заставить либо передавать часть своей внутренней энергии, либо воспринимать воздействия от окружающей среды [5].

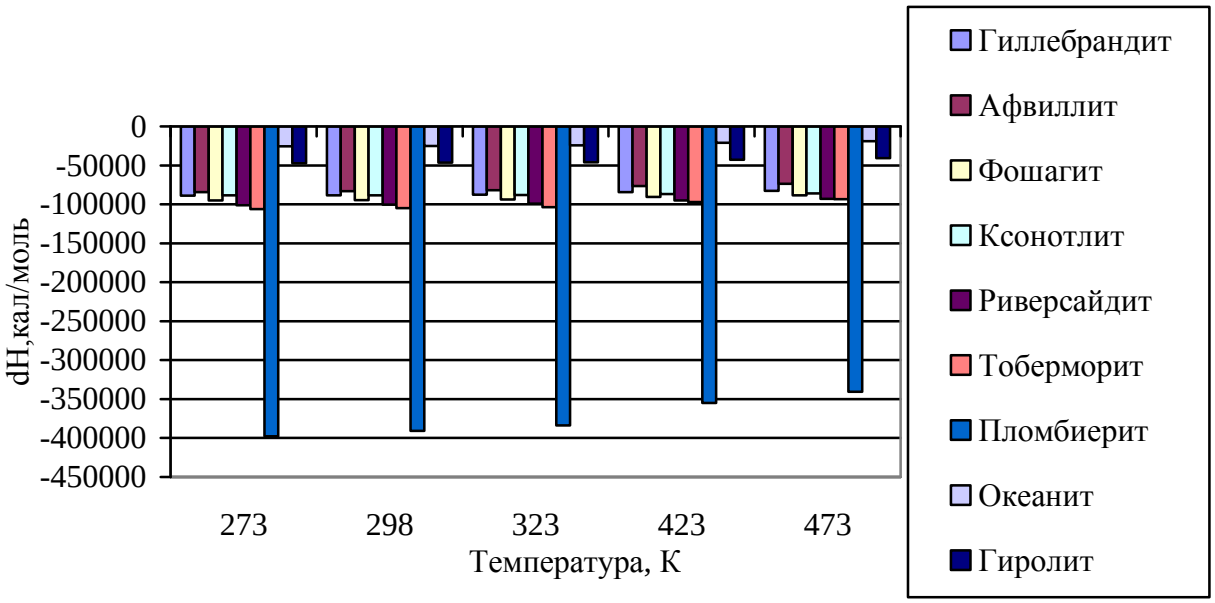

Рис. 1. Зависимость теплоты образования гидросиликатов кальция без активации

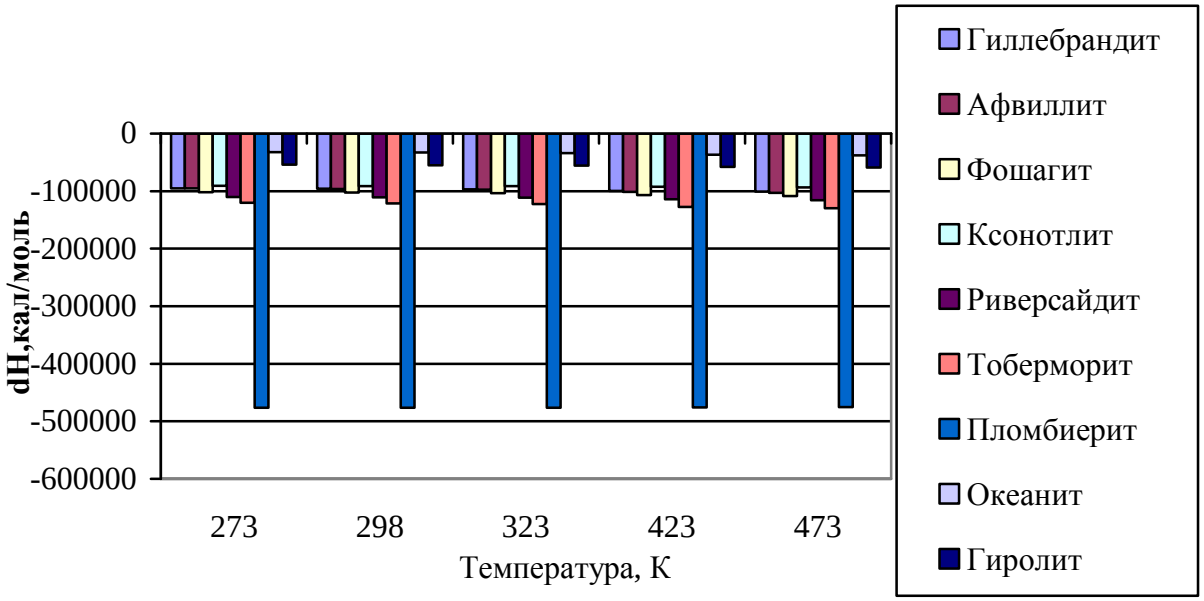

Рис. 2. Зависимость теплоты образования гидросиликатов кальция при активации

При механической активации отмечается увеличение теплоты образования для гиллебрандита при температуре 273 К Δ = -6815,93 кал/моль, 298 К Δ = -6812 кал/моль, 323 К Δ = -6810,31кал/моль, 423 К Δ = -6787,83 кал/моль, 473 К Δ = -6751,84 кал/моль; для афвиллита при температуре 273 К Δ = -6813,95 кал/моль, 298 К Δ = -6810 кал/моль, 323 К Δ = -6808,31 кал/моль, 423 К Δ = -6785,83 кал/моль, 473 К Δ = -6749,54 кал/моль; для фошагита при температуре 273 К Δ = -6815,9 кал/моль, 298 К Δ = -6812,02 кал/моль, 323 К Δ = -6810,32 кал/моль, 423 К Δ = -6787,9 кал/моль, 473 К Δ = -6751,8 кал/моль; для ксонотлита при температуре 273 К Δ = -6813,93 кал/моль, 298 К Δ = -6810 кал/моль, 323 К Δ = -6808,3 кал/моль, 423 К Δ = -6785,84 кал/моль, 473 К Δ = -6749,86 кал/моль; для риверсайдита при температуре 273 К Δ = - 6813,9 кал/моль, 298 К Δ = -6810,3 кал/моль, 323 К Δ = -6808,3 кал/моль, 423 К Δ = -6785,9 кал/моль, 473 К Δ = -6749,8 кал/моль; для тоберморита при температуре 273 К Δ = -6814 кал/моль, 298 К Δ = -6810 кал/моль, 323 К Δ = 6808,3 кал/моль, 423 К Δ = -6785,8 кал/моль, 473 К Δ = -6749,9 кал/моль; для пломбиерита при температуре 273 К Δ = -6813,9 кал/моль, 298 К Δ = -6810 кал/моль, 323 К Δ = -6808,3 кал/моль, 423 К Δ = -6785,8 кал/моль, 473 К Δ = -6749,8 кал/моль; для океанита при температуре 273 К Δ = -6813,93 кал/моль, 298 К Δ = -6810 кал/моль, 323 К Δ = -6808,3 кал/моль, 423 К Δ = -6785,83 кал/моль, 473 К Δ = -6749,86 кал/моль; для гиролита при температуре 273 К Δ = -6815,87 кал/моль, 298 К Δ = -6812 кал/моль, 323 К Δ = -6810,3 кал/моль, 423 К Δ = -6787,83 кал/моль, 473 К Δ = -6751,86 кал/моль.

Таким образом, полученные данные подтверждают возможность увеличение теплоты образования (в среднем Δ = -6800 кал/моль) путем воздействия механической активации.

Список литературы: **1**. *Биленко Л.Ф.* Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / *Л.Ф. Биленко*. – С.-Пб.: ММИ, 2003. – С. 350 – 362. **2**. *Хинт Й.А.* Основы производства силикальцитных изделий / *Й.А. Хинт.* – Л.: Стройиздат. – 1962. – 599 с. **3**. *Хомченко Ю.В.* Механоактивация известково – кремнеземистого вяжущего для материалов автоклавного твердения / *Ю.В. Хомченко, В.Д. Барбанягр* // Сб. тр. «Строительное материаловедение – теория и практика», М.: СИП РИА. – 2006. – С. 153 – 154. **4**. *Хинт Й.А.* Силикальцит / *Хинт Й.А.* // Бюллетень научно-технической информации. – Таллин: Эстонское государственное издательство, 1960. – № 6. – 63 с. **5.** *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян*. – М.: Стройиздат, 1965. – 350 с.

Поступила в редколлегию 15.07.10