

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СИЛИКАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОБЕТОНОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Кафтаева М.В.<sup>1</sup>, Рахимбаев И.Ш.<sup>1</sup>, Шарапов О.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46) e-mail: [kaftaeva61@yandex.ru](mailto:kaftaeva61@yandex.ru)

Предложен термодинамический метод расчета сравнительной гидратационной активности кремнекислоты и ряда силикатов – кислотных компонентов газобетонов автоклавного твердения. Показано, что использование абсолютной величины свободной энергии реакции взаимодействия различных силикатов с ионами гидроксила и кальция не позволяет однозначно ранжировать их по активности, т.к. свободная энергия реакции зависит от количества участвующих в ней атомных единиц. Предложено расчетную активность ионов кремнекислоты и pH среды использовать для сравнительной оценки интенсивности взаимодействия минералов с гидроксильными группами. Рассчитаны величины активности кремнекислоты и pH среды при реакции гидроксильных групп с кварцем, минералов полевых шпатов и волластонита. Произведено ранжирование активности их взаимодействия с известью в порядке убывания этого показателя: волластонит стекловидный > кварц > альбит > микроклин > ортоклаз > β-волластонит.

Ключевые слова: автоклавные газосиликаты, гидратационная активность, полевые шпаты, гранулированные шлаки, волластонит, кварц, альбит, микроклин, ортоклаз.

## THERMODYNAMIC CALCULATION OF COMPARATIVE HYDRATION ACTIVITY OF SILICATE COMPONENTS OF GAS CONCRETES OF STEAM-CURED HARDENING

Kaftaeva M.V.<sup>1</sup>, Rahimbaev I.S.<sup>1</sup>, Sharapov O.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostiukova, 46) e-mail: [kaftaeva61@yandex.ru](mailto:kaftaeva61@yandex.ru)

Thermodynamic calculation method of comparative hydration activity of sodium and silicates – acid components of gas concretes of steam-cured hardening is offered. It is shown, that using of absolute value of free energy of interaction reaction of different silicates with ions of hydroxyl and calcium don't allow to rank them identically on activity, because free energy depends on quantity of participating atomic unit in it. It is also suggested to use calculation activity of sodium ions and pH environment for comparative estimation of interaction intensity of minerals with hydroxyl groups. The value of sodium activity and pH environment at reaction of hydroxide groups with quartz, minerals of field spars and Wollaston is calculated. Activity ranking of their interaction with lime in the order of this rate decrease: glassy Wollaston > quartz > albite > microcline > orthoclase > β-Wollaston.

Keywords: steam-cured gas concretes, hydration activity, field spars, grained slags, wollaston, quartz, albite, microcline, orthoclase.

Для производства силикатных изделий автоклавного твердения, в том числе ячеистых, наряду с известью, обычно используют кварцевый песок [3, 4]. В Российской Федерации есть опыт применения взамен последнего полевошпатовых песков, хотя и отмечается, что они менее активно реагируют с известью, чем кварц.

Полевые шпаты, как известно, состоят из 3-х минералов: альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , микроклина  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и ортоклаза  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в различных количественных соотношениях, поэтому представляет интерес ранжирование этих минералов по гидратационной активности. Этот вопрос был исследован ранее путем определения растворимости кварца, альбита и

микроклина в щелочной среде с  $pH = 12,8$ . При этом был сделан вывод, что кварц значительно активнее полевых шпатов, далее следует альбит и микроклин с небольшой разницей [1]. Ортоклаз в указанной работе не был исследован.

Представляет также интерес исследование активности  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и стекла волластонитового состава как важнейших компонентов доменных, электротермофосфорных шлаков и некоторых зол.

Авторы исследовали этот вопрос с применением химической термодинамики.

Ее применение для ранжирования активности различных соединений требует отдельного рассмотрения. Нередко предпочтительность образования тех или иных соединений оценивают по величине свободной энергии  $\Delta G_p$  реакции. Этот способ может быть использован лишь применительно к однотипным реакциям и их продуктам. Если же сравниваемые соединения содержат различное число атомов, то при прочих равных условиях, чем больше сумма  $a + b$  в соединениях  $A_aB_b$ , тем больше  $\Delta G_p$  [7].

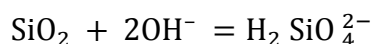
В связи с этим для реакций в водной среде авторы для оценки сравнительной гидратационной активности соединений (в данном случае  $\text{SiO}_2$  и силикатов) предлагают использовать величину активности ионов кремнекислоты в растворе.

Рассмотрим начальную стадию гидратации кремнеземных компонентов в автоклаве, в щелочной среде гидроксида кальция, исходя из общепринятого представления, что на самой начальной стадии реакции происходит присоединение гидроксильных групп к диоксиду кремния и силикатам, содержащим полимерные кремнекислородные анионы. При этом образуются мономерные или слабо полимеризованные (ди- и тримерные) анионы, которые легко реагируют с гидроксидом кальция в растворе, образуя гидросиликаты кальция.

Так как образование ди- и тримеров ортокремневой кислоты не сопровождается значительными термодинамическими эффектами, кроме того, для них нет надежных справочных данных по  $\Delta G_{473}^0$ , ограничимся рассмотрением стадии образования мономера  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ .

Исходные данные берем из [2, 5, 6]. Ниже излагаются результаты расчетов.

1. Смесь кварца с гидроксидом кальция.



Принимаем по [5], в ккал/моль :

$$\Delta G_{473}^0 \text{SiO}_2 = 197,0; \Delta G_{473}^0 \text{OH}^- = 25,6; \Delta G_{473}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = 250,0.$$

Тогда  $\Delta G_p = -1,8$  ккал/моль;  $\lg K_p = 0,83$ ;

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[2\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2} = \frac{1}{4[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]};$$
$$\lg K_p = -0,6 - \lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}].$$

Отсюда получим:  $\lg [H_2 SiO_4^{2-}] = -1,43$ ,

$$[H_2 SiO_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 2229 \text{ мг/л } SiO_2.$$

По данным [1], при 175 °С концентрация  $SiO_2$  в системе кварц –  $Ca(OH)_2$  составляет 2250 мг/л.

С учетом того, что в нашем расчете температура среды выше на 25 °С, а полученный результат – это активность (не концентрация) кремнекислоты, результат расчета можно считать удовлетворительным, так как при столь малых концентрациях ионов коэффициенты их активностей не намного ниже 1.

Рассчитаем pH среды.

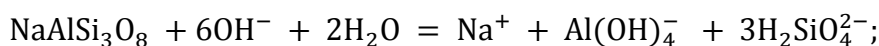
$$[OH^-] = 2[H_2 SiO_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$pOH = -1,13; pH = 14 - 1,13 = 12,87.$$

2. Рассчитаем активность ионов кальция для основных минералов полевых шпатов.

Для альбита  $NaAlSi_3O_8$  принимаем [5]:  $\Delta G_{473}^0 = 862,0$  ккал/моль;

$$Al(OH)_4^- = 301,0 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta G_p = 2,3 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = -1,06.$$

$$K_p = \frac{[Na^+][Al(OH)_4^-][H_2 SiO_4^{2-}]}{[OH^-]^6} = \frac{[\frac{1}{3}H_2SiO_4^{2-}][\frac{1}{3}H_2SiO_4^{2-}][H_2 SiO_4^{2-}]}{[2H_2SiO_4^{2-}]^6} =$$
$$= \frac{1}{9 \cdot 64[H_2SiO_4^{2-}]^6}.$$

$$\lg K_p = -2,76 - \lg [H_2 SiO_4^{2-}]; [H_2 SiO_4^{2-}] = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 1200 \text{ мг/л } SiO_2.$$

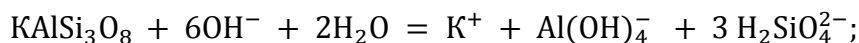
$$[Al(OH)_4^-] = \frac{1}{3} \cdot [H_2 SiO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{3} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 660 \text{ мг/л } Al_2O_3.$$

$$[Na^+] = \frac{1}{3} [H_2 SiO_4^{2-}] = \frac{1}{3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 6,7 \text{ ммоль/л} = 154 \text{ г/л};$$

$$[OH^-] = 2[H_2 SiO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$pH = 14 - 1,13 = 12,6.$$

3. Для микроклина  $KAlSi_3O_8$  принимаем  $\Delta G_{473}^0 = 867$  ккал/моль.



$$\Delta G_p = 867 + 6 \cdot 25,6 + 2 \cdot 50,2 - 67,6 - 301 - 3 \cdot 250 = 2,4 \text{ ккал/моль};$$

$$K_p = \frac{[K^+][Al(OH)_4^-][H_2SiO_4^{2-}]}{[OH^-]^6} = \frac{[1/3 H_2SiO_4^{2-}][1/3 H_2SiO_4^{2-}][H_2SiO_4^{2-}]}{[2H_2SiO_4^{2-}]^6} =$$
$$= \frac{1}{9 \cdot 64[H_2SiO_4^{2-}]^6}.$$

$$\lg K_p = -1,11;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 1343 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{1}{3} \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{3} = 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 747 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

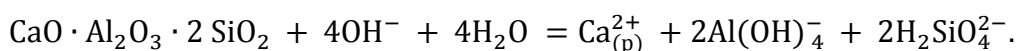
$$[\text{K}^+] = \frac{1}{3} [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = \frac{1}{3} \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 74 \text{ ммоль/л} = 296 \text{ мг/л калия};$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 14 - 1,13 = 12,65.$$

4. Для анортита – кальциевого полевого шпата –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  принимаем  $\Delta G_{473}^0 = 939$  ккал/моль.

Схема реакции для начальной стадии гидратации этого минерала имеет вид:



Изменение свободной энергии при этой реакции:

$$\Delta G_p = 939 + 4 \cdot 25,4 + 4 \cdot 50,2 - 132,7 - 2 \cdot 300 - 2 \cdot 250 = 7,5 \text{ ккал/моль};$$

$$K_p = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2}{[\text{OH}^-]^4} = \frac{0,5 \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^5}{[16\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^4};$$

$$\lg K_p = -1,5 + \lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -3,46;$$

$$\lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -1,96; [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 660 \text{ мг/л SiO}_2;$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 11 \cdot 100 = 1100 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

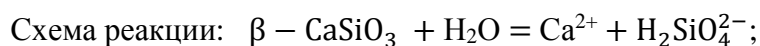
$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 14 - 1,66 = 12,36 \approx 12,4.$$

Приведенные выше расчеты дают величины активности ионов кремневых кислот и алюминия, тогда как литературные данные, например [1], выражают растворимость этих ионов, определенную методами аналитической химии, поэтому расчетные данные по  $\beta$ -кварцу, альбиту и микроклину несколько отличаются от справочных. По кремнекислоте и ионам щелочей результаты термодинамических расчетов довольно близки к данным [1], а по оксиду алюминия последние в 2,5 раза выше рассчитанных нами. Причина этого неясна. Не исключено, что это результат несовершенства методов определения Al, разработанных более 40 лет тому назад.

В заключение рассмотрим щелочную активацию волластонита – важнейшего компонента доменных гранулированных и электротермофосфорных шлаков. Особенно велико содержание волластонита в виде стекла и кристаллической фазы в шлаках металлургических заводов, расположенных в европейской части России.

$$\text{Для } \beta - \text{CaSiO}_3: \Delta G_{473}^0 = 447,2 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta G_p = 347,2 + 50,2 - 132,7 - 250 = 14,7 \text{ ккал/моль};$$

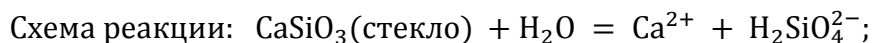
$$\lg K_p = -6,79; K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2;$$

$$2 \lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -6,79; \lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -3,4;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,03 \cdot 10^{-4} = 0,4 \text{ ммоль/л} = 24 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 0,4 \text{ ммоль/л} = 0,4 \cdot 56 = 22,4 \text{ мг/л CaO}.$$

Для  $\text{CaSiO}_3$  (стекло):  $\Delta G_{473}^0 = 437,1$  ккал/моль;



$$\Delta G_p = 437,1 + 50,2 - 132,7 - 250 = 4,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg K_p = -2,2; K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2;$$

$$2 \lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -2,2; \lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -1,1;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 7,94 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 4764 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 7,94 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 7,94 \cdot 10^{-2} \cdot 56 = 4446 \text{ мг/л CaO}.$$

Так как в данном случае при гидратации волластонита гидроксильные группы практически не участвуют в химической реакции, pH среды близок к 12,5–12,8, характерному для насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Результаты расчетов показывают, что кристаллический волластонит очень слабо реагирует с водой даже при 200 °С. Наши эксперименты показали, что при 250 °С водная суспензия тонкомолотого волластонита с  $S_{\text{уд.}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$  при  $V/T = 0,4$  не схватывается и не твердеет.

В то же время стеклообразный волластонит при 175 – 200 °С обладает высокой гидратационной активностью. Гранулированные шлаки волластонитового состава используются в качестве самостоятельных вяжущих при температуре выше 150–160 °С, а со щелочным активатором – при 25–90 °С.

Особенность шлаков волластонитового состава как сырья для производства силикатных материалов автоклавного твердения состоит в том, что при их запарке в щелочной среде в принципе возможен прямой синтез тоберморита и ксонотлита, а не двухступенчатый, с промежуточным образованием двухосновного гидросиликата кальция  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ , как это происходит в системе кварц –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в автоклаве.

Не исключено, что при этом может образоваться более совершенная структура твердения гидросиликатной связки силикатных изделий автоклавного твердения.

Изложенное дает основание проранжировать силикатные компоненты в порядке уменьшения их способности активироваться в щелочной среде при температуре 190–200 °С: волластонит стеклообразный > кварц > микроклин > альбит > анортит >  $\beta$  – волластонит.

### Список литературы

1. Аваков В.А. Исследование сравнительной растворимости кремнезема и некоторых алюмосиликатов/ В.А. Аваков, Б.Н. Виноградов // Известия ВУЗов. Сер. «Химическая технология». – 1974. - №6.– С. 31–33.
2. Булах А.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов / А.Г. Булах, К.Г. Булах. – Л.: Недра, 1978. – 166 с.
3. ГОСТ 31360–2007 Изделия стеновые неармированные из ячеистого бетона автоклавного твердения. Технические условия [Текст]. – Введ. 2009–01–01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2009. – 12 с.
4. Кафтаева М.В., Никитин П.Н. К вопросу о выборе песков для автоклавных ячеистых бетонов в Республике Башкортостан. Технологии бетонов. - № 1-2. – 2012. – С.12–14.
5. Маракушев Л.А. Термодинамика метаморфической гидратации / Л.А. Маракушев. – М.: Наука, 1968. – 200 с.
6. Наумов Г.В. Справочник термодинамических величин / Г.В. Наумов, В.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 238 с.
7. Рахимбаев Ш.М. О зависимости энтропии образования оксидов и гидроксидов металлов от состава / Ш.М. Рахимбаев, И.Ш. Рахимбаев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2010. - № 3. – С. 59–61.

**Рецензенты:**

- Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по науке, зав. кафедрой Технологии стекла и керамики ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.
- Борисов И.Н., д.т.н., профессор, зав. кафедрой Технологии цемента и композиционных материалов ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.