

УДК 666.9.015.263:553.55

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

¹Шумкина А.А., ¹Карев М.Н.

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия (440028, г. Пенза, ул. Титова, 28), e-mail: super.shumkina@mail.ru, kpyotr10@pguas.ru

Изучена реакционная активность доломитизированных карбонатных пород в щелочных средах на основании термодинамического и качественного химического анализов. Установлена термодинамическая и кинетическая возможность протекания процессов взаимодействия доломитов и доломитизированных известняков со щелочами. Для подтверждения термодинамически обусловленной реакционно-химической активности в щелочных средах карбоната магния, являющегося основным компонентом доломитов и доломитизированных известняков, выполнен качественный химический анализ, результатом которого являлось определение наличия основных продуктов в результате химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами при условии, что основными конечными продуктами являются гидроксид магния и карбонат соответствующего щелочного металла. Таким образом, выявлена возможность образования самостоятельной твердеющей структуры в системе «доломит – щелочь». Проведенные исследования предопределили возможность создания композитов на основе доломитошлакового вяжущего, которые могут использоваться в качестве стеновых материалов, отделочных плиток, декоративных камней.

Ключевые слова: карбонатные породы, щелочь, реакционная активность, твердеющая структура.

INVESTIGATION OF REACTIVITY OF DOLOMITIC CARBONATE ROCKS IN ALKALINE MEDIA

¹ Shumkina A.A., ¹Karev M.N.

¹Penza state university of architecture and building, Penza, Russia (440028, Penza, Titov str., 28), e-mail: super.shumkina@mail.ru, kpyotr10@pguas.ru

Reactivity of dolomitize carbonate rocks in alkaline condition was investigated with using thermodynamic and qualitative chemical analysis. Thermodynamic and kinetic ability of interaction processes of dolomite and dolomitize limestone with alkali. Magnesium carbonate is the main component of dolomite and dolomitize limestone. To confirm thermodynamically caused reactivity of magnesium carbonate in alkaline condition the qualitative chemical analysis was carried out. The analysis has revealed the presence of magnesium hydroxide and alkali metal carbonate which are mane products of chemical interaction of carbonate rocks with alkali. Qualitative chemical analysis confirmed the presence of basic products of chemical interaction. So it was found that the self-curing structure can formed in the system “dolomite-alkali”. The carried out researches determined the ability to create composites based dolomite-slag astringent that can be used as wall materials, decorative tiles, and decorative stones.

Key words: carbonate rocks, alkali, reactivity, self-curing structure.

Введение

Плохая экологическая обстановка наряду с большим объемом техногенных отходов и технологий обогащения рудных и нерудных пород поставила в ряд первостепенных и актуальных задач применение экологически чистых малоэнергоёмких технологий с использованием техногенных отходов, в частности отходов камнедробления. Около 45% всех эксплуатируемых месторождений промышленности нерудных строительных материалов приходится на долю карбонатных пород.

В настоящее время особый интерес вызывают комбинированные вяжущие, составляющими которых могут быть самостоятельно твердеющие природные минералы, считавшиеся ранее в большинстве случаев инертными. К таким минералам можно отнести доломиты и

доломитизированные известняки, используемые ранее исключительно в качестве наполнителей и заполнителей в композиционных материалах на основе цементных и полимерных вяжущих. Высокая химическая активность природных доломитов, в отличие от кальциевых известняков, при формировании прочности в композиции со шлаками в щелочной среде предопределяет протекание реакции бруситизации, роль которой при твердении вяжущих совершенно не изучена.

Исследователи не принимают во внимание возможность участия карбонатов кальция и магния, являющихся основной частью карбонатных пород, в процессах структурообразования, обусловленных реакцией со щелочами, ссылаясь на отсутствие реакционной активности CaCO_3 и MgCO_3 со щелочами и карбонатами щелочных металлов. В технологии получения карбонатношлаковых изделий [3] не имеет места химическое взаимодействие между продуктами гидратации шлака и карбонатами кальция и магния, идущее вглубь карбонатных частиц. Кроме того, не рассматривается возможность реакционно-химического взаимодействия карбонатной породы со щелочами, выступающими в качестве активизаторов твердения карбонатношлакового вяжущего.

Целью данного исследования является установление реакционной активности доломитизированных карбонатных пород в щелочных средах на основании термодинамического и качественного химического анализов и выявление возможности образования самостоятельной твердеющей структуры в системе «доломит – щелочь».

1. Реакционная активность карбонатных пород в системе «доломит - щелочь»

1.1. Термодинамический и кинетический анализ возможности протекания процессов взаимодействия доломитов и доломитизированных известняков со щелочами.

Критерием направления самопроизвольного необратимого протекания той или иной реакции является изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) [4]. Энергия Гиббса не изменяется в обратимых процессах и убывает в необратимых. Иными словами, энергия Гиббса любой системы при $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$ стремится уменьшиться в самопроизвольных процессах и достигает минимума, когда система приходит в равновесие.

Изменение энергии Гиббса в системе при протекании химической реакции в стандартных условиях находят по формуле

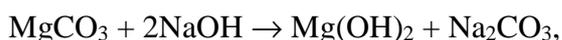
$$\Delta G_{xp}^{\circ} = \Delta H_{xp}^{\circ} - T\Delta S_{xp}^{\circ}, \quad (1)$$

где $\Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}$ - изменение энтальпии и энтропии, соответственно. В стандартных условиях их находят по формулам:

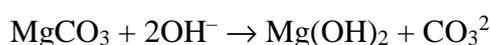
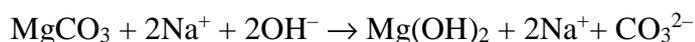
$$\Delta H_{xp}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{прод}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{исх}}^{\circ}, \quad (2)$$

$$\Delta S^{\circ}_{xp} = \Sigma S^{\circ}_{прод} - \Sigma S^{\circ}_{исх} . \quad (3)$$

Для оценки термодинамической и кинетической возможности протекания процессов взаимодействия доломитов и доломитизированных известняков со щелочными активизаторами NaOH, KOH рассчитаны значения энергии Гиббса ΔG°_{xp} и констант химического равновесия $K_{равн}$ для возможных химических реакций. Здесь целесообразно привести расчет константы равновесия на примере реакции взаимодействия $MgCO_3$ с гидроксидом натрия, происходящей в растворе:



а в ионном виде



Из сокращенного ионного уравнения следует

$$K'_{равн} = \frac{[Mg(OH)_2] \cdot [CO_3^{2-}]}{[MgCO_3] \cdot [OH^-]^2}.$$

Концентрация труднорастворимых веществ в растворе остается постоянной, откуда следует:

$$K_{равн} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-]^2}.$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов Mg^{2+} , получим

$$K_{равн} = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2} = \frac{PP_{MgCO_3}}{PP_{Mg(OH)_2}} \quad (4)$$

При использовании значений стандартных величин ΔH°_{298} , S°_{298} , ПР исходных веществ (табл. 1), по уравнениям (1-3) были получены данные для энергии Гиббса, а по уравнению (4) и аналогичным ему уравнениям для других систем были рассчитаны константы равновесия реакций, протекающих в растворе (табл. 2).

Таблица 1

Значения стандартных величин ΔH°_{298} , S°_{298} , ПР исходных веществ [7]

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль	ПР
CaCO ₃	-1206,83	91,71	$9,8 \cdot 10^{-9}$
MgCO ₃	-1095,85	65,10	$4,0 \cdot 10^{-5}$
NaOH	-426,35	64,43	—
KOH	-424,72	79,28	—

Ca(OH) ₂	-985,12	83,39	5,5·10 ⁻⁶
Na ₂ CO ₃	-1130,80	138,80	–
Mg(OH) ₂	-924,66	63,18	6,0·10 ⁻¹⁰
K ₂ CO ₃	-1150,18	155,52	–

Таблица 2

Значения величин ΔH_{298}° , S_{298}° , ΔG_{xp}° и $K_{равн}$

№	Схема химического процесса	ΔH_{xp}° , кДж/моль	ΔS_{xp}° , Дж/моль	ΔG_{xp}° , кДж/моль	$K_{равн}$
1	а) CaCO ₃ + 2NaOH → → Ca(OH) ₂ + Na ₂ CO ₃	-56,74	1,62	-57,22	8,7·10 ⁻⁴
	б) MgCO ₃ + 2NaOH → → Mg(OH) ₂ + Na ₂ CO ₃	-106,91	8,02	-109,30	6,7·10 ⁴
2	а) CaCO ₃ + 2KOH → → Ca(OH) ₂ + K ₂ CO ₃	-79,03	-11,36	-75,65	8,7·10 ⁻⁴
	б) MgCO ₃ + 2KOH → → Mg(OH) ₂ + K ₂ CO ₃	-129,55	-4,87	-128,1	6,7·10 ⁴

Следует отметить, что данные по константам равновесия, рассчитанным по уравнению (4) и по зависимости $\Delta G = -RT \lg K_{равн}$, несколько отличаются друг от друга. Это связано с тем, что при расчете ΔG_{xp} не учитывается то, что реакция протекает в водной среде.

Термодинамические расчеты, выполненные для доломитощелочных систем (реакции 1 (а, б), 2 (а, б)), свидетельствуют, что энергия Гиббса ΔG_{xp}° в стандартных условиях меньше нуля, поэтому химические процессы по данным схемам реакций термодинамически возможны. Однако расчет констант равновесия $K_{равн}$ свидетельствует о том, что для системы «CaCO₃ – Na(K)OH» (реакции 1а и 2а) процесс равновесия сдвинут влево ($K_{равн} \ll 1$), т.е. прямая реакция (реакция, идущая в сторону продуктов реакции) практически не протекает [5]. Для системы «MgCO₃ – Na(K)OH» (реакции 1б, 2б) $K_{равн} \gg 1$, т.е. равновесие сдвинуто вправо, данные реакции в растворе должны протекать с большим выходом. Хотя термодинамически в данных доломитощелочных системах возможны все пять химических процессов, при введении в сферу реакции воды наиболее вероятным является процессы образования Mg(OH)₂ по схемам 1б, 2б.

1.2. Качественный химический анализ основных продуктов химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами.

Для подтверждения термодинамически обусловленной реакционно-химической активности в щелочных средах $MgCO_3$, являющегося основным компонентом доломитов и доломитизированных известняков, был выполнен качественный химический анализ, целью которого являлось определение наличия основных продуктов в результате химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами при условии, что основными конечными продуктами являются гидроксид магния $Mg(OH)_2$ и карбонат соответствующего щелочного металла.

В качестве карбонатной составляющей композиционных материалов использовались карбонатные породы различной степени доломитизации. В качестве активизатора твердения (щелочного компонента) использовался гидроксид натрия $NaOH$ и гидроксид калия KOH квалификации ЧДА.

Определение нерастворимого $Mg(OH)_2$ основано на свойстве гидроксида магния адсорбировать некоторые красители. 1-2 капли растворенной в воде доломитощелочной смеси помещали на предметное стекло и добавляли 1-2 капли раствора реактива. В щелочной среде с магнием (I) $Mg(OH)_2$ образует сине-фиолетовую окраску. Определение $(Na,K)_2CO_3$ основано на разложении карбонатов концентрированными растворами кислот с выделением углекислого газа. Навеску доломитощелочной смеси растворяли в дистиллированной воде и отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат, содержащий ионы CO_3^{2-} , обрабатывали концентрированным раствором соляной кислоты. Углекислый газ обнаруживали известковой водой (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$) по выпадению осадка карбоната кальция. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Качественное содержание основных продуктов реакции бруситизации

Вид карбонатной породы	Вид щелочного активизатора	$Mg(OH)_2$	$(Na,K)_2CO_3$
Магнезит	$NaOH$	+	+
	KOH	+	+
Доломит	$NaOH$	+	+
	KOH	+	+
Доломитизированный известняк	$NaOH$	+	+
	KOH	+	+
Кальцит	$NaOH$	-	-
	KOH	-	-

Продукты реакционно-химического процесса обнаружены при взаимодействии со щелочами магнезита, доломита и доломитизированного известняка. При взаимодействии же кальциевой карбонатной породы со щелочами данных продуктов реакции обнаружено не было. Таким образом, результаты проведенного качественного химического анализа подтверждают реакционно-химическую активность карбонатных пород, содержащих $MgCO_3$, со щелочами.

В доломитощелочной системе химическое взаимодействие протекает на поверхности раздела сосуществующих фаз. Различают два типа превращений твердых веществ [1; 6]: 1) протекающие без изменения химического состава фаз; 2) сопровождающиеся появлением фаз с измененным химическим составом. Экспериментальным путем доказано, что химическое взаимодействие в доломитощелочной системе связано с возникновением фаз измененного состава, вследствие чего превращения в этой системе могут быть отнесены к превращениям второго типа.

В процессе физико-химического изменения доломитощелочной смеси можно выделить пять основных стадий [2]:

- 1) адсорбция щелочного реагента на твердой поверхности карбонатной породы;
- 2) химическое взаимодействие реагента с карбонатной породой с образованием твердого $Mg(OH)_2$ и ионно-растворенного карбоната щелочного металла Me_2CO_3 ;
- 3) десорбция продуктов реакции с твердой поверхности;
- 4) обратная диффузия продуктов реакции и их выход в жидкую фазу;
- 5) диффузия новых порций щелочного реагента к твердой поверхности карбонатной породы.

В общем виде карбонатная порода реагирует со щелочью, образуя твердый гидроксид магния $Mg(OH)_2$ и ионно-растворенный карбонат соответствующего щелочного металла.

Схема реакционно-химического взаимодействия карбонатной породы со щелочью представлена на рис. 1.

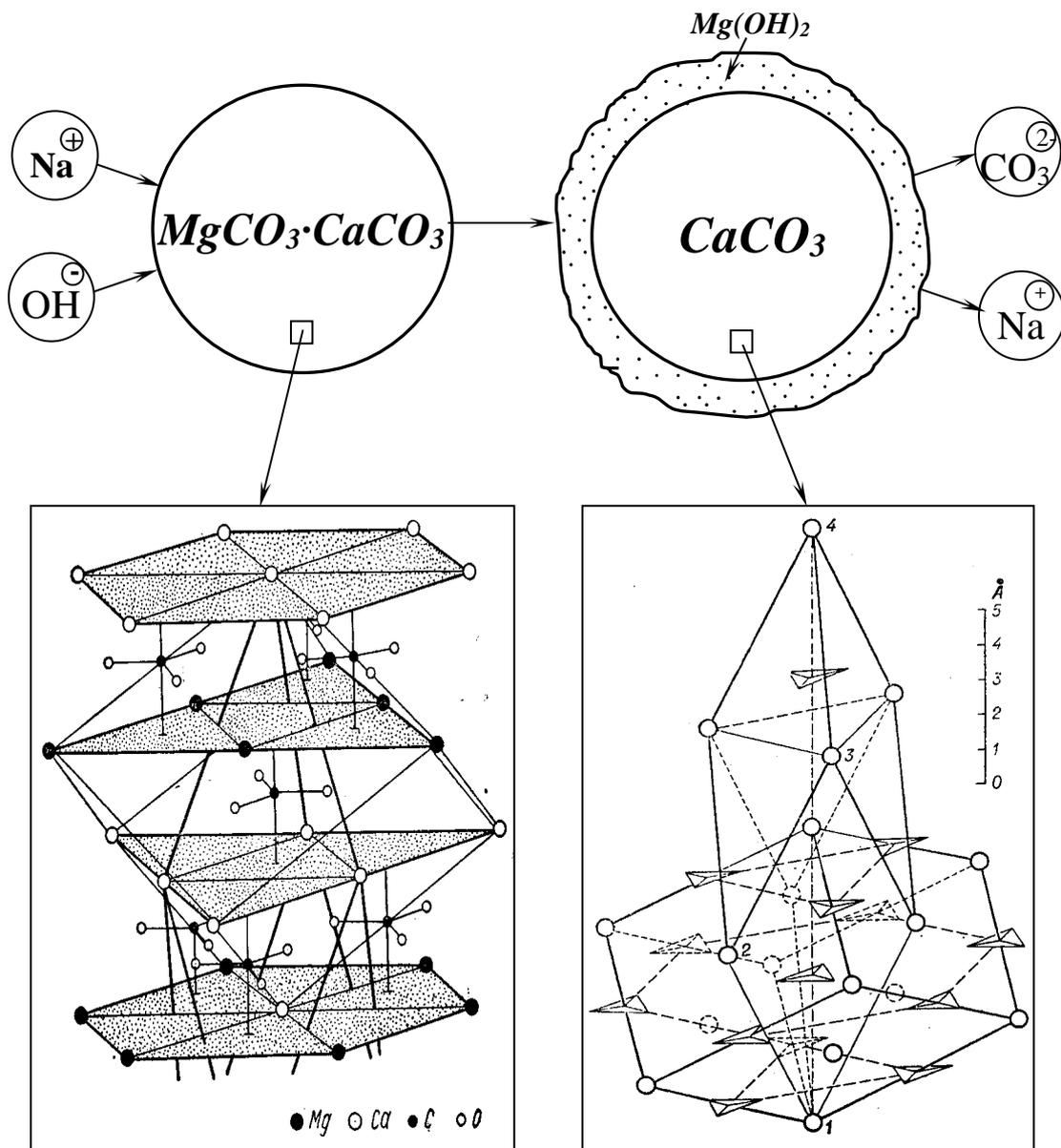


Рис. 1. Схема реакционно-химического взаимодействия зерен карбонатной породы с NaOH.

2. Применение

Проведенные исследования предопределили возможность создания композитов на основе доломитшлакового вяжущего, которые могут использоваться в качестве стеновых материалов, отделочных плиток, декоративных сплиттерных камней. Экономия от применения композиционных материалов будет достигаться за счет использования дешевых сырьевых материалов - отходов камнедробления доломитизированных известняков и исключения из технологической схемы производства сложных операций.

3. Заключение

Таким образом, проведенные термодинамический и качественный анализы на способность взаимодействия карбонатных пород со щелочами NaOH, KOH позволили выдвинуть гипотезу о возможности образования в доломитощелочной системе твердеющей структуры, основной вклад в формирование которой вносит гидроксид магния $Mg(OH)_2$, образующийся в результате химической реакции.

Список литературы

1. Будников П.П., Бережной А.С. Реакции в твердых фазах. – М. : Промстройиздат, 1949.
2. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. - М. : Госстройиздат, 1961.
3. Викторова О.Л. Карбонатношлаковые композиционные строительные материалы : дис. ... канд. техн.н. – М., 1998.
4. Герасимов Я.И. Курс физической химии. - М. : Госхимиздат, 1963. - Т. 1.
5. Некрасов Б.Д. Курс общей химии. - М. : Госхимиздат, 1964.
6. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. - М. : Изд. АН СССР, 1947.
7. Справочник химика / под ред. Никольского А.Н. – М. : Химия, 1964. - Т. 1.

Рецензенты:

Фокин Г.А., д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.

Вилкова Н.Г., д.х.н., профессор кафедры физики и химии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.