

В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук, проф.,

Н.Ю. ЖУКОВА, аспирант, ХГТУСА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ CaO И Ca(OH)_2 В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СМЕСИ

Проведено порівняльний термодинамічний аналіз утворення гідросилікатів кальцію на основі так званого принципу розрахунку вільної енергії Гіббса по складам в залежності від застосування гашеного і негашеного вапна в вапняно-кремнеземистого в'язучому при виробництві силікатної цегли. Показано, що термодинамічно більш доцільне використання негашеного вапна.

A comparative thermodynamic analysis of the formation of calcium hydro-based so-called principle of calculating the Gibbs free energy of the compositions, depending on the application of slaked lime and a lime-silica binder in the manufacture of silica brick. We show that thermodynamically more appropriate use of quicklime.

При производстве силикатного кирпича известково-песчаную смесь гасят в силосах или реакторах, где активный оксид кальция соединяется с водой и переходит в гашенную известь Ca(OH)_2 . А в нормальных условиях при гидратации CaO выделяется энергия: на 1 кг CaO – 269,526 ккал.

Следовательно, эта энергия не используется, поэтому вызывает интерес приготовления смеси без гашения.

Такое направление исследований стало возможным благодаря работам Б.В. Осина [1], Н.В. Смирнова [2] и др., доказавших, что известь в негашеном виде в определенных условиях способна к гидратационному твердению, а процесс предварительного гашения извести, при котором не реализуется ее способность к гидратационному твердению, является нерациональным.

Как известно: термодинамический анализ позволяет определять направление и продолжительность протекания реакций, устойчивость образующихся соединений и пути подавления нежелательной направленности процессов [3].

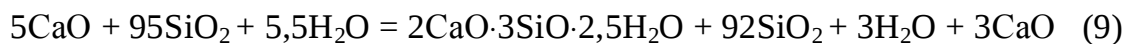
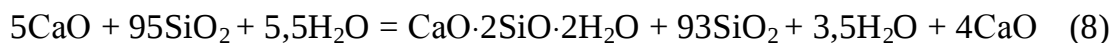
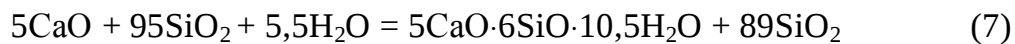
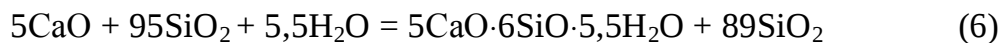
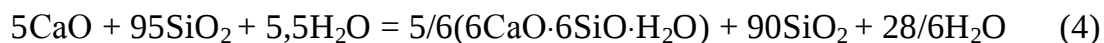
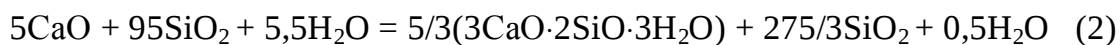
Необходимым условием правильного сопоставления термодинамической последовательности реакции в одной и той же системе является учет стехиометрии реакций. Последний может быть осуществлен на основе так называемого принципа расчета ΔG (свободной энергии Гиббса) по соста-

вам [4]. Сущность этого принципа заключается в том, что для всех реакций в одной системе в левых частях уравнения берется одинаковое количество исходных веществ. Тогда каждая из возможных реакций будет отнесена к одному и тому же количеству исходных веществ, и, следовательно, соответствующие значения ΔG окажутся сопоставимыми [3].

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

Для сравнительного анализа был произведен расчет свободной энергии Гиббса при температуре 273, 298, 323, 423 и 473 К образования гидросиликатов в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, при равном, близком к производственному соотношению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , CaO и SiO_2 , равного 5 : 95. Исходные данные, использованные в расчетах, заимствованы из [3].

Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция из CaO :



Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция из $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} =$$

$$5/2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO} \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}) + 92,5\text{SiO}_2 + 2,575\text{H}_2\text{O} \quad (10)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 5/3(3\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 91,7\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} \quad (11)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} =$$

$$5/4(4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}) + 91,25\text{SiO}_2 + 3,625\text{H}_2\text{O} \quad (12)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 5/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}) + 90\text{SiO}_2 + 28/6\text{H}_2\text{O} \quad (13)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 5/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 89\text{SiO}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} \quad (14)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + 89\text{SiO}_2 \quad (15)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO} \cdot 10,5\text{H}_2\text{O} \quad (16)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot 2\text{SiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + \text{CaO} + 3,5\text{H}_2\text{O} + 93 \text{SiO}_2 \quad (17)$$

$$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 95\text{SiO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 92 \text{SiO}_2 \quad (18)$$

На основании полученных данных построены зависимости энергии Гиббса от температуры в зависимости от применения CaO (рис. 1) и Ca(OH)₂ (рис. 2).

Отрицательные значения ΔG^0_{T} при образовании гидросиликатов кальция из CaO свидетельствуют о возможности образования всех девяти гидросиликатов кальция в температурном интервале от 273 до 473 К в такой последовательности: пломбиерит, тоберморит, риверсайдит, фошагит, ксонотлит, гиллебрандит, афвиллит, гиrolит и океанит.

В реакциях получения гидросиликатов кальция из Ca(OH)₂ наиболее вероятно образование гидросиликатов в такой очередности: пломбиерит, тоберморит, риверсайдит, гиллебрандит, афвиллит.

Отличительной особенностью осуществления реакций с использованием CaO в известково-кремнеземистой смеси является то, что термодинамически вероятными продуктами реакций являются все девять гидросиликатов в вышеуказанной последовательности.

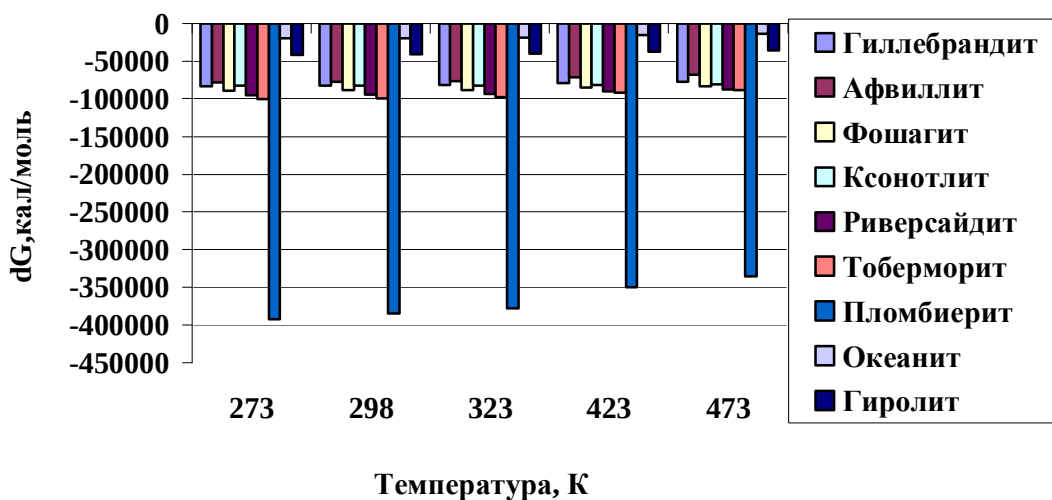


Рис. 1. Зависимость образования гидросиликатов кальция энергии Гиббса от температуры из CaO

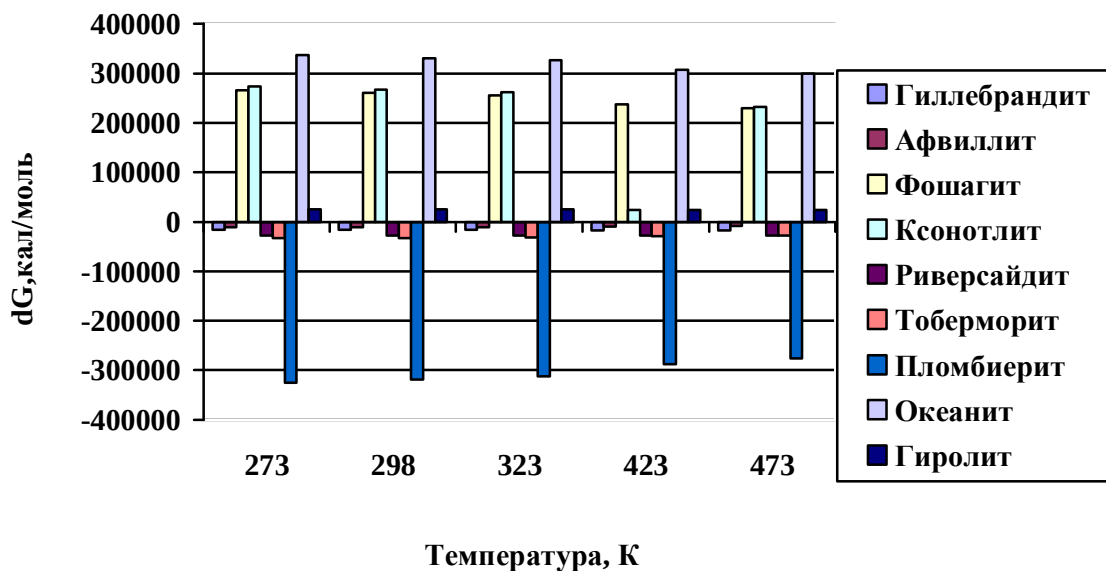


Рис. 2. Зависимость образования гидросиликатов кальция энергии Гиббса от температуры из Ca(OH)₂

Таким образом, при температуре от 273 до 323К для гиллебрандита более вероятным является получение из CaO, а при температуре 423 и 473 К – только из Ca(OH)₂.

Для афвиллита на всем температурном интервале большие значения энергии Гиббса у реакций с CaO.

Фошагит, ксонотлит, океанит и гиролит образуются только в реакциях с CaO во всем рассмотренном интервале температур.

Риверсайдит, тоберморит и пломбиерит во всем температурном интервале более вероятны в реакциях с СаО.

Следовательно, проанализировав полученные при расчетах данные, можно сделать вывод, что термодинамически более целесообразным является применение негашеной извести при производстве силикатного кирпича.

Список литературы: 1. *Осин Б.В.* Молотая негашеная известь и ее применение в строительстве по способу И.В. Смирнова / *Б.В. Осин.* М.: Госстройиздат. – 1940. – 68 с. 2. Смирнов Н.В. Приготовление и применение в строительстве молотой негашеной извести / *Н.В. Смирнов.* – М.: Правда, 1950. – 127 с. 3. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян.* – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с. 4. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян.* – М.: Госстройиздат, 1965. – 380 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 66.021.3:66.071.8+66.069.82

Л.М. ЧЕРНЯК, докт. техн. наук, Сумський державний університет,
С.О. ФАЛЬКО, Шосткинський інститут СумДУ

СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНОГО СКЛАДУ КРАПЕЛЬ У ФАКЕЛІ, УТВОРЕНОГО ВІД РОЗПИЛЮВАННЯ РІДИН ВІДЦЕНТРОВИМ ПЛІВКОВИМ РОЗПИЛЮВАЧЕМ У ВИХРОВОМУ АПАРАТІ

Пристрій дозволяє проводити відбір проб по всій висоті вихрової камери, варіювати час експозиції, включаючи допуск крапель до імерсійного середовища до і після відбору проби, а також за допомогою окуляр-камери, з застосуванням обчислювальної техніки, оперативно проводити дослідження дисперсного складу рідин в зоні контакту фаз у вихрових апаратах.

Device allows to select tests on all height of vortex chamber, to vary time of display, except admitting of drops to the immersion environment before and after the selection of test, and also by an ocular chamber, with the use of the computing engineering, operatively to conduct research of dispersible composition of liquids in the area of contact of phases in vortex vehicles.