

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИЗВЕСТИ

Кучеренко А.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Знання технології перетворення енергії міжатомних зв'язків від вихідної сировини до кінцевого продукту, вміння слабкі зв'язки замінити на сильні – шлях до конструювання продукту заданих властивостей.

В настоящее время бетон, как промышленный продукт, по уровню потребления занимает второе место в мире. По важности возводимых объектов (предполагаемая высота до одной мили и до нескольких десятков этажей ни же уровня земли и др.), как искусственный продукт, он занимает, очевидно, первое место. Основная составляющая его – вяжущие вещества – определяет как качество бетона, так и уровень прогресса и экономического успеха любой страны. Поэтому к ним предъявляются все более высокие требования, особенно по средней плотности, прочности и долговечности. Достаточно сопоставить среднюю плотность бетона (2400 кг/м^3) со средней плотностью планет (Луна - 3500 кг/м^3 и Земля - 5500 кг/м^3), чтобы понять, что в технологии бетона еще много проблем. Поэтому необходим поиск возможностей получения вяжущих с повышенными техническими свойствами и низкими экономическими затратами как в области их получения, так и в бетоноведении. Получение бетона с заданными свойствами и компьютерное управление этими процессами – актуальная задача. Так же актуальны и все более глубокие знания в области сознательного управления как технологическими, так и физико-химическими процессами, формирующими твердое тело (бетон). Вяжущие вещества получают из твердых сырьевых материалов, сами являются твердым порошкообразным продуктом, а затворенные водой вновь дают твердое тело. Свойства же твердых тел определяются природой и величиной энергии межатомных связей. Чем выше энергия связей, тем выше прочность бетона. Поэтому в наших расчетах и последующих исследованиях предполагается изучить потенциальную энергию межатомных связей основных вяжущих (гипсовых, известковых и цементных) с целью более глубокого понимания процессов как отвердевания, так и их поведения в разных эксплуатационных средах. В системе «CaO-H₂O» есть два состояния: начальное на уровне минерала CaO и конечное – на уровне продукта Ca(OH)₂. В диапазоне системы от начального до конечного состояний изменяется внутренняя, в частности, потенциальная энергия E_p межатомных связей. Мы рассчитываем величину этого изменения ΔE_p по формуле: $\Delta E_p = \Delta E_{p2} - \Delta E_{p1}$, (кДж). Где ΔE_{p2} и ΔE_{p1} - потенциальная энергия системы соответственно в конечном и в начальном состояниях. Если $\Delta E_p > 0$, т.е. потенциальная энергия возрастает, то величина положительна. Изменение этой энергии, а по закону Гесса Г.И. и тепловой эффект, химической реакции (т.е. гашение, гидратация и др.) не зависят от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое. Поэтому ΔE_p можно назвать тепловым эффектом химической реакции. И если эта величина отрицательна, т.е. реакция эндотермична, то можно узнать количество тепла (при пропаривании, автоклавировании и т.п.), которое необходимо подвести (объему загрузки теплового агрегата) для завершения этой системы (например, гидратации CaO). В расчетах принят 1 кг CaO и необходимое для его 100%-ной гидратации химически связанное количество воды согласно уравнения: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$. Левая часть его отнесена к статье «расход сырья», а правая - «приход продукта». Результаты расчетов по трансформации межатомных электронных связей приведены в таблице 1, а по энергии связей – в таблице 2.

Таблица 1. - Характеристика электронных связей составляющих строительной извести

Вид веществ реакции	Количество их, $n \cdot 10^{23}$, шт	Количество электронов, $n \cdot 10^{23}$, шт	Электрический заряд $n \cdot 10^5$, Кл	Работа электронных связей, кВт. час
1-й этап. Гидратация извести. Расход исходного сырья				
CaO	108	432	67,7	6,77
H ₂ O	108	432	67,7	6,77
Суммарный расход		1354	135,4	13,5
Приход новообразований				
Ca(OH) ₂	108	1354	135,4	13,5
2-ой этап. Карбонизация гидратной извести. Расход исходного сырья				
Ca(OH) ₂	108	1354	135,4	13,5
CO ₂	108	864	135,4	13,5
Суммарный расход		2218	270,8	27
Приход новообразований				
CaCO ₃	108	1296	207,4	20,74
H ₂ O	108	432	67,7	6,77
Суммарный приход		1728	275,1	27,51
Общий расход по 2-м этапам			406,2	41
Общий приход по 2-м этапам			410,5	41

Таблица 2. - Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации 1 кг известкового вяжущего

Исходные вещества и продукты	Вид связи	Количество связей	Энергия связей молекулы, кДж/моль	Энергия ковалентных связей, кДж
1-ый этап. Гидратация (гашение) извести. Расход исходных веществ				
CaO	Ca=O	1	1075,6	19296
H ₂ O	H-O	2	1939	34786
Сумма энергии связей исходных веществ: CaO+H ₂ O				54082
Приход новообразований и энергии их связей				
Ca(OH) ₂	Ca-O	2	2368	42482
	H-O	2	1939	34786
Сумма энергии межатомных связей новообразований				77268
Тепловой эффект: кДж кДж/моль				23186 + 1292
2-ой этап. Карбонизация гидратной извести. Расход исходных веществ.				
Ca(OH) ₂	Ca=O	2	1075,6	19296
	H-O	2	1939	34786
	Сумма энергии связей Ca(OH) ₂			54082
CO ₂	C=O	2	1071,8	19228
Расход исходных веществ: Ca(OH) ₂ + CO ₂				96496
Приход новообразований и энергии их связей				
CaCO ₃	Ca-O	2	2368	42482
	C-O	2	1939	12928
	C=O	1	535,9	3614
H ₂ O	H-O	2	1939	34786

Сумма энергии межатомных связей новообразований	99810
Тепловой эффект: кДж кДж/моль	3314 + 185,3
Общий расход по 2-м этапам	150578
Общий приход по 2-м этапам	177078
Тепловой эффект: кДж кДж/моль	26500 + 1477

Работа, т.е. энергия, переданная от CaO к CaCO₃ за счет перемещения масс при отвердевании в 2 раза больше, чем при гашении, табл.1.

В системе «CaO – H₂O», т.е. при гидратации извести средний уровень потенциальной энергии молекул продукта реакции, Ca(OH)₂, выше среднего уровня энергии молекул исходных веществ (CaO + H₂O). Процесс гидратации строительной извести протекает с выделением тепла. При этом тепловой эффект от 1 кг CaO соответствует сгоранию 0,65 м³ газообразного топлива метана, теплотворная способность которого 35845 кДж/м³. Трансформируется в тепловую 42,9% от энергии ковалентных связей 1 кг извести, т.е. почти половина того, что привнесла известь. С исходным сырьем привносится энергии связей с CaO 35,7%, а с водой, только химически связанной, 64,3%. Таким образом, энергетика воды затворения заслуживает не менее серьезного внимания, чем вяжущее. Поэтому умение использовать хотя бы только потенциальную энергию H₂O в процессах отвердевания извести и тепловой эффект – проблема актуальная.

В системе «Ca(OH)₂ – CaCO₃», т.е. в процессе карбонизации по реакции Ca(OH)₂ + CO₂ = CaCO₃ + H₂O, тепловой эффект составляет 7,8%, что в 7 раз меньше, чем при гидратации извести, таблица 2. Во 2-м этапе в приходной части выделившаяся вода приносит энергии связей практически 82%, а остальные 12% - CaCO₃. На первый взгляд эта вода бесполезна и, надо полагать испарится, но тогда на долю твердого вещества CaCO₃, обеспечивающего прочность известкового камня остается энергии связей 65015 кДж. Исключив энергию связей жидкой фазы (34786 кДж) вся система карбонизации даст отрицательный тепловой эффект в количестве 1754,8 кДж/моль (сравнительно с + 185,3 кДж/моль). Не свидетельство ли это тому, что это не молекулярная H₂O, как пишется в реакции, а ионы Н⁺ и ОН⁻ с их аллотропными свойствами, обеспечивающими функциональные группы остова твердого тела и непосредственно участвующими в создании бетона. Или это часть молекул воды и часть ионов, но количественное соотношение между ними неизвестно. Самые слабые связи (С-О) и (С=О) достигают 16,6% всей энергии новообразования. Практически в 2 раза сильнее связи Са-О, которые обеспечивают 42,6% энергии связей. Поэтому негативные свойства известкового вяжущего, очевидно, обеспечиваются связями углерода с кислородом.

Выводы

Изучение процессов трансформации потенциальной энергии межатомных связей строительной извести позволило выявить сильные Са-О и слабые С-О связи и соотношение (42,6 и 16,6%) их.

Summary

Knowledge of technology transforming the energy of interatomic bonds it from raw material to a finite product, the ability to replace the weak links on the strong - the way to constructing lime concrete specified properties.