

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТОГО ВЯЖУЩЕГО

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

**Знание технологии преобразования энергии межатомных связей от исходного сырья до конечного продукта, умение слабые связи заменить на сильные – путь к конструированию продукта заданных свойств.**

**Ключевые слова:** известково-кремнеземистое вяжущее, межатомные связи, потенциальная энергия, преобразование энергии, свойства.

Согласно работ [1] оптимальное соотношение между молотой негашеной известью и молотым кварцевым песком:  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 40:60\%$ . В исследованиях принимаем известково-кремнеземистое вяжущее (ИКВ) в количестве 1 кг, все компоненты которого полностью вступают в реакцию. Тогда соотношение между  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 482,6:517,4$  г. с учетом их массы и  $n_{\text{CaO}} : n_{\text{SiO}_2} = 431 \cdot 10^{22} : 602 \cdot 10^{22}$ , шт с по количеству.

Технология преобразования энергии межатомных связей от исходного сырья до конечного продукта разделена на этапы: отвердевания (гидратация или гашение  $\text{CaO}$  и силикатизация гашеной извести) и перекристаллизации. Реагенты исходного сырья трансформируются в новообразования конечного продукта, в условиях создания бетона, а новообразования бетона трансформируются в продукты коррозии, в условиях окружающей среды. В первом случае эти процессы создают физико-химическую, во втором - химико-физическую системы. Последние полностью подчиняются (решаются) методом системно-технологического расчетно-экспериментального моделирования (СТРЭМ). Для этого выделены частные системы, на основе которых проведен анализ всей технологии отвердевания ИКВ. При этом конечным продуктом считается то количество новообразований, когда будет использовано все исходное сырье: тонкомолотые  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Результаты расчетов по энергиям межатомных связей приведены в таблице 1, а по процессам перекристаллизации – в таблицах 2 и 3.

Первая система « $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ » (этап 1) рассмотрена согласно уравнения  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Комовая известь активнее молотого песка и потому при гашении израсходована полностью. Процесс трансформации энергии межатомных связей сопровождается положительным тепловым эффектом  $+1294$  кДж/моль. Около 30% ее превращается в тепловую энергию. При практически одинаковой затрате работы,  $\text{H}_2\text{O}$  приносит энергии в 1,8 раза больше, чем  $\text{CaO}$ . Результатом этой системы является водный раствор щелочи. В ее среде находится тонкомолотый  $\text{SiO}_2$ .

Во второй системе « $\text{SiO}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ » (этап 2) раствор щелочи - окружающая среда, а молотый песок – объект. Так как активной щелочи больше, чем  $\text{SiO}_2$ , то в первую очередь возникают многоосновные гидросиликаты кальция ( $\text{C}_2\text{SH}$ ), затем низкоосновные ( $\text{CSH}$ ). 2-й этап назван силикатизацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Сравнение результатов на уровнях получения  $\text{C}_2\text{SH}$  (этап 2а) и  $\text{CSH}$  (этап 2б) в пользу первого.  $\text{C}_2\text{SH}$  как конечный продукт дает высокий положительный тепловой эффект

Таблица 1.

## Характеристика энергии связей в процессе автоклавирования ИКВ

Исходные вещества и продукты		Вид и количество связей		Работа связей, кВт·ч/ас	Энергия ковалентных связей	
вид	кол-во, $n \cdot 10^{22}$ , шт	вид	шт		молекулы, кДж/моль	веществ, кДж
<b>1 этап</b> -гашение извести. Расход исходных веществ						
CaO	431	Ca=O	1	2,76	1075,6	7701
H <sub>2</sub> O	431	H-O	2	2,76	1939	13883
Расход энергии связей				5,52		21584
Приход новообразований и энергии их связей						
CH <sub>2</sub>	431			5,52		30848
		Ca-O	2	2,76	2368	16955
		H-O	2	2,76	1939	13883
Тепловой эффект, кДж/моль						+1297,5
<b>2а этап</b> –гидратация в C <sub>2</sub> SH. Расход исходных веществ.						
CH <sub>2</sub>	215,5		4	2,76	4307	15424
SiO <sub>2</sub>	107,8	Si=O	2	1,38	3722	13325
Приход новообразований и энергии их связей						56027
Н C <sub>2</sub> S	107,8		10	4,14		49085
		Ca-O	4	1,38	4736	15666
		Si-O	4	1,38	7396	26478
		H-O	2	0,69	1939	6942
H <sub>2</sub> O	107,8	H-O	2	0,69	1939	6942
Тепловой эффект, кДж/моль						+3810
<b>2б этап</b> – гидратация в CSH. Расход исходных веществ						
CH <sub>2</sub>	215,5			2,76	4307	15424
SiO <sub>2</sub>	215,5			2,76	3722	26650
Сумма расхода				5,52		42074
Приход новообразований и энергии их связей						17660
CSH	215,5	Ca-O	2	1,38	2368	4239
		Si-O	2	1,38	3698	6620
		Si=O	1	1,38	1861	3331
		H-O	2	1,38	1939	3471
Тепловой эффект, кДж/моль						-3419,3

(+3810 кДж/моль) и энергию связей в 2,6 раза выше, чем у исходного сырья. Остов его кальцево-силикатного типа: на 4 атома Ca три атома Si в цепи. C<sub>2</sub>SH, наоборот имеет отрицательный тепловой эффект, энергия связей меньше аналогичной исходного сырья, хотя остов более сильный: на один атом Ca один атом Si.

Если изменить путь отвердевания по схеме 100%-ного получения только C<sub>2</sub>SH, то результат резко изменится: потенциальная энергия межатомных связей будет в 5,2 раза выше, чем у исходного сырья. Если в качестве продукта получить только CSH, его потенциальная энергия увеличится всего лишь в 2,3 раза аналогичной исходного сырья. На данном этапе возникает вопрос: почему все исследователи отдают предпочтение CSH.

В технической литературе нет данных о количественном содержании новообразований в виде гидросиликатов кальция C<sub>2</sub>SH и CSH. Поэтому в наших расчетах принято, что для возникновения C<sub>2</sub>SH израсходовано 50% Ca(OH)<sub>2</sub>, а на следующем этапе возникновения CSH израсходованы оставшиеся 50% Ca(OH)<sub>2</sub>. Хотя локально они могут возникать и одновременно.

На этапе 2а химическая реакция принята в виде уравнения:  $2Ca(OH)_2 + SiO_2 = 2CaO + SiO_2 \cdot H_2O + H_2O$ . По результатам расчета, таблица 1, возникновение C<sub>2</sub>SH сопровождается положительным тепловым эффектом (+3810 кДж/моль) в 2,9 раза большим, чем при гашении извести на 1-м этапе. Сильные межатомные связи у Ca-O и Si-O. Они составляют соответственно 31,9 и 53,9% от энергии всех связей этого этапа. Химически связанная вода поставляет – 14,1% энергии. Энергии свободной воды в этой системе – 12,4%, а энергии C<sub>2</sub>SH – 87,6%.

Этап 2б системы «SiO<sub>2</sub> - Ca(OH)<sub>2</sub>» соответствует данным уравнения  $Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaOSiO_2 \cdot H_2O$ . При этом расход молекул гидратной извести составляет  $215,5 \times 10^{22}$ , шт.

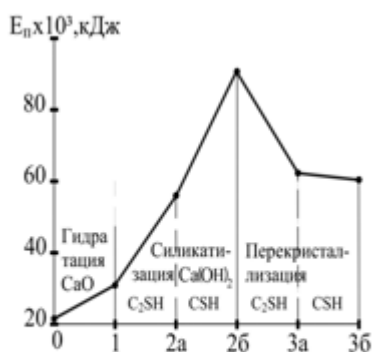


Рис.1. Изменение потенциальной энергии межатомных связей в процессе отвердевания ИКВ.

Эта реакция сопровождается отрицательным тепловым эффектом – -3419,3 кДж/моль, что практически полностью компенсирует положительный тепловой эффект этапа 2а, т.е. возникновения C<sub>2</sub>SH. При противоположных результатах по тепловым эффектам величина работы перемещения веществ затрачена одинаковая. Рост величины потенциальной энергии межатомных связей новообразований в процессе отвердевания (от начала 1-го этапа до конца 2-го), рис.1, соответствует сжиганию метана CH<sub>4</sub> (теплотворная способность 35845 кДж/м<sup>3</sup>) [2] в количестве 2,5 м<sup>3</sup> на 1 кг, принятого к расчету, ИКВ.

По окончании гидратации CaO и силикатизации Ca(OH)<sub>2</sub> полностью израсходована гашеная известь. Осталось 64,2% неиспользованного тонкомолотого песка, который может создавать подкисленную среду. В ней возникнут процессы перекристаллизации C<sub>2</sub>SH в CSH (этап 3а), таблица 2, а оставшийся песок (10,6%) спровоцирует перекристаллизацию одноосновного гидросиликата кальция, CSH (этап 3б), табл. 3.

Знание механизма перекристаллизации новообразований, накопление информации об этом позволит решить важную практическую задачу – выявления ведущей реакции ее хода и скорости, достоинств и недостатков его, возможность управления им и воздействия на него, а через него познать механизм коррозии бетона.

В системе «C<sub>2</sub>SH- SiO<sub>2</sub>» рассмотрен процесс перекристаллизации C<sub>2</sub>SH. Исходим из того, что согласно закона взаимодействия масс оксид SiO<sub>2</sub> (его масса  $99,6 \times 10^{-24}$  г.) притянет 3 молекулы H<sub>2</sub>O ( $29,9 \times 10^{-24}$  г.), а с учетом геометрических размеров поверхность SiO<sub>2</sub> воспримет две молекулы H<sub>2</sub>O. В комплексе SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O вода физически связана и обладает соответствующей плотностью и прочностью связи, которые отличны от связей атомов свободной воды. Тогда реакция перекристаллизации:  $C_2SH + SiO_2 \cdot 2H_2O = 2(CSH) + H_2O$ . Считаем, что процессы перекристаллизации химико-физические: сначала синтез

исходных продуктов, а затем разрыв слабых связей остова  $C_2SH$  ( $H-O = 969,3$  кДж/моль) и внедрение в него более сильных межатомных связей ( $Si-O = 1849$  кДж/моль).

Таблица 2

Преобразование энергии межатомных связей в период  
перекристаллизации  $C_2SH$

Исходные вещества и продукты		Вид и количество связей		Работа связей, кВт·час	Энергия ковалентных связей, кДж
вид	к-во, $n \cdot 10^{22}$ , шт	вид	шт		
<b>3а этап – перекристаллизация <math>C_2SH</math>. Расход исходных веществ.</b>					
$C_2SH$	215,5			6,9	50375
		Ca-O	4	2,76	15666
		Si-O	4	2,76	26478
		H-O	2	1,38	6942
$SiO_2 \cdot 2H_2O$	215,5	Si-O	4	2,76	26478
		H-O	4	2,76	13883
Расход энергии межатомных связей				12,42	90736
Приход новообразований и энергии их связей					
CSH	431		9	11,73	70640
		Ca-O	2	2,76	16954
		Si-O	2	2,76	26478
		Si=O	1	2,76	13324
		H-O	2	2,76	13884
$H_2O$	107,8	H-O	2	0,69	13884
Сумма прихода				11,73	84524
Тепловой эффект, кДж/моль					-1735,2

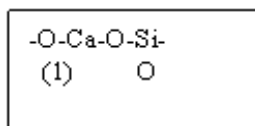
Результатом перекристаллизации  $C_2SH$  является повторяющийся мономер кальциево-силоксанового остова, фигура 1. Здесь по вертикали связь  $Si=O$ .

Таблица 3.

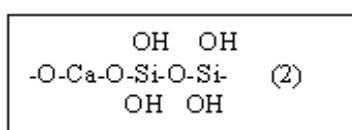
Преобразование энергии межатомных связей в период  
перекристаллизации CSH

Исходные вещества и продукты		Вид и количество связей		Работа связей, кВт·час	Энергия ковалентных связей, кДж
вид	к-во, $n \cdot 10^{22}$ , шт	вид	шт		
<b>3б этап – перекристаллизация CSH. Расход исходных веществ</b>					
$SiO_2 \cdot 2H_2O$	63,5	Si-O	4	0,81	7766
		H-O	4	0,81	4072
Сумма расхода $SiO_2 \cdot 2H_2O$				1,62	11838
CSH	63,5				10358
		Ca-O	2	0,41	2486
		Si-O	2	0,41	3883
		Si=O	1	0,41	1954
		H-O	2	0,41	2035
Сумма расхода энергии связей исходных веществ					22196
Приход новообразований и энергии их связей					20292
$Ca(OH)_2$	63,5			0,81	4522
		Ca-O	2	0,41	2486
		H-O	2	0,41	2035

Si(OH) <sub>4</sub>	63,5			1,62	11862
		Si-O	4	0,81	3883
		H-O	4	0,81	4071
SiO <sub>2</sub>		Si=O	2	0,81	3908
Тепловой эффект, кДж/моль					-1813



Перекристаллизация CSH, табл.3, рассмотрена согласно решения системы «CSH-SiO<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O» по реакции: CSH+SiO<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O=Ca(OH)<sub>2</sub>+ Si(OH)<sub>4</sub>+ SiO<sub>2</sub> и соответствующим расчетом. Ее результатом может быть силикатно-кальциевый повторяющийся мономер, фигура 2, у остова которого на одну связь Ca-O приходится две в 1,7 раза сильнее связи Si-O. При отсутствии внедрения сильных связей в разорванные слабые межатомные остова CSH возможен возврат к исходному сырью Ca(OH)<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, что сравнимо с «кругооборотом в бетоне».



По мере отвердевания ИКВ изменяются не только новообразования, но и характер среды: от щелочной в конце 1-го этапа к кислой в конце 2-го этапа и к нейтральной после перекристаллизации. Чем точнее рассчитано соотношение CaO:SiO<sub>2</sub>, тем больше вероятность отсутствия перекристаллизации CSH. Иначе наличие излишнего SiO<sub>2</sub> провоцирует «кругооборот в бетоне» - вновь возникают SiO<sub>2</sub> и Ca(OH)<sub>2</sub> как в исходном сырье.

#### Выводы.

1. Потенциальная энергия межатомных связей отвердевающего ИКВ обеспечивается, в основном, сильными связями Ca-O и Si-O. Соотношение между ними определяет прочность продукта. Слабых связей H-O – 12,4%. Перекристаллизация C<sub>2</sub>SH может способствовать росту прочности ИКВ, а перекристаллизация CSH скорее ведет к отрицательному эффекту. Теоретические предпосылки требуют практического подтверждения или опровержения.
2. Для разработки основ компьютерного бетоноведения необходимы знания: количества и свойств ведущих новообразований; механизмов перекристаллизации ИКВ и свойств их продуктов.

#### ENERGY CONVERSION ATOMIC BONDS LIME-SILICA BINDER

**The energy of interatomic bonds determines the quality of high-strength gypsum. Knowledge of technology transforming it from raw material to a finite product, the ability to replace the weak links on the strong - the way to constructing gypsum concrete specified properties.**

**Keywords:** Lime-silica binder, interatomic bonds, the potential energy, energy transformation, properties.

#### Литература

1. Миронов С.А. и др. Бетоны автоклавного твердения. Тр. НИИЖБ. –М.: Гси. 1968. - 280с.
2. Кучеренко А.А. Тепловые установки заводов сборного железобетона. – К.: –Вища шк.: 1977. -280с.