

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ОТВЕРДЕВАЮЩЕГО ИЗВЕСТКОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Кучеренко А.А., д.т.н., проф.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

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 ниже 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 производства, так и в бетоноведении. Получение бетона с наперед 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 на наноуровне 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_п межатомных связей. Мы рассчитываем величину этого изменения $\Delta E_{п}$ по формуле: $\Delta E_{п} = \Delta E_{п2} - \Delta E_{п1}$, (кДж). Где = $\Delta E_{п2}$ и $\Delta E_{п1}$

- потенциальная энергия системы соответственно в конечном и в начальном состояниях. Если $\Delta E_{п} > 0$, 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 $\Delta E_{п}$ 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 связей приведены в таблице 1, а по энергии связей – в таблице 2.

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 гидратации 1 кг CaO соответствует сгоранию $1,39 \text{ м}^3$ газообразного топлива метана, теплотворная способность которого 35845 кДж/м^3 . 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 53%, а с водой, только химически связанной, 47%.

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.

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 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

В системе «Ca(OH)₂ – CaCO₃», т.е. в процессе карбонизации по реакции Ca(OH)₂ + CO₂ = CaCO₃ + H₂O, тепловой эффект выше на 14%, чем при гидратации извести, таблица 2. Во 2-м этапе в приходной части выделяющаяся вода приносит энергии связей практически 21%, а остальные 79% - твердое тело - CaCO₃. Потенциальная энергия межатомных связей новообразований второго этапа привносится сильными связями Са-О в количестве 52%. слабыми С-О - 27% и еще более слабыми Н-О – 21%.

Весь процесс отвердевания строительной извести (сумма двух этапов) свидетельствует о том, что основные свойства продукта обеспечиваются на 60% связями Са-О (1184 кДж/моль), на 16% - С-О (720,6 кДж/моль) и на 24% - Н-О (484,7 кДж/моль). Поэтому негативные свойства известкового вяжущего, очевидно, обеспечиваются связями углерода и водорода с кислородом.

Сделана попытка классифицировать межатомные связи по величине их энергии, преобразующейся от исходного сырья до конечного продукта. При этом считаем, что речь должна идти о минеральных горных породах и их производных, применяемых в бетоневедении.

Таблица 2

Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации 1 кг известкового вяжущего

Исходные вещества и продукты	Вид связи	Количество связей, шт.	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	969,3	17393
Сумма энергии связей исходных веществ: CaO+H ₂ O				36689
Приход новообразований и энергии их связей				
Ca(OH) ₂	Ca-O	2	2368	42482
	H-O	2	969,3	17393
Сумма энергии межатомных связей новообразований				59875
Тепловой эффект: кДж				+23186
кДж/моль				+ 1292
2-ой этап. Карбонизация гидратной извести. Расход исходных веществ.				
Ca(OH) ₂	Ca=O	2	1075,6	19296
	H-O	2	969,3	17393
	Сумма энергии связей Ca(OH) ₂			36689
CO ₂	C=O	2	1071,8	19228
Расход исходных веществ: Ca(OH) ₂ + CO ₂				55917
Приход новообразований и энергии их связей				
CaCO ₃	Ca-O	2	2368	42482
	C-O	2	720,6	12928

	C=O	1	535,9	9614
H ₂ O	H-O	2	969,3	17393
Сумма энергии межатомных связей новообразований				82417
Тепловой эффект: кДж				+26500
кДж/моль				+ 1477
Общий расход по 2-м этапам				92606
Общий приход по 2-м этапам				142292
Тепловой эффект: кДж				+49686
кДж/моль				+ 2770

Учитываем и то, что чем короче межатомные связи, тем выше их энергия и тем плотнее и прочнее продукт. И тогда, сопоставляя среднюю плотность бетона (2400 кг/м³), со средней плотностью горных пород планеты Земля (около 5500 кг/м³), считаем эту разницу как скрытый резерв для перспективного роста свойств бетона. Поэтому предложено классифицировать межатомные связи для минеральных вяжущих по величине энергии, в кДж/моль: очень слабые – до 500, слабые – 500-1500, средние – 1500-3000 и сильные – более 3000.

Выводы

Изучение процессов трансформации потенциальной энергии межатомных связей отвердевающей строительной извести позволило выявить, согласно предложенной классификации, 60% слабых связей Са-О и 40% очень слабых: С-О и Н-О.

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.