

УДК 691.327.332

К ВОПРОСУ О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ГИДРОСИЛИКАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш.

ГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

Расчетами с использованием химической термодинамики установлен ионный состав жидкой фазы силикатных бетонов в условиях автоклавной обработки при температуре 160–180 °С. Показано, что концентрация ионов кальция соответствует образованию при 165 °С тоберморита (11,3 Å), а при 180 °С – ксонотлита. Отмечается, что взаимные превращения этих двух фаз оказывают ограниченное влияние на прочность силикатных изделий автоклавного твердения.

Ключевые слова: гидросиликатная связка, фазовые переходы, гидротермальный синтез, ксонотлит, тоберморит, приведенная растворимость

ON THE QUESTION OF THE PHASE COMPOSITION OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE HYDROSILICATE BOND

Kaftaeva M.V., Rakhimbaev I.S.

Belgorod State Technological University named after V. Shukhov,
Belgorod, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

By the calculations with the application of chemical thermodynamics the authors specified the ionic composition of the liquid phase of silicate concretes during the autoclave treatment at the temperature of 160–180 °C and showed that concentration of calcium ions corresponds to the formation at 165 °C of tobermorite (11,3 Å), and at 180 °C – of xonotlite.

Keywords: hydrosilicate bond, phase transitions, hydrothermal synthesis, xonotlite, tobermorite, reduced solubility

Известно, что изотермическая выдержка газосиликатных изделий при их автоклавной обработке производится при температуре 174–190 °С.

Возникает вопрос – каков фазовый состав гидросиликатной связки газосиликатных изделий в этих условиях?

Литературные данные по этому вопросу неоднозначны и крайне противоречивы.

Согласно наиболее авторитетным источникам, основными гидратными фазами, которые образуются в интервале температур 160–200 °С, являются тоберморит (11,3 Å) и ксонотлит [1, 2]. Первый имеет состав $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, или $\text{CaO} \cdot 1,2\text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$, а второй – $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$.

Литературные данные не дают прямого ответа на вопрос о том, какой из этих гидросиликатов образуется в зависимости от температуры и продолжительности запарки.

Ниже приводятся результаты авторских исследований по этому вопросу.

Исследование процессов фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ экспериментальными методами требует больших затрат времени и материально-технических ресурсов, поэтому отечественными и зарубежными исследователями проблема фазообразования в этой системе не решена.

Нами предлагается теоретический, расчетный метод решения вопроса.

Методика расчета основана на том, что растворимость гидроксида кальция в воде сильно зависит от температуры. Так, если при температуре 0 °С она равна 1,3 г/л в пересчете на CaO, то при 90 °С – 0,52 г/л, а при 200 °С – 0,05 г/л.

В связи с этим, рассчитав методом химической термодинамики растворимость гидросиликатов кальция по иону $\text{Ca}^{2+}_{(p)}$, можно оценить температуру их образования.

При расчете исходим из следующего численного значения изобарно-изотермического потенциала образования тоберморита при 298 °К: $\Delta G^{\circ}_{298} = 2361$ ккал/моль (564,8 кДж/моль) [3, 4].

Основываясь на этом и используя данные [4] о влиянии температуры на ΔG°_T оксидных соединений, находим величину изобарно-изотермического потенциала образования тоберморита при повышенных температурах. Например, для 423 °К:

$$\Delta G^{\circ}_{423} = 2181 \text{ ккал/моль (521,8 кДж/моль).}$$

Таким же образом определяем ΔG°_{423} для других составляющих равновесного процесса, ккал/моль:

$$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+} &= 132,7; \text{HSiO}_3^- = 217; \\ \text{OH}^- &= 29,7; \text{H}_2\text{O} = 52,0. \end{aligned}$$

Уравнение растворения и гидролиза тоберморита выглядит следующим образом:



Изменение свободной энергии для уравнения (1) в стандартных условиях составляет $\Delta G_p = 96,7$ ккал/моль.

Известно, что

$$\Delta G_p = -RT \ln \text{ПР},$$

где R – газовая постоянная, равная 1,987 кал/(моль·°К), или 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура; ПР – произведение растворимости исходного вещества (тоберморита).

Для $T = 423^\circ\text{K}$ – $2,3 \cdot RT = 1,945$ ккал.

Отсюда получим:

$$-\lg \text{ПР}_{(\text{тоберм.})} = 49,59.$$

Произведение растворимости тоберморита, согласно приведенному выше уравнению, равно:

$$\text{ПР}_{\text{тб}} = 5[\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot 6[\text{HSiO}_3^-]^6 \cdot 4[\text{OH}^-]^4.$$

Из этого уравнения находим коэффициенты для пересчета $[\text{HSiO}_3^-]$ и $[\text{OH}^-]$ в $[\text{Ca}^{2+}]$:

$$[\text{HSiO}_3^-] = 1,2[\text{Ca}^{2+}]; [\text{OH}^-] = 0,8[\text{Ca}^{2+}],$$

получаем:

$$-15 \lg [\text{Ca}^{2+}] = 49,59 = 0,084 = 49,67;$$

$$\lg [\text{Ca}^{2+}] = 4,7;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

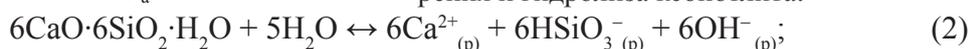
Полученное значение активности ионов кальция выражено в моль/л. В технической литературе принято выражать концентрацию ионов кальция в г/л по CaO, молекулярная масса которого равна 56 Д, где Д – Дальтон – единица измерения атомных и молекулярных масс.

Отсюда получим:

$$5 [\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \cdot 56 \cdot 10^{-4} = 0,137 \text{ г/л CaO.}$$

Эту величину активности ионов кальция необходимо пересчитать на концентрацию C [5]:

$$C = a/f_a,$$



$$\Delta G_p = 2134 - 6 \cdot 132,7 - 6 \cdot 217 - 6 \cdot 29,7 + 5 \cdot 52 = 117,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_p = -RT \ln \text{ПР}_{\text{обр}}; \quad -\lg \text{ПР} = 60,3; \quad \text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^6 \cdot [\text{HSiO}_3^-]^6 \cdot [\text{OH}^-]^6;$$

$$-\lg \text{ПР} = 6 \lg [\text{Ca}^{2+}] + 6 \lg [\text{HSiO}_3^-] + 6 \lg [\text{OH}^-] = 18 \lg [\text{Ca}^{2+}] = 60,3; \quad \lg [\text{Ca}^{2+}] = 4,65;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad 6[\text{Ca}^{2+}] = 0,125 \text{ г/л};$$

$$f_a = 0,75; \quad C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,16 \text{ г/л по CaO}; \quad t = 175-180^\circ\text{C};$$

где f_a – коэффициент активности ионов в растворе.

Для расчета последнего при $t = 20-25^\circ\text{C}$ известно много табличных справочных данных, теоретических и эмпирических методов расчета. Для насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $f_a \approx 0,8$ при комнатной температуре.

Для высоких температур (100–200°С и выше) справочные данные отсутствуют, за исключением [5], в котором показано, что коэффициенты активности ионов с ростом температуры от 20 до 60°С уменьшаются во втором знаке после запятой. Исходя из этого, для ионов Ca^{2+} при 170°С принимаем $f_a \approx 0,75$. Отсюда получим численные значения концентрации ионов Ca^{2+} :

$$C = 0,137/0,75 = 0,18 \text{ г/л (по CaO).}$$

Это соответствует нижнему значению температуры образования тоберморита ~165°С.

Рассчитаем концентрацию кремнекислоты (в пересчете на SiO_2) и pH среды в жидкой фазе, находящейся в равновесии с тоберморитом:

$$[\text{HSiO}_3^-] = 6 \cdot \text{ПР}_{\text{тб}} = 6 \cdot 4,9 \cdot 60 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

$$\text{по SiO}_2 = 0,17 \text{ г/л SiO}_2.$$

Приняв $f_a = 0,75$ получаем концентрацию SiO_2 в жидкой фазе тоберморита:

$$C_{\text{SiO}_2} = 0,17/0,75 = 0,23 \text{ г/л.}$$

Рассчитаем pH жидкой фазы:

$$[\text{OH}^-] = 4 \cdot \text{ПР}_{\text{тб}} = 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot 4 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg (1,96 \cdot 10^{-3}) = 11,3.$$

В данном случае пересчет активности на концентрацию не производится, так как pH – это показатель активности ионов.

Аналогичный расчет произведем для ксонотлита.

$$\Delta G^\circ_{243 \text{ ксон.}} = 2134 \text{ ккал/моль.}$$

Принимаем следующую схему растворения и гидролиза ксонотлита:

$$[\text{HSiO}_3^-] = 4,47 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \cdot 6 = 0,161 \text{ г/л по SiO}_2;$$

$$f_a = 0,75; C_{\text{SiO}_2} = 0,21 \text{ г/л по SiO}_2;$$

$$[\text{OH}^-] = 4,47 \cdot 10^{-4} \cdot 6 = 26,82 \cdot 10^{-4} = 2,68 \cdot 10^{-3};$$

$$-\lg [\text{OH}^-] = 3 - 0,43 = 2,54;$$

$$\text{pH} = 14 - 2,54 = 11,46 \approx 11,5.$$

Результаты расчетов показывают, что нижние пределы температуры образования тоберморита и ксонотлита отличаются мало, что объясняет известные экспериментальные данные о совместном присутствии этих двух соединений в автоклавированных смесях извести и песка. Тот факт, что ксонотлит содержит всего 0,17 частей H_2O на одну часть SiO_2 , а тоберморит – 1,1 часть H_2O соответственно, свидетельствует о том, что ксонотлит является вторичной и более высокотемпературной фазой, чем тоберморит. Однако экспериментальные данные не дают четкого подтверждения этому предположению, так как и та, и другая фаза обнаруживаются совместно при 200°C и даже $300\text{--}340^\circ\text{C}$ [1, 2].

Ключом к решению вопроса о совместном присутствии тоберморита и ксонотлита в системе $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ могут служить экспериментальные данные специалистов по геотермальным скважинам [6], которые установили, что в процессе добычи перегретого водяного пара в цементном кольце геотермальных скважин, состоящем из цементно-песчаного вяжущего, при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ образуется ксонотлит. Когда добыча пара по разным причинам (ремонтные и другие работы) временно прекращается и температура в скважине сильно снижается, ксонотлит превращается в тоберморит. Когда добыча пара возобновляется и цементный камень вновь нагревается до 200°C и более, наблюдается обратный переход тоберморита в ксонотлит. Многократные взаимные превращения этих фаз приводят к быстрому разрушению цементного кольца геотермальных скважин. Так, по данным [6], они выдерживают не более 15–20 циклов нагрева – охлаждения, после чего необходимы ремонтные работы.

Не исключено, что подобные превращения происходили и у авторов, опубликовавших результаты своих экспериментальных исследований системы $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах [1–3, 7].

Проведенные нами рентгенофазовые и термографические исследования газосиликатных бетонов различных марок по плотности подтвердили наличие тоберморита и ксонотлита в образовавшихся системах, с преобладанием последнего. При этом, содержание тоберморита, ксонотлита

и гидроалюминатных фаз закономерно убывает с уменьшением средней плотности образцов в ряду от D 600 до D 400.

Из изложенного можно сделать следующие выводы, имеющие практическое значение:

- в условиях автоклавирования силикатных и газосиликатных бетонов при температуре $175\text{--}200^\circ\text{C}$ в них возможно образование как тоберморита ($11,3 \text{ \AA}$) так и ксонотлита;

- повышение температуры способствует переходу тоберморита в ксонотлит, т.к. при этом снижается содержание ионов Ca^{2+} в жидкой фазе;

- охлаждение изделий после автоклавирования способствует переходу части или всего ксонотлита в тоберморит, что сопровождается присоединением значительного количества воды к молекуле ксонотлита. Это может привести к локальному увеличению объема твердой фазы и отрицательно повлиять на физико-механические свойства материала. Превращению ксонотлита в тоберморит способствует высокая влажность изделий, поэтому ее необходимо снижать;

- опыт эксплуатации геотермальных скважин свидетельствует о том, что разрушение гидросиликатной связки при взаимных превращениях тоберморит \leftrightarrow ксонотлит наблюдается лишь после 10–15 циклов, поэтому это явление для газосиликатных изделий в большинстве случаев представляет ограниченную опасность.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат, 1965. – 244 с.
2. Горшков В.С., Тимашов В.В., Свельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 406 с.
4. Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. – М.: Недра, 1968. – 200 с.
5. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
6. Абрамов С.А. Разработка тампонажного материала для крепления скважин, эксплуатирующихся в условиях циклического теплового воздействия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 1988. – 26 с.
7. Кафтаева М.В. Проблемы производства и применения автоклавных ячеистых бетонов. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – № 4. – С. 33–35.