

УДК 691.327.332

# ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРОСИЛИКАТНОЙ СВЯЗКИ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш.

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

Тепловыделение при синтезе тоберморита 11,3 Å из извести и кварца равно 125 КДж/кг, а ксонотлита – 50 КДж/кг, что повышает температуру изделий и давление в автоклаве. Даны рекомендации по регулированию состава гидратных фаз газобетона и снижению расхода пара при автоклавировании.

**Ключевые слова:** тоберморит, ксонотлит, автоклавные газобетоны, термодинамические характеристики, гидросиликатная связка, гидроалюминатные фазы газобетона.

## HEAT RELEASE DURING SYNTHESIS 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

Heat release during the synthesis of tobermorite 11,3 Å from lime and silica equals 125 kJ/kg and from xonotlite – 50 kJ/kg, which increases the temperature of products and pressure in the autoclave. The authors provide recommendations on the regulation of the composition of hydrate phases of aerated concrete and reduction of steam consumption during autoclaving.

**Keywords:** tobermorite, xonotlite, autoclaved aerated concretes, thermodynamic features, hydrosilicate bond, hydroaluminat phases of aerated concrete

Известно, что процессы взаимодействия гидроксида кальция с тонкоизмельченным кварцем при автоклавной обработке с образованием гидросиликатов кальция сопровождаются тепловыделением. Численное значение тепловыделения этого процесса очень сложно измерить экспериментальными методами, поэтому здесь необходим теоретический подход.

Результаты таких расчетов приведены в книге [1] в виде графиков. Для реакции образования тоберморита из гидроксида

кальция и кварца при температуре 179°C получена величина  $\Delta H_p = 30\text{--}31$  ккал/моль. Позднее авторы работы получили для этой реакции  $\Delta H_p = 20\text{--}25$  ккал/моль.

Ниже излагаются результаты расчета не только тоберморита, но и ксонотлита при температуре 180°C.

Принимаем следующие численные значения энтальпии образования, а также теплоемкости тоберморита и межфазных соединений, из которых он образуется, ккал (кДж)/моль [1]:

$$\Delta H_{298\text{тб}}^0 = 2556(10684); \quad C_p = 110,6 + 189 \cdot T \cdot 10^{-3}(462,3 + 0,79 \cdot T);$$

$$\Delta H_{\text{SiO}_2}^0 = 217,7(910); \quad C_p = 11,7 + 8,2 \cdot T \cdot 10^{-3}(52,4 + 34,3 \cdot 10^{-3} \cdot T);$$

$$\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2} = 235,5(983,5); \quad C_p = 19,0 + 10,8 \cdot T \cdot 10^{-3}(79,4 + 45,1 \cdot T \cdot 10^{-3}).$$

Величина стандартной энтропии  $S_{298}^0$  равна, кал/моль (Дж/моль):

Тоберморита 146 (610,3); кварца 10,0 (41,8); Ca(OH)<sub>2</sub> – 20 (83,6).

Расчет энтальпии реакции синтеза тоберморита и ксонотлита при температуре 180°C производим по [1]:

1. Рассчитываем энтальпию  $H_{298}$  реакции



$$\Delta H_{298} = -\frac{2556,3}{5} + 235,3 + 1,2 \cdot 217,7 + 0,1 \cdot 68,3 = -7,9 \text{ ккал/моль}.$$

2. Изменение энтропии процесса:

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{146}{5} - 1,2 \cdot 10 - 0,1 \cdot 16,7 = 4,47 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

3. Теплоемкость тоберморита при 180 °C равна:

$$C_p = 110,6 + 189 \cdot 453 \cdot 10^{-3} = 196,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}.$$

4. Молекулярная масса тоберморита:

$$M_{\text{тб}} = 146,8 \text{ Дт (Дт – Дальтон)}.$$

5. Рассчитываем изменения теплоемкости при реакции:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} = 67,15 + 158,6 \cdot 10^{-3} \cdot T = 71,9 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}.$$

6. Теперь рассчитываем тепловыделение реакции при 180 °C:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{т}} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{458} \Delta C_p \cdot dT = 7,9 \cdot 10^3 + 160 (67,15 + 158,6 \cdot 10^{-3} \cdot 453) = \\ &= 7,9 \cdot 10^3 + 160 (67,15 + 71,84) = 7,9 \cdot 10^3 + 22,2 \cdot 10^3 = 30,1 \text{ ккал/моль} = 125,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, результаты расчета тепловыделения тоберморита совпали с данными [1].

Теперь рассчитаем, насколько повысится температура в автоклаве в результате такого тепловыделения.

Для этого рассчитываем удельную теплоемкость тоберморита:

$$C_{p_{\text{уд}}} = \frac{196,2}{146,8} = 1,33 \frac{\text{кал}}{\text{кг}} \cdot \text{K};$$

$$\Delta H_{\text{тб}} = C_p \cdot \Delta t \cdot m.$$



$$\Delta H_{\text{кс}}^0 = 2396,7 \text{ ккал/моль} \quad (10018,2 \text{ кДж/моль});$$

$$S_{\text{кс}}^0 = 121,3/62 = 0,25 \text{ кал/моль} \cdot \text{K} \quad (84,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}).$$

Остальные исходные данные для расчета приведены выше.

$$\Delta H_{298p} = -2396,7 - 5 \cdot 68,3 + 6 \cdot 235,3 + 6 \cdot 217,8 = -13,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{\text{кс}} = -\frac{13,6}{6} = -2,27 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{p453} = 20,25 + 0,8 \cdot 16,7 - 20 - 10 = 3,61 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$C_{p_{\text{кс}}} = 132,25 + 65,2 - 18,35 \cdot 10^{-3} = 197,5 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta a = 132,25 - 19 - 11,2 - 0,17 \cdot 12,65 = 180 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta b = 65,2 - 10,8 - 8,2 - 11,4 = 34,8;$$

$$\Delta H_{\text{т}} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{453} \Delta C_p \cdot dT = -2,27 \cdot 10^{-3} + 155 \cdot (100 + 34,8 \cdot 453 \cdot 10^{-3}) = 2290 \text{ кал/моль};$$

$$M_{\text{кс}} = \text{ИЗ} \cdot C_p = 1,74 \text{ кал/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta H_{\text{уд}} = \frac{2290}{113} = 20,2 \text{ кал/кг};$$

$$\Delta t = \frac{20,3}{1,74} = 11,7 \sim 12 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Таким образом, энтальпия образования ксонотлита из  $\text{Ca(OH)}_2$  и кварца в полтора раза ниже, чем тоберморита.

Здесь  $m = 1 \text{ кг}$ , поэтому

$$\Delta t = \frac{30,1}{1,33} = 22,6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Так как теплоемкость тоберморита несколько выше, чем исходных компонентов, из которых он образуется, принимаем  $\Delta t = 23 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Таким же способом рассчитываем тепловыделение при синтезе ксонотлита.

Рассмотрим реакцию:

В работе [2] показано, что изменение энтальпии в изотермических условиях с небольшой поправкой равно тепловыделению вяжущих систем. Отсюда следует вывод, что тепловыделение при синтезе тоберморита 11,3 А как силикатной связи ячеистых бетонов автоклавного твердения гораздо больше, чем ксонотлита.

Таким образом, судя по произведенным авторами расчетам, тепловыделение,

обусловленное синтезом тоберморитовой связки газосиликата, вызывает локальное повышение температуры во внутренних слоях материала на 22–23 °С, а ксеноотлитовая связка поднимает внутреннюю температуру газобетонного массива на 12 °С.

На рис. 1–3 приведены графики изменения температуры и давления пара в автоклавах, установленные на одном из подмосковных предприятий по производству изделий из ячеистого бетона автоклавного твердения на линии Masa-Henke по ударной технологии.

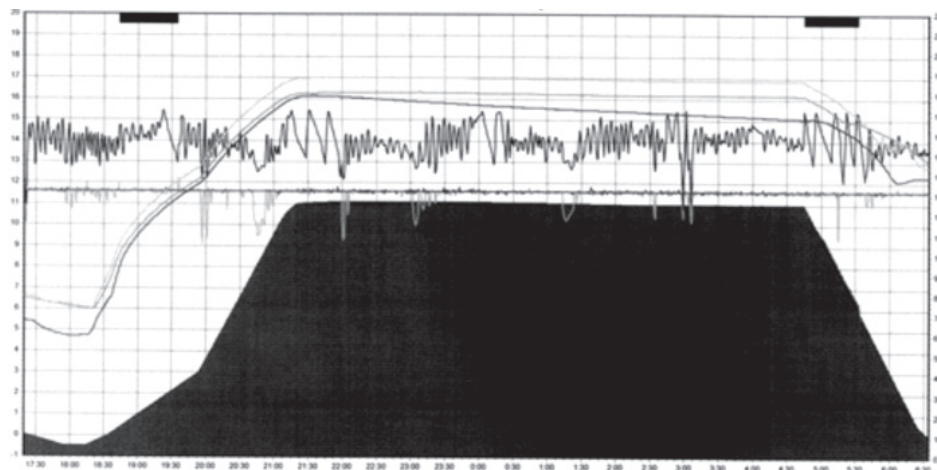


Рис. 1. График автоклавирования газобетона марки D 600

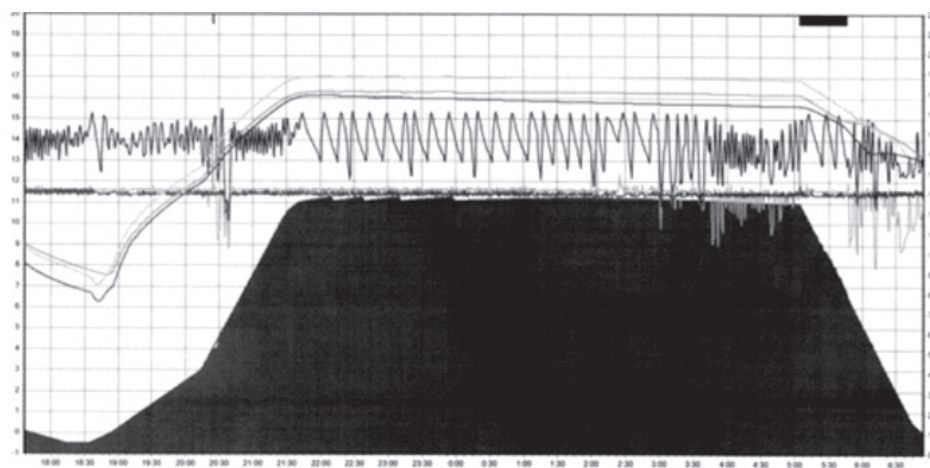


Рис. 2. График автоклавирования газобетона марки D 500

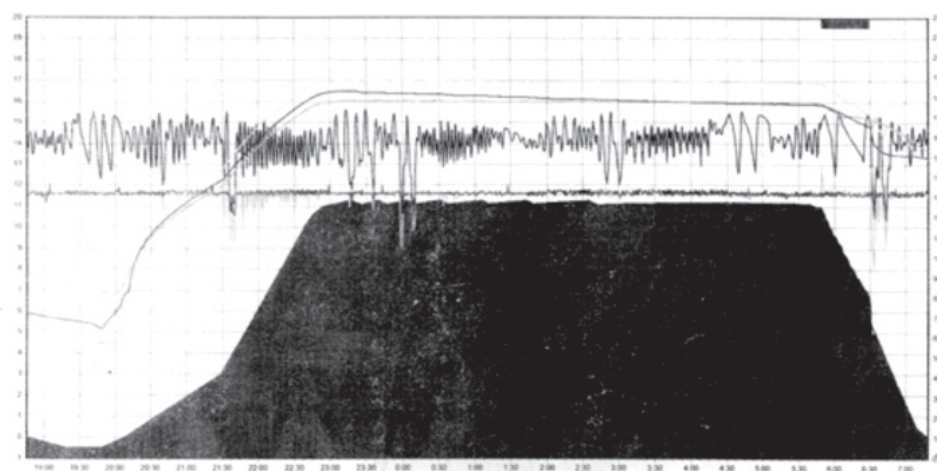


Рис. 3. График автоклавирования газобетона марки D 400

Анализ графиков, характеризующих работу автоклавов, показал следующее:

- при запарке изделий с маркой по плотности D 600 давление пара после выхода на рабочий режим стабильно держится на отметке 11,0 ата (1,1 МПа);

- при автоклавировании газосиликатных изделий с маркой по плотности D 400 и 500 после выхода на режим давление в автоклаве повышается на 0,25–0,3 кгс/см<sup>2</sup> (0,025–0,03 МПа), что вызывает срабатывание автоматического регулирования давления пара в автоклаве. При этом отключается подача пара в автоклав и через несколько минут это давление снижается до заданного значения 1,1 МПа. Затем давление вновь повышается до очередного срабатывания системы автоматического регулирования;

- количество циклов отключения-включения системы автоматического регулирования находится в пределах 2–7, а интервале между ними от 15–20 до 150 минут. Общая их продолжительность колеблется в пределах 2–3,5 часов;

- с течением времени частота циклов переключений снижается. Так, если первые 2 переключения происходят через 15–20 минут, то 2 последних – через 40–50 минут после предыдущего;

- частота и количество пиков включений-отключений подачи пара, а также их острота возрастают по мере увеличения содержания в газосиликате извести и алюминиевой пасты или пудры. Это косвенно свидетельствует о том, что повышение давления пара в автоклаве обусловлено не только синтезом гидросиликатной связки изделий, но и гидроалюминатных фаз. Однако вклад последних в общее тепловыделение, очевидно, относительно мал.

Расчеты показывают, что превращение тоберморита в ксоналит сопровождается поглощением тепла и увеличением энтропии системы.

Из принципа Ле-Шателье следует, что повышение давления и температуры в автоклаве оказывает двоякое влияние на процесс перехода тоберморит ↔ ксоналит.

Энтальпийный фактор сдвигает реакцию вправо, а энтропийный и фактор давления – влево. По видимому, энергетиче-

ский фактор оказывает в данном случае преобладающее влияние, поэтому интенсификация режимов автоклавной обработки способствует образованию ксоналита в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , однако при охлаждении бетонов с высокой влажностью они могут превращаться в тоберморитовые [3].

### Выводы

Силикатные бетоны на ксонотлитовой связке отличаются более высокой атмосферостойкостью, чем на тоберморитовой [4, 5], однако их производство требует повышенных энергозатрат и при этом нет гарантии стабильности их фазового состава в нормальных температурных условиях. В связи с этим рекомендуется производить сушку газосиликатных изделий сразу после их выгрузки из автоклава до остаточной влажности не выше 20 %, что будет способствовать стабилизации их фазового состава и эксплуатационных характеристик.

Изложенные выше результаты автоклавной обработки газосиликатных изделий с марками по плотности D 400 и D 500 дают основание рекомендовать при производстве в первые 3–4 часа после выхода на режим снизить давление подаваемого пара на 0,025–0,03 МПа, что позволит на несколько процентов сократить энергозатраты на производство изделий за счет рационального использования тепловыделения при синтезе гидросиликатной и гидроалюминатной связки изделий.

### Список литературы

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Рахимбаев И.Ш. Расчет марочной прочности мелкозернистых бетонов с применением термодинамики: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012 – 21 с.
3. Абрамов С.А. Разработка тампонажного материала для крепления скважин, эксплуатирующихся в условиях циклического теплового воздействия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 1988. – 26 с.
4. Куатбаев К.К., Ройзман П.А. Ячеистые бетоны на малокварцевом сырье; под ред. Ю.М. Бутта – М.: Стройиздат, 1972. – 192 с.
5. Куатбаев К.К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1981. – 246 с.