

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, В. В. САВЕНКОВ, В. Л. ЧЕРНЯВСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ
НА РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 20 XI 1972)

Гидросиликаты кальция (ГСК) определяют свойства материалов, полученных в результате минеральных превращений в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. В этой связи определенный интерес представляет вопрос о растворимости ГСК в водной среде (рН 10–12,5), характерной для реальных условий, в которых существуют силикатные или цементные строительные материалы. Расчет растворимости ГСК в зависимости от величины рН равновесного раствора проводился с учетом диссоциации ГСК

Т а б л и ц а 1

Уравнения закона действующих масс для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ГСК
в водных растворах

№№ п.п.	Стехиометрическая формула	$a \lg [\text{Ca}^{2+}] + b \lg [\text{SiO}_3^{2-}] + c \text{pH} = \lg K$
1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\lg \text{Ca}^{2+} + 2\text{pH} = 22,9$
2	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3 \lg \text{Ca}^{2+} + 2 \lg \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{pH} = 17,73$
3	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	$\lg \text{Ca}^{2+} + 2 \lg \text{SiO}_3^{2-} - 2\text{pH} = -32,05$
4	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\lg \text{Ca}^{2+} + \lg \text{SiO}_3^{2-} = -5,89$
5	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	$5 \lg \text{Ca}^{2+} + 6 \lg \text{SiO}_3^{2-} - 2\text{pH} = -61,58$
6	$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$4 \lg \text{Ca}^{2+} + 3 \lg \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{pH} = 2,4$
7	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,47\text{H}_2\text{O}$	$2 \lg \text{Ca}^{2+} + \lg \text{SiO}_3^{2-} - 2\text{pH} = 15,69$
8	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$2 \lg \text{Ca}^{2+} + 3 \lg \text{SiO}_3^{2-} - 2\text{pH} = -40,72$

на ионы Ca^{2+} , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ и H_2SiO_3 , так как концентрация ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$, HSi_2O_5^- , $\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$ в этих условиях на несколько порядков меньше.

Константы диссоциации ГСК рассчитывались по термодинамическим данным ⁽¹⁾, для метакремневой кислоты использовали величины констант, полученные Роллером и Эрвином ⁽²⁾. Расчет проводился с учетом образования дисиликатных ионов.

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HSiO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{SiO}_3)} = 10^{-9,8},$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{SiO}_3^{2-})}{(\text{HSiO}_3^-)} = 10^{-12,16}, \quad (1)$$

$$K_3 = \frac{(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})}{(\text{HSiO}_3^-)^2} = 10^{3,34}.$$

Уравнения (1) позволяют выразить концентрацию любого иона кремневой кислоты, например $[\text{SiO}_3^{2-}]$, через константы K_1 , K_2 , K_3 и суммарную концентрацию C кремневой кислоты в растворе:

$$C = [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] + 2[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}], \quad (2)$$

$$[\text{SiO}_3^{2-}] = \frac{1}{2K_3(\text{H}^+)^2} \left[\sqrt{2CK_3(\text{H}^+)^2 + \left(1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_2} + \frac{(\text{H}^+)^2}{K_1K_2}\right)^2} - \left(1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_2} + \frac{(\text{H}^+)^2}{K_1K_2}\right) \right]. \quad (3)$$

Подставив выражение (3) в уравнения закона действующих масс для гидросиликатов кальция (табл. 1) с учетом стехиометрических коэффициентов и соотношения между концентрацией C и $[\text{Ca}^{2+}]$, получаем уравнения, связывающие суммарную концентрацию C (2) и равновесную концентрацию водородных ионов.

По уравнению (3) и данным табл. 1 рассчитаны кривые растворимости ГСК в зависимости от pH раствора (рис. 1а). На кривых растворимости кружками отмечены точки, соответствующие насыщенным растворам ГСК в воде. Видно, что афвиллит образует пересыщенный раствор по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, трускотит дает пересыщенный раствор по отношению к кремневой кислоте. Остальные ГСК (гиллебрандит, фюшагит, ксонотлит,

тоберморит, гиролит) образуют насыщенные растворы с высокими значениями pH 10,7–11,7. При этом для них растворимость по кремневой кислоте равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, а растворимость по Ca^{2+} растет с увеличением основности ГСК от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

В реальных условиях (силикатные и цементные материалы) в равновесии в растворе с гидросиликатами кальция находится гидрат окиси кальция. В этом случае равновесие концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{H}^+]$ связано уравнениями, приведенными в табл. 1, и уравнением $\lg[\text{Ca}^{2+}] = 22,9 - 2 \text{ pH}$. Результаты рассмотрения системы ГСК — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — H_2O приведены на рис. 1б, откуда следует, что растворимость исследованных гидросиликатов кальция в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на несколько порядков меньше растворимости последнего. Характерно, что растворимость гидросиликатов кальция увеличивается с уменьшением их основности.

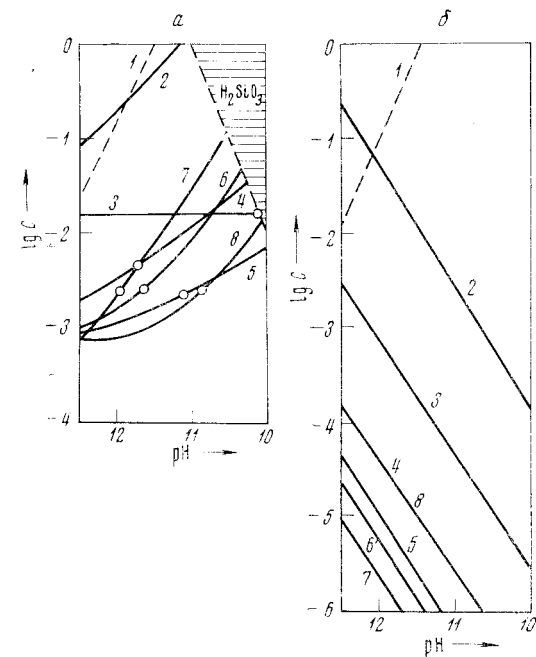


Рис. 1. Растворимость ГСК в системах ГСК — H_2O (а), ГСК — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — H_2O (б) в зависимости от pH: 1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 — афвиллит; 3 — трускотит; 4 — ксонотлит; 5 — геролит; 6 — тоберморит; 7 — фюшагит; 8 — гиллебрандит

Кроме того, присутствие гидрата окиси кальция в водном растворе гидросиликатов кальция в исследованном диапазоне pH значительно уменьшает их растворимость.

Полученные результаты по растворимости ГСК в системах ГСК — H_2O и ГСК — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — H_2O могут быть использованы при изучении поведения ГСК в процессе их образования и в условиях взаимодействия с внешней средой.

Поступило
15 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян, Термодинамика силикатов, М., 1972. ² P. S. Roller, G. Ervin, J. Am. Chem. Soc., **62**, 461 (1940).