

УДК 538.953+544.322

https://doi.org/10.33619/2414-2948/50/02

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО СИЛИКАТА НАТРИЯ

©Баймуратова Г. А., Ошский технологический университет,
г. Ош, Кыргызстан, bgulvara@mail.ru

©Омурбекова Г. К., канд. техн. наук, Киргизско-узбекский университет,
г. Ош, Кыргызстан, gulzat_omurbekova@mail.ru

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE REACTION OF HIGH MODULUS SODIUM SILICATE

©Baimuratova G., Osh Technological University, Osh, Kyrgyzstan, bgulbara@mail.ru

©Omurbekova G., Ph.D., Kyrgyz-Uzbek University,
Osh, Kyrgyzstan, gulzat_omurbekova@mail.ru

Аннотация. Исследуется и анализируется реакция образования высокомодульного силиката натрия. Термодинамическим методом с использованием уравнения второго начала термодинамики, закона Кирхгофа и уравнения Гиббса определен изобарно-изотермический потенциал реакции ΔZ_T^0 . В реакции соединений использованы необходимые табличные данные и проведен термодинамический анализ для четырех химических реакций. Составлены реакции уравнения изменения изобарно-изотермического потенциала $\Delta Z = f(T)$ в зависимости от температуры. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что первая реакция является практически наиболее приемлемой для получения силикатной энергии.

Abstract. The thermodynamic method is based on the study and analysis of the formation of high-modulus sodium silicate. It is determined by the thermodynamic method of the isobaric-isothermal reaction potential using the equation of the second law of thermodynamics, the Kirchhoff law and the Gibbs equation. To conduct a thermodynamic analysis for all in the reaction of the compounds, the necessary tabular data were used, and a thermodynamic analysis was performed for four chemical reactions. Equations of changes in the isobaric-isothermal potential as a function of temperature are compiled for all reactions. Based on the results obtained, it was concluded that the first reaction is practically the most acceptable for the production of silicate energy.

Ключевые слова: кремнезем, силикат щелочных металлов, глинозем, рН среда, коллоидный раствор, силикат и бикарбонат ионов гидролиза, концентрация кремнезема.

Keywords: silica, alkali metal silicate, alumina, pH medium, colloid, silicate and bicarbonate ions hydrolysis, concentration of silica.

Введение

Термодинамические расчеты, показывают, что теплотворная способность силиката многократно превышает показатели известных энергоносителей, а именно — 1 кг силикатного топлива эквивалентен 1 т мазута [1].

Перспективность применения высокомолекулярного силиката натрия исходным веществом источника новой энергии предопределяет необходимость основательного изучения условий протекания физико–химических реакций [1].

Известно, что термодинамический метод исследования позволяет охватывать всю совокупность сложных явлений, происходящих при химических взаимодействиях и фазовых превращениях (термодинамический потенциал в узком смысле) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS$$

При этом, термодинамический метод, являясь статистическим, применим только исследованию макросистем с большой «массой» и позволяет определять:

- энергетическую возможность и направление протекания реакций;
- тепловые изменения, позволяющие рассчитывать тепловые балансы процессов реакций;
- предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений;
- максимальные равновесные концентрации продуктов реакций и предельный их выход;
- пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных продуктов;
- выбор оптимального режима протекания реакций (температуры, давления и концентрации реагирующих веществ) [2, 3].

Методы исследования

Основной целью термодинамического анализа является определение изобарно-изотермического потенциала реакции ΔZ_T^0 . Эту задачу можно решить, применяя уравнения второго начала термодинамики, закон Кирхгофа и уравнения Гиббса. Для проведения термодинамического анализа необходимы следующие данные для всех участвующих в реакции соединений:

1. Стандартные термодинамические константы, т.е. ΔH_{298}^0 — изменение энтальпии при образовании данного вещества при 298⁰К и S_{298}^0 — энтропия вещества при 298⁰К;
2. Температура фазовых превращений: $T_{пр}$ — температура полиморфного превращения; $T_{пл}$ — температура плавления; $T_{исп}$ — температура испарения.
3. Изменения энтальпии при фазовых превращениях: $\Delta H_{пр}$ — изменение энтальпии при полиморфном превращении; $\Delta H_{пл}$ — изменение энтальпии при плавлении; $\Delta H_{исп}$ — изменение энтальпии при испарении;
4. Уравнение температурной зависимости теплоемкости для всего рассматриваемого температурного интервала в виде степенной функции:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Для химических реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, второй закон запишется в виде следующего уравнения:

$$\Delta H = \Delta Z + T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔH — полная теплота процесса (энтальпия); ΔZ — изобарный потенциал процесса; ΔS — изменение энтропии системы; T — температура процесса.

Согласно уравнению (1), зная ΔH и ΔS , всегда можно определить ΔZ . Для того чтобы определить ΔH , ΔZ и S при любой температуре, необходимо знать их функциональную зависимость от температуры процесса.

Энтальпия системы, согласно уравнению Кирхгофа, с температурой изменяется по формуле:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

где $\Delta C_p = \sum C_{\text{кон.пр}} - \sum C_{\text{исх.вещ}}$ — есть разность суммы теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, т. е. общее изменение теплоемкости системы в результате химической реакции. С другой стороны, известно, что:

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (3)$$

поэтому при $T=298$ °К и $p=1$ атм. уравнение можно записать:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (4)$$

$$S^0_T = S^0_{298} + \int \frac{C_p dT}{T} \quad (5)$$

Для изменения энтропии получим:

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}. \quad (6)$$

Если уравнения (4) и (6) подставить в уравнение (2), то получим:

$$\Delta Z^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S^0_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

Проведен термодинамический анализ следующих химических реакций:

1. $3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$;
2. $3\text{SiO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$;
3. $3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SO}_3$;
4. $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Исходными данными для анализа служили термодинамические данные, взятые из Таблицы.

Таблица.

ИСХОДНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ [2–3]

Соединение	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0	S_{298}^0	$C_p = f(T)$			Интервал температур, в К
				а	в 10^{-3}	с 10^5	
Na ₂ CO ₃	-270,3	-250,4	32,5	29,29	9,66	-5,18	—
Na ₂ O·3SiO ₂	-809,65	-766,05	51,6	48,25	26,69	-4,98	298–1000
CO ₂	-94,05	-94,26	51,06	10,55	2,16	-2,04	298–2500
NaCl	-98,232	-91,785	17,3	10,98	3,9	—	298–1073
H ₂ O	-57,798	-54,635	45,106	7,17	2,56	0,08	—
HCl	-22,063	-22,769	44,617	6,34	1,1	0,26	—
SiO ₂	-217,75	-204,75	10	11,22	8,2	-2,7	298–848
Na ₂ SO ₄	-330,9	-302,78	35,73	23,5	31,74	—	298–450
SO ₃	-94,45	-88,52	61,24	13,7	6,42	-3,12	298–1200
NaOH	-101,99	-90,1	12,5	19,2	—	—	298–593
Na ₂ SiO ₃	-55,2	-54,9		31,14	9,6	-6,47	298–1361

На основе указанных данных Таблицы для всех реакций составлены следующие уравнения изменения изобарно-изотермического потенциала $\Delta Z = f(T)$ с температурой:

- $\Delta Z_T = 23426 + 4,15T \ln T + 2,7 \cdot 10^{-3}(T)^2 - 3,13 \cdot 10^5(T)^{-1} - 85T$
- $\Delta Z_T = 55753 + 1,86T \ln T + 3 \cdot 10^{-3}(T)^2 - 1,78 \cdot 10^5(T)^{-1} - 59,43T$
- $\Delta Z_T = -13460 - 3,77T \ln T + 23,23 \cdot 10^{-3}(T)^2 - 27,75T$
- $\Delta Z_T = 310688 + 11,31T \ln T - 1,98 \cdot 10^{-3}(T)^2 + 1,845 \cdot 10^5(T)^{-1} + 184,2T$

На основе полученных уравнений рассчитаны изменение изобарно-изотермического потенциала в температурном интервале 298-2000 К, а также результаты представлены на Рисунке 1-4.

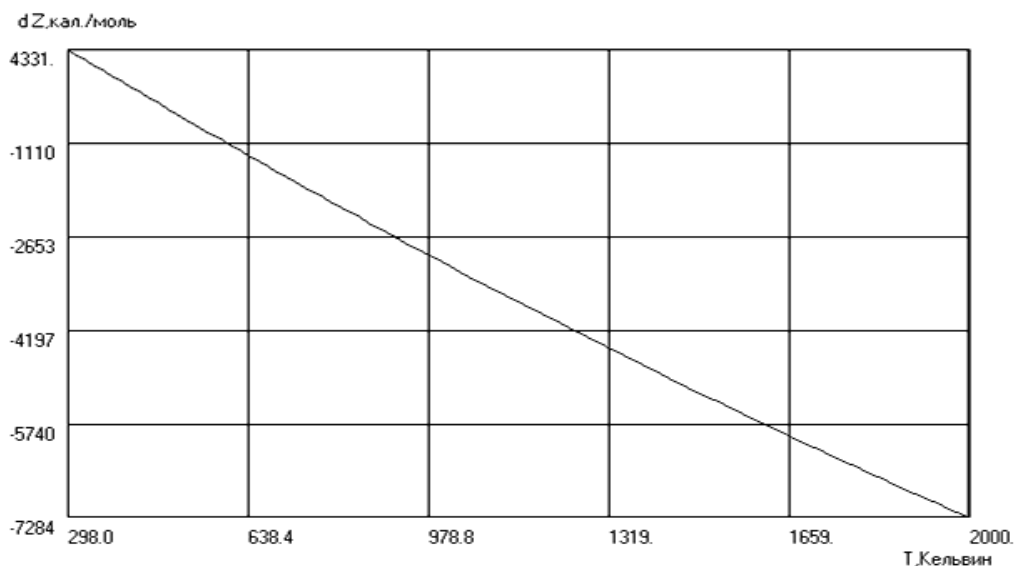


Рисунок 1. Зависимость $\Delta Z^0=f(T)$ для реакции $3SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot 3SiO_2 + CO_2$.

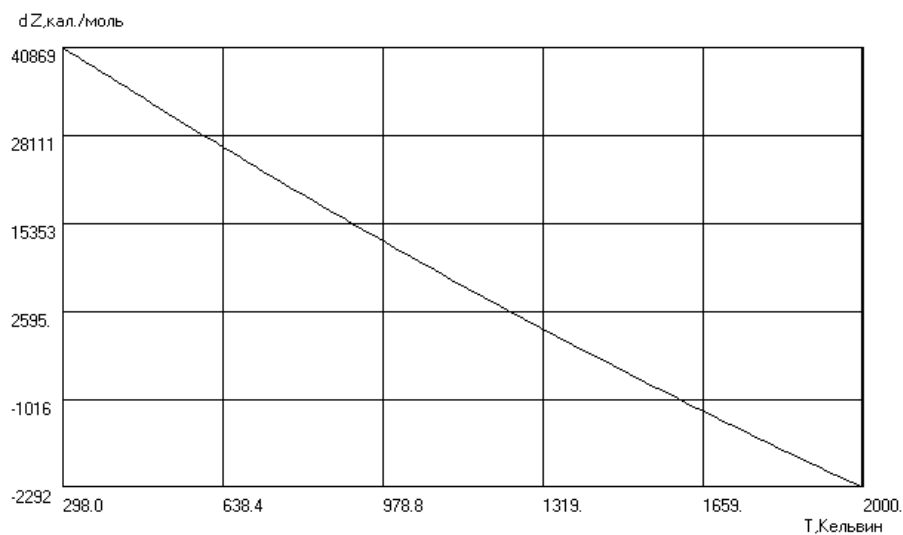


Рисунок 2. Зависимость $\Delta Z^0=f(T)$ для реакции $3SiO_2 + 2NaCl + H_2O = Na_2O \cdot 3SiO_2 + 2HCl$.

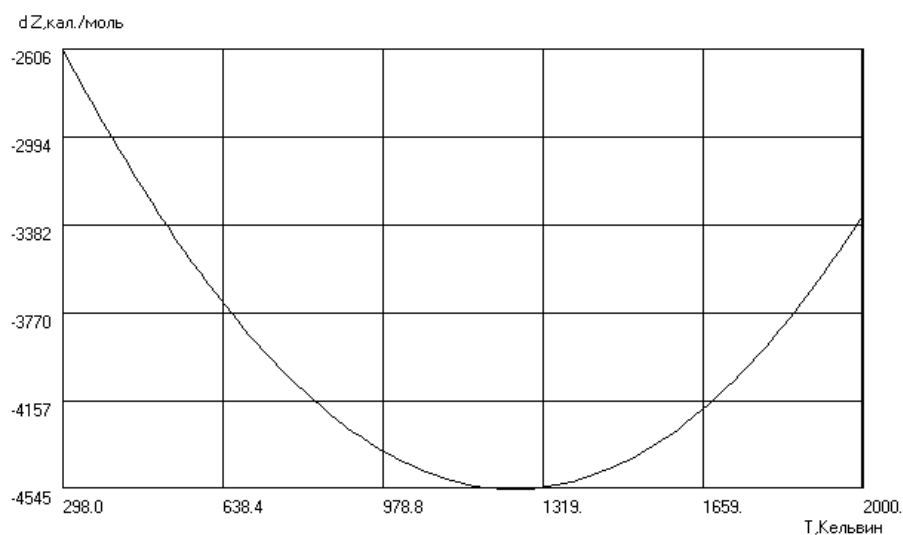


Рисунок 3. Зависимость $\Delta Z^0=f(T)$ для реакции $3SiO_2 + Na_2SO_4 = Na_2O \cdot 3SiO_2 + SO_3$.

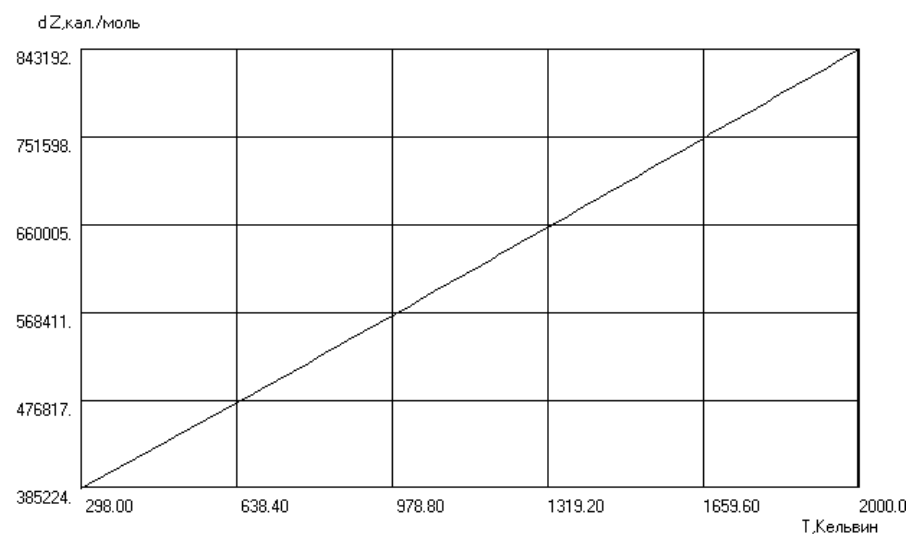


Рисунок 4. Зависимость $\Delta Z^0=f(T)$ для реакции $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$.

Как известно, знак ΔZ при данной температуре всегда будет определять направление реакции, при этом реакция будет идти до конца в том направлении, которое соответствует отрицательному значению ΔZ [4].

Анализ реакции $3SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot 3SiO_2 + CO_2$ (Рисунок 1) показывает, что реакция образования термодинамически возможна начиная с 370°К.

Анализ реакции $3SiO_2 + 2NaCl + H_2O = Na_2O \cdot 3SiO_2 + 2HCl$ (Рисунок 2) показывает, что реакция образования термодинамически возможна начиная с 137 °К.

Анализ реакций $3SiO_2 + Na_2SO_4 = Na_2O \cdot 3SiO_2 + SO_3$ и $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$ (Рисунки 3–4) показывает, что реакции в рассматриваемом интервале практически невозможны. Таким образом, на основании полученных кривых зависимостей можно определить интервал температур, в котором возможна та или иная реакция.

Вывод

Таким образом, из рассмотренных четырех реакций первый способ образования высокомолекулярного силиката является наиболее выгодным для получения силикатной энергии. В дальнейших исследованиях будут проведены экспериментальная проверка полученного результата с использованием термодинамического анализа.

Список литературы:

1. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 352 с.
2. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
3. Баймуратова Г. Омурбекова Г. Ысманов Э. Приготовление водных растворов на основе Таш-Кумырского кремнезема (силиката щелочах метолов) // Проблемы науки. 2017. №7(20). С. 10-14.
4. Матисаков Ж. Термодинамический анализ реакций образования высокомолекулярного силиката натрия // Вестник ОшГУ. 2005. №2. С. 101-105.
5. Злотников И. И., Плескачевский Ю. М. Силикаторганические СОЖ-опыт разработки и перспективы применения (обзор) // Трение и износ. 2006. Т. 27. №3. Р. 318-329.
6. Zhang Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin // Thermochemica Acta. 2013. V. 565. P. 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>
7. Bernal S. A. et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends // Cement and Concrete Composites. 2011. V. 33. №1. P. 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>
8. Egorov A. A., Sokolov B. A., Shimkin A. A. Investigation of the Making of High-Modulus Sodium Silicate from Sulfate Batch Without Using a Reducer // Glass and Ceramics. 2014. V. 71. №7-8. P. 233-235. <https://doi.org/10.1007/s10717-014-9659-1>

References:

1. Babushkin, V. I., & Matveev, G. M., & Mchedlov-Petrosyan, O. P. (1972). Termodinamika silikatov. Moscow. (in Russian).
2. Karapetyants, M. Kh., & Karapetyants, M. L. (1968). Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv. Moscow. (in Russian).

3. Baimuratova, G., Omurbekova, G., & Ysmanov, E. (2017). Prigotovlenie vodnykh rastvorov na osnove Tash-Kumyrskogo kremnezema (silikata shchelochakh metolov). *Problemy nauki*, (7), 10-14. (in Russian).

4. Matisakov, Zh. (2005). Termodinamicheskii analiz reaktsiii obrazovaniya vysokomodul'nogo silikata natiriya, *Vestnik OshGU*, (2), 101-105. (in Russian).

5. Zlotnikov, I. I., & Pleskachevskii, Yu. M. (2006). Silicate-organic cutting fluids - experience of development and application (review). *Journal of Friction and Wear*, 27(3), 318-329. (in Russian).

6. Zhang, Z., Provis, J. L., Wang, H., Bullen, F., & Reid, A. (2013). Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. *Thermochimica Acta*, 565, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>

7. Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., & De Gutierrez, R. M. (2011). Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>

8. Egorov, A. A., Sokolov, B. A., & Shimkin, A. A. (2014). Investigation of the Making of High-Modulus Sodium Silicate from Sulfate Batch Without Using a Reducer. *Glass and Ceramics*, 71(7-8), 233-235. <https://doi.org/10.1007/s10717-014-9659-1>

Работа поступила
в редакцию 17.12.2019 г.

Принята к публикации
21.12.2019 г.

Ссылка для цитирования:

Баймуратова Г. А., Омурбекова Г. К. Термодинамическое исследование реакции образования высокомолекулярного силиката натрия // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №1. С. 14-20. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/50/02>

Cite as (APA):

Baimuratova, G., & Omurbekova, G. (2019). Thermodynamic Analysis of the Reaction of High Modulus Sodium Silicate. *Bulletin of Science and Practice*, 6(1), 14-20. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/50/02> (in Russian).