

DOI: 10.12737/article_5a001abbee30a1.38201809

Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Рахимбаев И.Ш., канд. техн. наук, инж.-иссл.,
Попеску Н.М., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЕРИФИКАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

girl-rock-star@mail.ru

Предложен способ уточнения численных значений изобарно – изотермических потенциалов гексагональных и кубических гидроалюминатов кальция путём сравнения величин их расчётной растворимости с экспериментальными данными. На основе уточнённых величин термодинамических свойств этих соединений произведён прогноз превращений гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму, которая согласуется с экспериментальными данными.

Ключевые слова: гидроалюминат кальция, гексагональная и кубическая сингонии, активность и концентрация ионов, верификация, изобарно – изотермический потенциал.

Гидроалюминаты кальция $m\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ играют существенную роль в процессах твердения строительных изделий и конструкций на основе портландцемента, глинозёмистого цемента и т.п..

Некоторые из гидроалюминатов кальция, например, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, относятся к гексагональной сингонии. Даже в нормальных условиях (температура 20 – 25 °С) они являются нестабильными и превращаются в шестиводный гидроалюминат кальция кубической сингонии $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1–4]. Повышение температуры ускоряет этот процесс [1–5]. Такие фазовые переходы отрицательно влияют на физико-механические свойства цементного камня, особенно на основе глинозёмистых вяжущих.

В книгах [6, 7] произведён термодинамический расчёт процессов гидратного фазообразования в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25–150 °С. Авторы пришли к выводу, что при температуре 25 °С, независимо от соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, устойчив гексагональный гидроалюминат кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, который лишь при температуре 125 °С и выше превращается в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кубической сингонии.

Результаты расчётов авторов [6, 7] не согласуются с экспериментальными данными [1 – 5, 8, 9], поэтому необходимы дополнительные исследования по этому вопросу.

В данной работе предлагается термодинамический анализ процессов превращения гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму с использованием уточнённых исходных данных.

Методика расчётов основана на известных законах и формулах термодинамики [10–12]. Для

верификации исходных величин изобарно – изотермических потенциалов гидроалюминатов кальция производилось сравнение расчётных величин их растворимости с экспериментальными данными.

Приведенные в различных литературных источниках численные значения изобарно – изотермических потенциалов ΔG_{298}^0 часто существенно отличаются. Фазовые превращения гидроалюминатов кальция сопровождаются сравнительно небольшими термодинамическими эффектами, поэтому при решении наших задач предъявляются повышенные требования к точности исходных данных для расчётов. В связи с этим произведём верификацию численных значений ΔG_{298}^0 различных гидроалюминатов кальция.

Для этого сопоставим полученные расчётным путём величины равновесной растворимости гидроалюминатов кальция различного состава с экспериментальными данными, а также с диаграммами состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [1, 2, 13].

Начнём с низкоосновного гидроалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}). Для него приведены следующие величины – ΔG_{298}^0 , ккал/моль: 1096 [6], 1103,7 [7].

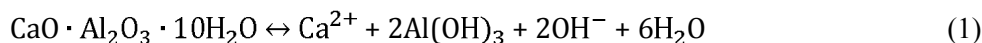
В книге [13] отмечается, что растворимость CAH_{10} исследовалась в работе [14], однако приведенные в ней результаты недостаточны для расчёта изобарно – изотермического потенциала этого соединения.

Растворение в воде CAH_{10} возможно с образованием аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в осадке либо иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в жидкой фазе.

Алюминат – ион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ образуется в значительных количествах в высокощелочной среде ($\text{pH} \sim 12$), поэтому в данном случае принимаем,

что растворение САН_{10} происходит с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ниже приводится расчёт процессов растворения САН_{10} при использовании различных исходных данных для этого гидроалюмината.



ΔG_{298}^0 для САН_{10} принимаем, согласно [6], равным 1103,7 ккал/моль.

При этом получаем, ккал:

$$\Delta G_p^0 = 1103,7 - 2 \cdot 273 - 2 \cdot 37,6 - 6 \cdot 56,7 - 1322 = 10,1$$

$\lg K_p = -7,40$. Величину $\lg K_p$ можно рассчитать из уравнения реакции растворения САН_{10} :

$$K_p = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 4 [\text{Ca}^{2+}]^3; \lg [\text{Ca}^{2+}] = -2,67; [\text{Ca}^{2+}] = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,12 \text{ мг/л.}$$

Необходимо пересчитать эту величину активности ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}] = a$ на концентрацию c по формуле $c = a/\gamma$, где γ - коэффициент активности, который можно рассчитать по методике, изложенной в [13].

Для этого рассчитаем ионную силу раствора: $f = 0,5 \cdot (2,14 \cdot 4 + 2 \cdot 2,14) \cdot 10^{-3} = 6,4 \cdot 10^{-3}$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 2,14 \cdot 10^{-3} = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \gamma_{\text{OH}^-} = 0,944; \text{pH} = 11,6.$$

Исходя из изложенного, принимаем ΔG_{298}^0 для САН_{10} округлённо - 1104 ккал/моль.

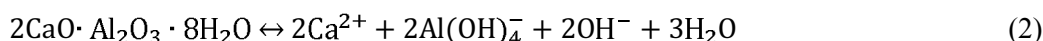
Рассмотрим ΔG_{298}^0 гексагонального гидроалюмината $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для него в техни-

$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,63; c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,19 \text{ г/л}$. Эта величина согласуется с диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, согласно которой САН_{10} стабилен при концентрации Ca^{2+} 0,18 г/л и выше.

Рассчитаем pH среды в жидкой фазе, находящейся в равновесии с САН_{10} :

ческой литературе приводятся следующие величины - ΔG_{298}^0 : 1142 [6]; 1151,5 [7]; $1152,9 \pm 0,2$ [13].

Произведём их верификацию.



$$\Delta G_p^0 = 1142 - 2 \cdot 37,6 - 2 \cdot 312 - 2 \cdot 132,2 - 3 \cdot 56,7 = 8,3 \text{ ккал/моль.}$$

$$\lg K_p = 6,08; K_p = [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{OH}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}]^6; [\text{Ca}^{2+}] = 9,77 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 5,47 \text{ г/л CaO.}$$

Полученный результат говорит о том, что величина ΔG_{298}^0 сильно занижена, так как растворимость $\text{С}_2\text{АН}_8$ не превышает 0,4 - 0,5 г/л CaO [13].

Проверим цифру - 1153 ккал/моль. $\Delta G_p^0 = 19,3 \text{ ккал/моль;}$

$$\lg K_p = -14,1; \lg [\text{Ca}^{2+}] = -2,35; [\text{Ca}^{2+}] = 4,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,25 \text{ г/л CaO.}$$

$$f = 0,5 \cdot (4,47 \cdot 4 + 2 \cdot 4,47) \cdot 10^{-3} = 13,4 \cdot 10^{-3}; \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,54; c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,25/0,54 = 0,46 \text{ г/л.}$$

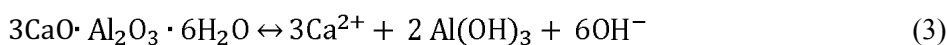
$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 4,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,45 \text{ г/л Al}_2\text{O}_3; \lg \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = -0,08; \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 0,83; c_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 0,54 \text{ г/л Al}_2\text{O}_3.$$

$$[\text{OH}^-] = 4,47 \cdot 10^{-3}; \gamma_{\text{OH}^-} = 0,93; \text{pH} = 11,7.$$

Экспериментальное значение концентраций CaO равно 0,46 г/л, а Al_2O_3 0,42 г/л [15]; 0,40 и 0,37 г/л, соответственно, что близко к расчётным величинам. В связи с этим принимаем для $\text{С}_2\text{АН}_8$ величину $\Delta G_{298}^0 = -1153 \text{ ккал/моль.}$

Рассмотрим ΔG_{298}^0 кубического гидроалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для него в

технической литературе приводятся следующие величины - ΔG_{298}^0 , ккал/моль: 1205,2 [6]; 1198,4 [7]; $1201,9 \pm 0,5$ [13]. При верификации этих величин принимаем, что растворение $\text{С}_3\text{АН}_6$ в воде происходит с преимущественным образованием аморфного гидроксида алюминия, поэтому запишем:



$$\Delta G_p^0 = 1205,2 - 3 \cdot 132,2 - 2 \cdot 273 - 6 \cdot 37,6 = 37 \text{ ккал/моль}$$

$$\lg K_p = -27,12; \lg K_p = 1,2 + 9 \lg [\text{Ca}^{2+}]; [\text{Ca}^{2+}] = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,04 \text{ г/л CaO.}$$

По данным [15] растворимость C_3AH_6 в воде по CaO составляет 0,1 – 0,14 г/л, поэтому полученное расчётное значение занижено.

Примем $\Delta G_{298}^0 = 1198,4$ ккал/моль. При этом получим:

$\Delta G_p^0 = 30,2$ ккал/моль; $K_p = -22,14$; $[Ca^{2+}] = 2,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л = 0,14 г/л CaO . Эта величина

$$\Delta G_p^0 = 31,8 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = -23,3; \lg [Ca^{2+}] = -2,72; [Ca^{2+}] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,1 \text{ г/л } CaO; \\ [OH^-] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пересчитаем активность ионов на концентрацию:

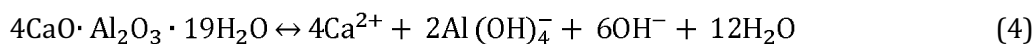
$$f = 0,5 \cdot (1,9 \cdot 4 + 1,9 \cdot 2) \cdot 10^{-3} = 5,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \gamma_{Ca^{2+}} = -0,18; c_{Ca^{2+}} = 0,15 \text{ г/л } CaO.$$

$$[OH^-] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; pH = 11,6.$$

Полученные величины согласуются с экспериментом, поэтому принимаем ΔG_{298}^0 для C_3AH_6 равным – 1200 ккал/моль.

Произведём верификацию ΔG_{298}^0 гексагонального гидроалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot$



$$\Delta G_p^0 = 2096,3 - 4 \cdot 132,2 - 2 \cdot 312 - 6 \cdot 37,6 - 12 \cdot 56,7 = 37,5 \text{ ккал/моль}$$

$$\lg K_p = -27,5; K_p = [Ca^{2+}]^4 [Al(OH)_4^-]^2 [OH^-]^6;$$

$$\lg K_p = 0,45 + 12 \lg [Ca^{2+}]; [Ca^{2+}] = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,26 \text{ г/л } CaO.$$

Полученная величина в 2 – 2,5 раза ниже экспериментальных значений [2, 5]. Это обусловлено тем, что принятая в основу расчётов цифра $\Delta G_{298}^0 = -2096$ ккал/моль завышена.

$$\Delta G_p^0 = -35 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = -25,16; [Ca^{2+}] = -2,17; [Ca^{2+}] = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,38 \text{ г/л } CaO.$$

$$f = 0,5 \cdot (6,76 \cdot 4 + 0,5 \cdot 6,76 + 1,5 \cdot 6,76) \cdot 10^{-3} = 0,02; \sqrt{f} = 0,14; \lg \gamma_{Ca} = -0,27; \gamma_{Ca} = 0,53; c_{Ca^{2+}} = 0,72 \text{ г/л,}$$

что ниже экспериментальных данных. В связи с этим тестируем величину ΔG_{298}^0 для C_4AH_{19} равную – 2092 ккал/моль.

$$\Delta G_{298}^0 = -2092; \Delta G_p^0 = 37,5 - 4,3 = 33,2; \lg K_p = -24,3; \lg [Ca^{2+}] = -2,06 = 3,94; [Ca^{2+}] = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,49 \text{ г/л } CaO; f = 0,5 \cdot (4 \cdot 8,7 + 0,5 \cdot 8,7 + 1,5 \cdot 8,7) \cdot 10^{-3} = 26 \cdot 10^{-3}; c_{OH^-} = 0,99 \text{ г/л}; \gamma_{OH} = 0,93; pH = 12,1.$$

Полученная расчётная величина растворимости C_4AH_{19} , равная 0,99 г/л CaO , согласуется с экспериментов, так как этот гидроалюминат

находится на нижнем уровне экспериментального значения растворимости C_3AH_6 по ионам Ca^{2+} . Если её пересчитать на растворимость, то она возрастёт более чем в полтора раза, поэтому примем для C_3AH_6 величину $\Delta G_{298}^0 = -1200$ ккал/моль. Она согласуется с данными [13]. При этом получим:

$19H_2O$. Для него приводятся следующие величины, ккал/моль:

- 2092 [6]; - 2096,3 [7]; - $2093,8 \pm 0,3$ [13]. Первая и последняя близки, а второе значительно больше их, поэтому протестируем сначала величину – 2096,3.

В данном случае растворение гидроалюмината кальция происходит с образованием в качестве алюминатного соединения не $Al(OH)_3$, а иона $Al(OH)_4^-$.

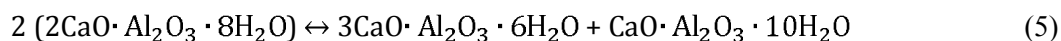
Протестируем величину $\Delta G_{298}^0 = -2093,8$ ккал/моль. Получим:

кальция устойчив лишь в среде, где содержание гидроксида кальция близко к 1 г/л в пересчёте на CaO .

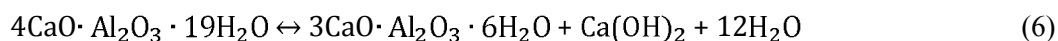
$$[Al(OH)_4^-] = 0,5 [Ca^{2+}] = 4,357 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,44 \text{ г/л } Al_2O_3; c_{Al(OH)_4^-} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0,55 \text{ г/л } Al_2O_3; pH = 12,1.$$

Полученное значение растворимости C_4AH_{19} по Al_2O_3 не реализуется на практике, так как часть ионов алюминия выпадает в осадок в виде гидроксида этого металла.

На основе верификации численных значений ΔG_{298}^0 гидроалюминатов кальция различного состава произведём расчёт фазовых переходов гексагональных соединений в кубическую форму.



$$\Delta G_p^0 = 2 \cdot 1153 - 1200 - 1104 = 2 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta G_p^0 = 2092 - 1200 - 214,4 - 12 \cdot 56,7 = -2,8 \text{ ккал/моль.}$$

Расчёты свидетельствуют о том, что двухосновный гидроалюминат кальция при температуре 25 °С не превращается в кубический гидроалюминат C_3AH_6 , а высокоосновный гидроалюминат C_4AH_{19} – склонен к переходу в кубическую форму.

Неточность расчётов [6, 7] обусловлена тем, что были использованы непроверенные исходные данные.

Выводы

- Предложен способ верификации численных значений изобарно – изотермических потенциалов гексагональных и кубического гидроалюмината кальция при 25 °С путём сравнения расчётных величин с экспериментальными данными.

- Рекомендуются следующие величины – ΔG_{298}^0 различных гидроалюминатов кальция, ккал/моль: CAH_{10} – 1104; C_2AH_8 – 1153; C_3AH_6 – 1200; C_4AH_{19} – 2092.

- Четырёхосновный гидроалюминат кальция C_4AH_{19} при 25 °С склонен к превращению в кубический C_3AH_6 , а двухосновный C_2AH_8 – нет. В связи с этим в цементах с высоким содержанием CaO (ЦЕМ I, ЦЕМ II и некоторые разновидности ЦЕМ V) гексагональные гидроалюминаты кальция склонны к переходу в кубический C_3AH_6 , а в ЦЕМ III, ЦЕМ IV и глинозёмистом цементе они стабильны.

- Современные методы синтеза и идентификации гидроалюминатов кальция, а также экспериментального либо расчётного определения их изобарно – изотермических потенциалов не позволяют получить последние с точностью до десятых долей ккал/моль, поэтому в данной работе приведены их округлённые величины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Торопов Н.А. Химия цементов. М.: Стройиздат, 1956. 271 с.

2. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Стройиздат, 1961. 464 с.

3. Кравченко И.В. Глинозёмистый цемент. М.: Госстройиздат, 1961. 175 с.

4. Тейлор Х.Ф. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 562 с.

5. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 425 с.

6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 352 с.

7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.

8. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Химия неорганических вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 382 с.

9. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1966. 209 с.

10. Павленко В.И. Химическая термодинамика. М.: Высшая школа. 1998. 319 с.

11. Рахимбаев Ш.М. Расчёт эффективных зарядов ионов в многоатомных соединениях методом химической термодинамики // Журнал физической химии. 1966. Т. 50. № 12. С. 3080–3082.

12. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Л.: Атомиздат, 1971. 231 с.

13. Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С. Гидратация алюминатов кальция. Л.: Наука, 1974. 80 с.

14. Персиваль А., Батлер Ф.Г., Тейлор Х.Ф. Осаждение $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенных растворов при 21 °С // IV Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1964. С. 229–234.

15. D'Ans J., Eik H. Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 20 °C und das Erzhaszen // Zement – Kalk – Gips, 1953. № 6. С. 197–210.

Информация об авторах

Рахимбаев Шарк Матрасулович, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Рахимбаев Игорь Шаркович, кандидат технических наук, инженер-исследователь центра высоких технологий.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Попеску Надежда Михайловна, студент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.
E-mail: girl-rock-star@mail.ru.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в сентябре 2017 г.

© Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Г., Попеску Н.М., 2017

Rakhimbaev S.M., Rakhimbaev I.S., Popescu N.M.
**VERIFICATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CALCIUM HIDROALUMINATOV
AND THEIR PHASE TRANSITIONS**

The proposed method of refinement of the numerical values of Isobaric – isothermal potentials of hexagonal and cubic calcium hydroaluminate by comparing values of the calculated solubilities with the experimental data. Based on specified values of the thermodynamic properties of these compounds produced a forecast of the transformation of hexagonal hydroaluminate of calcium in cubic shape, which is consistent with the experimental data.

Keywords: *gidroaluminat calcium, hexagonal and cubic Crystal system, activity and concentration of ions, verification, izobarno-isothermal capacity.*

Information about the authors

Rakhimbayev Shark Matrasulovich, Ph.D., Professor.
Belgorod State Technological University. V.G. Shukhova,
Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova Str. 46.

Rahimbaev Igor Sharkovich, PhD.
Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova Str. 46.

Popescu Nadegda Mihailovna, Bachelor student
E-mail: girl-rock-star@mail.ru.
Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, ul. Kostyukova Str. 46.

Received in September 2017

© Rakhimbaev S.M., Rakhimbaev I.S., Popescu N.M., 2017