

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-3-82-88

Рахимбаев Ш.М., *Оноприенко Н.Н., Рахимбаев И.Ш.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

*E-mail: dstt_80@mail.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ АЛЮМОФЕРРИТА КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Процессы гидратации и гидратного фазообразования алюмоферритов кальция недостаточно освещены в технической литературе. Термодинамический анализ процессов гидратации алюмоферрита кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ затруднен из-за ненадежности исходных данных для продуктов гидратации. Требуется уточнения вопроса основности гидроферритов кальция. Недостаточно информации по обоснованию методики расчетов термодинамических свойств гидроферрита - ΔG^0_{298} , $-\Delta H^0_{298}$ и $s(T)$, верификации их результатов, механизму образования комплексного аниона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и его устойчивости в жидкой фазе гидратирующегося C_4AF .

Рассмотрена гидратация $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ с образованием в качестве гидратных фаз $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, сопоставлена энергия водородных связей между слоями $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, из которых сложены гексагональные слои указанных сложных гидроксидов кальция, алюминия и железа. Показано, что приведенные в справочниках величины ΔG^0_{298} и ΔH^0_{298} $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, равные соответственно $-937,2$ и $-1082,3$ ккал/моль, не согласуются с экспериментальными данными по растворимости C_2FH_8 и удельным тепловыделением при гидратации C_4AF ($100-115$ ккал/г). Рекомендуемые величины для C_2FH_8 , $\Delta G^0_{298} = -933$, $\Delta H^0_{298} = -1072$ ккал/моль. Показано, что в качестве промежуточного продукта гидратации C_4AF предпочтительно образование не иона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, а гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в аморфном состоянии.

Ключевые слова: термодинамика, гидроферрит, гидроалюминат кальция, активность ионов, свободная энергия, энтальпия.

Введение. Образующийся в результате обжига сырьевой смеси портландцементный клинкер имеет достаточно сложный минералогический состав. Основную роль в нем играют четыре минерала: трехкальциевый силикат 3CaOSiO_2 , двухкальциевый силикат 2CaOSiO_2 , трехкальциевый алюминат $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$.

При смешении цемента с водой на начальных стадиях твердения в реакцию гидратации интенсивно вступают алюминаты и алюмоферриты кальция, благодаря более высокой константе скорости растворения по сравнению с алитом и белитом. Раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту и из него на поверхности зерен клинкера и в объеме раствора образуются гидроалюминаты и гидроферриты кальция различного состава.

Алюмоферритная фаза представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция различного состава, который в свою очередь зависит от состава сырьевых смесей, условий обжига и т. п. В клинкере алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту. Четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) - железосодержащий минерал, обладающий достаточно высокой скоростью гидратации и обеспечивающий рост прочности системы в первые часы твердения [1-4].

Алюмоферриты кальция являются вторым по значимости минералом портландцемента, определяющим его вяжущие свойства [1-14]. Несмотря на это, процессы их гидратации и гидратного фазообразования недостаточно освещены в технической литературе [15-19]. В частности, не вполне ясна основность гидроферритов кальция. Ранее считалось, что она равна 1 [1-4]. Позднее отмечалось, что она выше и равна 3-4, а их состав сходен с гидроалюминатами кальция - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ [5-8, 9-13].

В последние годы ряд специалистов допускает существование гидроферрита кальция $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]. Приводятся также термодинамические свойства этого гидроферрита - ΔG^0_{298} - ΔH^0_{298} и $s(T)$, однако без серьезного обоснования методики расчетов и верификации их результатов, не рассмотрен механизм образования комплексного аниона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и его устойчивости в жидкой фазе гидратирующегося C_4AF [5].

Данная работа посвящена этим недостаточно исследованным вопросам.

Требуется уточнения вопрос об основности гидроферрита кальция, тогда как основность гидроалюминатов установлена вполне точно. В связи с этим необходимо сравнить кислотно-основные свойства гидроксидов алюминия и же-

леза. Гидроксид кальция входит в состав гексагональных гидроалюминатов и гидроферритов, является довольно сильным основанием. Кислотные свойства гидроксида алюминия и железа чрезвычайно слабы. В связи с этим основность гидроалюминатов и гидроферритов кальция тем выше, чем больше кислотные свойства соответствующего гидроксида. К сожалению, данные о сравнительных кислотных свойствах этих гидроксидов противоречивы, что не позволяет прогнозировать сравнительную основность соответствующих соединений их с гидроксидом кальция. Нужно уточнение кислотно-основных свойств алюминия и кальция с учетом имеющихся данных по этому вопросу.

Показатели кислотных свойств H_3AlO_3 и H_3FeO_3 необходимы также для верификации расчетных данных по растворимости гидроферритов кальция. Чем выше кислотные свойства H_3RO_3 , тем ниже растворимость соответствующих соединений их с $Ca(OH)_2$.

Методика. Термодинамические расчеты проводились с использованием стандартных справочных данных, приведенных в технической литературе, уточненных в ряде случаев, авторами.

Основная часть. Полная аналогия составов и свойств гидроалюминатов и гидроферритов кальция мало вероятна, так как алюминий и железо существенно отличаются по своим кислотно-основным свойствам. Приближенная оценка последних производится по величине электроотрицательности элементов [20, 21]. Существует несколько шкал электроотрицательности, которые зачастую сильно отличаются друг от друга.

По мнению Л. Полинга, С.С. Бачанова и других авторов [20, 21] электроотрицательность Al равна 1,5, а Fe – 1,6–1,8.

Из этих данных следует, что Fe существенно превосходит Al по величине электроотрицательности. Однако, по мнению В.В. Некрасова, электроотрицательность Al выше, чем Fe [22].

Одним из показателей химического сродства веществ является их склонность к образованию соединений друг с другом. Известны ферриты $CaO \cdot Fe$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Количество алюминатов кальция значительно больше – это CA_2 , CA , $C_{12}A_7$, C_5A_3 , C_3A . Это подтверждает мнение В.В. Некрасова и свидетельствует о более высоком сродстве Al_2O_3 к CaO .

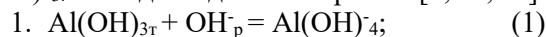
Понятие электроотрицательности относится к химическим элементам, носит слишком общий характер и не учитывает особенностей проявления физико-химических свойств их соединений в конкретных условиях. В связи с изложенным рас-

смотрим процессы образования различных соединений Al и Fe, содержащих гидроксильную группу, с точки зрения кристаллохимии, теории химической связи и химической термодинамики.

С точки зрения кристаллохимии, гексагональные гидроалюминаты и гидроферриты кальция $mCaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $mCaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ представляют собой смешанные гидроксиды, в которых плоские слои $Ca(OH)_2$ соединены со слоями $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ водородными связями [21]. Их образование обусловлено тем, что эффективные заряды ионов водорода у гидроксидов Al и Fe выше, чем у $Ca(OH)_2$. Это вызывает образование между слоями $Ca(OH)_2$ с одной стороны, $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ с другой диполь-дипольных связей со смещением электронов к последним.

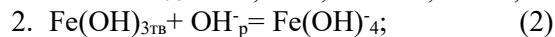
Для решения вопроса о том, где смещение электронов больше – в гидроалюминатах или гидроферритах кальция – используем метод химической термодинамики.

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим процесс присоединения гидроксильной группы OH_p , находящейся в жидкой фазе, к гидроксидам трехвалентных элементов в твердом состоянии $Al(OH)_{3т}$ и $Fe(OH)_{3т}$, а затем и в растворе $Al(OH)_{3р}^0$ и $Fe(OH)_{3р}^0$. Исходные данные берем из [5, 23, 24].



$$1.1. \Delta G_{298}^0 = 273 + 37,6 - 312 = -1,4 \text{ ккал};$$

$$1.2. \Delta G_{298}^0 = 275,8 + 37,6 - 312 = 1,4 \text{ ккал};$$



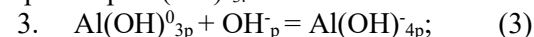
$$2.1. \Delta G^0 = 166 + 37,6 - 201,7 = 1,9 \text{ ккал};$$

$$2.2. \Delta G^0 = 170,2 + 37,6 - 201,7 = 6,1 \text{ ккал}.$$

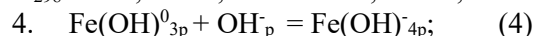
В приведенных уравнениях гидроксидизации 1.1 и 2.1 исходный гидроксид находится в аморфном состоянии, а 1.2 и 2.2 – в кристаллическом.

Расчеты свидетельствуют о том, что гидроксид железа в твердом состоянии обладает значительно меньшим сродством к группе OH^- , чем $Al(OH)_3$. Присоединение гидроксила к аморфным разновидностям гидроксидов термодинамически более вероятно, чем к кристаллическим.

Теперь рассмотрим реакции гидроксидизации гидроксидов алюминия и железа, находящихся в растворе $R(OH)_3^0$.



$$\Delta G_{298}^0 = 265,5 + 37,6 - 312 = -8,9 \text{ ккал};$$



$$\Delta G_{298}^0 = 160,3 + 37,6 - 201,7 = -3,8 \text{ ккал}.$$

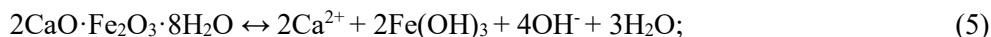
Из приведенных расчетов следует, что образование иона $Fe(OH)_4^-$ возможно лишь путем гидроксидизации молекулы $Fe(OH)_3^0$, находящейся в растворе. Присоединенные группы OH^- к гидроксиду алюминия также происходит преимущественно в жидкой фазе из молекул $Al(OH)_3^0$.

Сравнение свободных энергий процессов гидроксидизации $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ в растворе и

в твердой фазе приводит к выводу, что первое из этих соединений проявляет более выраженные кислотные свойства, чем последнее. Отсюда следует, что мнение Л. Полинга, С.С. Бацанова и других о более высокой электроотрицательности

Fe в сравнении с Al требует дополнительного исследования.

Теперь рассчитаем ΔG^0_{298} растворения гидроферрита кальция C_2FH_8 , используя исходные данные [5].

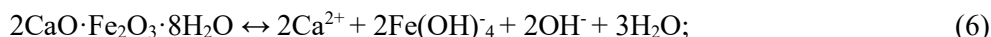


$$\Delta G^0_p = 937,2 - 2 \cdot 132,2 - 2 \cdot 166 - 4 \cdot 37,6 - 3 \cdot 56,7 = 20,3 \text{ ккал/моль};$$

$$2[Ca^{2+}] = 0,12 \text{ г/л CaO}, [Ca^{2+}] = 0,06 \text{ г/л CaO}.$$

Этот результат является заниженным. Возможно, что этот результат объясняется тем, что

C_2FH_8 растворяется с образованием не гидроксида железа, а комплексного иона $Fe(OH)_4^-$. Рассмотрим этот вариант.



$$\Delta G^0_p = 937,2 - 2 \cdot 132,2 - 2 \cdot 201,7 - 2 \cdot 37,6 - 3 \cdot 56,7 = 24,1 \text{ ккал};$$

$$\lg K_p = -17,66; K_p = [Ca^{2+}]^6;$$

$$\lg[Ca^{2+}] = -2,94; [Ca^{2+}] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,064 \text{ г/л CaO}, 2[Ca^{2+}] = 0,13 \text{ г/л}.$$

Этот результат мало отличается от предыдущего. Наиболее вероятной причиной этого является завышенное значение изобарно-изотермического потенциала гидроферрита кальция, приведенное в [5].

Изобарно-изотермический потенциал хорошо изученного кристаллохимического аналога C_2FH_8 – гидроалюмината кальция C_2AH_8 равен –1151,5–1153 ккал/моль [5, 25], тогда как сумма ΔG^0_{298} входящих в него компонентов –1144,9 ккал/моль. Разница равна –6,6 ккал/моль.

Она объясняется тем, что формирование структуры смешанных гидроксидов гексагональной сингонии обусловлено образованием донорно-акцепторных связей между слоями, что сопровождается снижением свободной энергии системы.

Произведем расчет ΔG^0_{298} суммы исходных компонентов, входящих в состав C_2FH_8 , исходя из изложенных выше данных о том, что они мало отличаются от ΔG^0_{298} гидроферрита.



$$\Delta G^0_{298} = -2 \cdot 214,4 - 2 \cdot 170,8 - 3 \cdot 56,7 = -940,5 + \Delta,$$

где Δ – термодинамический эффект образования C_2FH_8 из исходных гидроксидов. Этот расчет свидетельствует о том, что величина ΔG^0_{298} для C_2FH_8 более –940 ккал/моль, а не равна 937,2 ккал/моль.

Это обусловлено тем, что авторы [5] при расчете ΔG^0_{298} для C_2FH_8 использовали численное значение ΔG^0_{298} для $2Fe(OH)_3$, равное 170,2 ккал/моль. Если принять, что эта величина равна -166 ккал/моль [24], то получим сумму -930 ккал/моль. Синтез C_2FH_8 из гидроксидов ведет к снижению ΔG^0_{298} еще на 2-3 ккал/моль из-за образования между $Ca(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ водородных связей.

$$\Delta G^0_p = 942,0 - 2 \cdot 132,2 - 2 \cdot 170,2 - 4 \cdot 37,6 - 3 \cdot 56,7 = 16,7 \text{ ккал/моль},$$

$$[Ca^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,33 \text{ г/л CaO}; [OH^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}, 2[Ca^{2+}] = 0,66 \text{ г/л}.$$

Рассчитаем растворимость C_2FH_8 , для чего определим ионную силу раствора f и далее γ – коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и OH^- [15].

Рассмотрим растворение C_2FH_8 с образованием в качестве первичного продукта $Fe(OH)_3$ в аморфном состоянии. Для него $-\Delta G^0_{298} = -166,0$,

Исходя из изложенного, принимаем для C_2FH_8 значение $\Delta G^0_{298} = -933$ ккал/моль при ΔG^0_{298} у $Fe(OH)_3 = -166$ ккал/моль или -942,0 ккал/моль, если ΔG^0_{298} гидроксида железа принять -170,8 ккал/моль [4, 5, 8].

Первый вариант относится к процессу образования при гидратации C_4AF аморфного $Fe(OH)_3$, а второй – кристаллического.

Кристаллизация гидроксида железа – длительный процесс, а C_4AF гидратируется быстро, поэтому C_2FH_8 образуется из аморфного $Fe(OH)_3$.

Теперь пересчитаем реакцию (5).

$\Delta H^0_{218} = 197$ ккал/моль. При этом ΔG^0_{298} для $C_2FH_8 = 933$, а $-\Delta H^0_{298} = 1072$ ккал/моль.

Расчет по уравнению (5) дает $\Delta G^0_{298} = 933 - 2 \cdot 132,2 - 2 \cdot 166 - 4 \cdot 37,6 - 3 \cdot 56,7 = 16,1$ ккал/моль.

$$\lg K_p = -11,8; \lg[Ca^{2+}] = -2,47;$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = 6,78 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,38 \text{ г/л CaO};$$

$$\text{pH} = 10,4.$$

$$f = 0,5(6,78 \cdot 4 + 6,76 \cdot 2) \cdot 10^{-3} = 2,03 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,57;$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,67 \text{ г/л CaO}; \text{pH} = 12,1.$$

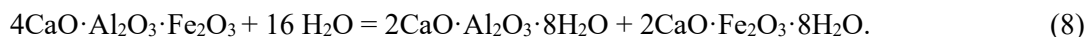
Расчет по уравнению (6):

$$\Delta G_p^0 = 933 - 132,2 \cdot 2 - 2 \cdot 166 - 4 \cdot 37,6 - 3 \cdot 56,7 = 29,3;$$

$$\lg K_p = -21,48; \lg[\text{Ca}^{2+}] = -3,58;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л} = 0,015 \text{ г/л CaO},$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = 0,3 \text{ г/л CaO};$$



Сначала используем исходные данные [5].

$$\Delta H_{298}^0 = 1215,3 + 16 \cdot 68,3 - 1299,8 - 1082,8 = -73,5 \text{ ккал/моль}.$$

Молекулярная масса C_4AF равна $M = 486$ Дальтон. Отсюда получим удельное тепловыделение h :

$$\Delta h = \Delta H/M = 73,5 \cdot 1000/486 = 151,2 \text{ кал/г}.$$

$$\Delta h = (1215,3 + 16 \cdot 68,3 - 1291 - 1072)/486 = -54,9/486 = -113 \text{ кал/г}.$$

Этот результат достаточно близок к тепловыделению C_4AF , равному 100–105 кал/г при степени гидратации около 90 % [5].

Экспериментально установлено, что при испытании на сульфатостойкость алюмоферритных цементов с использованием пористых малых образцов по методике В.В. Кинда, вопреки ожиданиям, получается отрицательный результат, так как происходит интенсивное выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Достаточно плотные образцы стандартного состава размером $4 \times 4 \times 16$ см в этих же условиях вполне сульфатостойки [26]. Эти данные согласуются с результатами приведенных выше расчетов, которые свидетельствуют о повышении растворимости гидроферритов кальция в воде.

Выводы. Гидроалюминаты и гидроферриты кальция гексагональной сингонии $m\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой смешанные гидроксиды, в которых связь между двумерными (плоскими) слоями осуществляется благодаря диполь-дипольным связям, обусловленным разной величиной эффективного заряда водорода в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- Средство гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ к гидроксилу в растворе выше, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что обуславливает более прочные связи между слоями в гидроалюминатах, чем гидроферритах, а растворимость в воде последнего выше и равна 0,6 г/л CaO , тогда как у C_2AH_8 0,3–0,4 г/л CaO .

- Приведенное в справочной литературе численное значение ΔG_{298}^0 для C_2FH_8 , равное -937,2

Этот результат хуже, чем предыдущий, поэтому реакция гидратации C_4AF с образованием иона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ мало вероятны. Это согласуется с экспериментальными данными [8] о том, что в продуктах гидратации C_4AF присутствует много гидроксида железа.

Для дополнительной верификации численных значений ΔG и ΔH двухосновных гидроалюмината и гидроферрита кальция рассчитаем их тепловыделение при полной гидратации C_4AF по реакции:

Эта величина в полтора раза выше экспериментальных данных [5].

Теперь рассчитаем Δh , используя численные значения ΔH_{298}^0 , рекомендуемые авторами данной работы.

ккал/моль не соответствует растворимости этого минерала в воде.

Предлагается для C_2FH_8 величины $\Delta G_{298}^0 = -933$; $\Delta H_{298}^0 = -1072$ ккал/моль.

- Растворение C_2FH_8 с образованием иона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ мало вероятно в сравнении с реакцией, сопровождающейся с выпадением большей части ионов железа в осадок в виде аморфного гидроксида.

Образование в жидкой фазе гидратирующихся в воде частиц C_4AF комплексных анионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ происходит не путем присоединения групп OH^- к твердым частицам $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а преимущественно посредством перехода их молекул в раствор с последующей их гидроксидацией.

- Установленные авторами данные о повышенной растворимости гидроферрита кальция C_2FH_8 в сравнении с гидроалюминатом той же основности согласуется с экспериментальными данными о низкой сульфатостойкости алюмоферритных цементов в условиях интенсивного выноса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из образцов, тогда как при его отсутствии эти цементы отличаются высокой сопротивляемостью сульфатной агрессии.

- Из изложенных соображений следует предположение, что устойчивость таких гидроферритов, как C_3FH_6 и C_4FH_{13} мало вероятна, тогда как стабильность низкоосновных гидроферритов Ca возможна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кравченко И.В. Глиноземистый цемент. М: Госстройиздат, 1961. 175 с.
2. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1956. 209 с.
3. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашов В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
4. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Стройиздат, 1961. 646 с.
5. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 410 с.
6. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 562 с.
7. Коупленд Л.Е., Кантро Д.Л. Гидратация портландцемента // Труды V Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 175–184.
8. Кайзер В.Л., Тенусасе Н. Гидратация ферритной фазы портландцемента // Труды V Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 221–222.
9. Sarkisov P.D., Sivkov S.P., Kuznetsova T.V., Meshalkin V.P. Using the methods of thermodynamic analysis to optimize the composition of high-refractory cements in the CaO-Al₂O₃-MgO system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. Т. 47. № 1. Рр. 10–13.
10. Samchenko S.V., Krivoborodov Y.R., Burlov I.Y. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements // 17th International multidisciplinary scientific geoconference sgem 2017. 2017. Рр. 465–472.
11. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов // Цемент и его применение. 2008. №4. С. 112–115.
12. Авлезова А.Э., Кривобородов Ю.Р. Свойства тампонажных растворов на основе сульфалюминатного клинкера // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. №4 (214). С. 32–33.
13. Молчан Н.В., Кривобородов Ю.Р., Фертиков В.И. Межатомные взаимодействия в бинарных соединениях алюминия // Техника и технология силикатов. 2019. Т. 26. №3. С. 82–86.
14. Lothenbach, B., Matschei, T., Moschner, G., Glasser, F. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement // Cement and Concrete Research. 2008. № 38(1). Рр. 1–18.
15. Румянцев Н.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М. Гидратация алюминатов кальция. Ленинград: Наука, 1974. 80 с.
16. Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Сальникова О.Н. Термодинамический анализ гидратации трехкальциевого силиката // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. №. 4. С. 75–81.
17. Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В., Рахимбаев И.Ш., Погромский А.С. Взаимосвязь между кинетическими константами твердения цемента и термодинамическими эффектами реакций // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 49 (75). С. 53–57.
18. Chen H., Li Q., Hou P., Cheng X., Feng P., Ye S. The influence of inorganic admixtures on early cement hydration from the point of view of thermodynamics // Construction and Building Materials. 2020. Vol. 259. 119777.
19. Matsuzawa K., Sakai E., Shimazaki D., Kawakami H. Effect of non-adsorbed superplasticizer molecules on fluidity of cement paste at low water-powder ratio // Cement and Concrete Composites. 2019. Vol. 97. Рр. 218–225.
20. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Ленинград: Химия, 1983. 232 с.
21. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: МГУ, 1958. 224 с.
22. Некрасов В.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1955. 972 с.
23. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 172 с.
24. Наумов Г.В., Рыженко В.И., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 238с.
25. Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш., Попеску Н.М. Верификация термодинамических свойств гидроалюминатов кальция и их фазовые превращения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №11. С.133–137.
26. Канцельпольский И.С. Глиез как активная минеральная добавка. Ташкент: Наука, 1961. 290 с.

Информация об авторах

Рахимбаев Шарк Матрасулович, доктор технических наук, профессор. E-mail: i_rahim@mail.ru.

Оноприенко Наталья Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры городского кадастра и инженерных изысканий. E-mail: dstd_80@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Рахимбаев Игорь Шаркович, кандидат технических наук.

Поступила 22.11.2021 г.

© Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Рахимбаев И.Ш., 2022

Rahimbaev Sh.M., *Onoprienko N.N., Rahimbaev I.Sh.
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
*E-mail: dstt_80@mail.ru

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDRATION PROCESSES OF CALCIUM ALUMINOFERRITES

Abstract. The processes of hydration and hydrate phase formation of calcium aluminoferrites are insufficiently covered in the technical literature. Thermodynamic analysis of the hydration processes of calcium aluminoferrite of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ is difficult due to the unreliability of the initial data for hydration products. The question of the basicity of calcium hydroferrites requires clarification. There is insufficient data on the justification of the method of calculating the thermodynamic properties of hydroferrite $-\Delta G^0_{298}$, $-\Delta H^0_{298}$ and $c(T)$, verification of their results, the mechanism of formation of the complex anion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ and its stability in the liquid phase of hydrating C_4AF .

The hydration of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ with the formation of $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as hydrate phases is considered. The energy of hydrogen bonds between the layers of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$, from which the hexagonal layers of these complex calcium, aluminum and iron hydroxides are composed, is compared. It is shown that the values of ΔG^0_{298} and ΔH^0_{298} $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, which are equal to -937.2 and -1082.3 kcal/mol, respectively, are not consistent with experimental data on the solubility of C_2FH_8 and the specific heat release during C_4AF hydration (100-115 kcal/g). Values for C_2FH_8 , $\Delta G^0_{298} = -933$, $\Delta H^0_{298} = -1072$ kcal/mol are recommended. It is shown that the formation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hydroxide in the amorphous state, rather than the $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ion, is preferable as an intermediate product of C_4AF hydration.

Keywords: thermodynamics, hydroferrite, calcium hydroaluminat, ion activity, free energy, enthalpy.

REFERENCES

1. Kravchenko I.V. Alumina cement [Glinozemistyj cement]. M.: Gosstroizdat, 1961. 175 p. (rus)
2. Kuznecova T.V. Aluminate and sulfoaluminate cements [Aljuminatnye i sul'foaljuminatnye cement]. M.: Strojizdat, 1956. 209 p. (rus)
3. Kuznecova T.V., Kudrjashov I.V., Timashov V.V. Physical chemistry of binders [Fizicheskaja himija vjzhashhijh materialov]. M.: High school, 1989. 384 P. (rus)
4. Li F.M. Cement and concrete chemistry [Himija cementa i betona]. Perevod s anglijskogo. M.: Strojizdat, 1961. 646 P. (rus)
5. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosjan O.P. Thermodynamics of silicates [Termodinamika silikatov]. M.: Strojizdat, 1986. 410 P. (rus)
6. Tejlor H. Cement chemistry. English Translation [Himija cementa. Perevod s anglijskogo]. M.: The World. 1996. 562 p. (rus)
7. Kouplend L.E., Kantro D.L. Hydration of portland cement [Gidratacija portlandcementsa]. Proceedings of the V International Congress on cement chemistry. M.: Strojizdat, 1973. Pp. 175–184. (rus)
8. Kajzer V.L., Tenusase N. Hydration of the ferrite phase of Portland cement [Gidratacija ferritnoj fazy portlandcementsa]. Proceedings of the V International Congress on cement chemistry. M.: Strojizdat, 1973. Pp. 221–222. (rus)
9. Sarkisov P.D., Sivkov S.P., Kuznetsova T.V., Meshalkin V.P. Using the methods of thermodynamic analysis to optimize the composition of high-refractory cements in the $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ system. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. Vol. 47. No.1. Pp. 10–13.
10. Samchenko S.V., Krivoborodov Y.R., Burlov I.Y. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements. 17th International multidisciplinary scientific geoconference sgem 2017. 2017. Pp. 465–472.
11. Sivkov S.P. Thermodynamic analysis of phase formation during hardening of carbonate-containing cements [Termodinamicheskij analiz fazoobrazovaniya pri tverdenii karbonatsoderzhashchih cementov]. Cement and its application. 2008. No. 4. Pp. 112–115. (rus)
12. Avlezova A.E., Krivoborodov Yu.R. Properties of cement slurries based on sulfoaluminate clinker [Svoystva tamponazhnyh rastvorov na osnove sul'foalyuminatnogo klinkera]. Advances in chemistry and chemical technology. 2019. Vol. 33. No.4 (214). Pp. 32–33. (rus)

13. Molchan N.V., Krivoborodov Yu.R., Fertikov V.I. Interatomic interactions in binary aluminum compounds [Mezhatomnye vzaimodejstviya v binarnyh soedineniyah alyuminiya]. Technique and technology of silicates. 2019. Vol. 26. No. 3. Pp. 82–86. (rus)
14. Lothenbach B., Matschei T., Moschner G., Glasser F. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research. 2008. No 38(1). Pp. 1–18.
15. Rumjancev N.F., Hotimchenko V.S., Nikushhenko V.M. Hydration of calcium aluminates [Gidratacija aljuminatov kal'cija]. Leningrad: Nauka, 1974. 80 p. (rus)
16. Rakhimbaev Sh. M., Onoprienko N. N., Salnickowa O. N. Thermodynamic analysis of tricalcium silicate hydration [Termodinamicheskij analiz gidratacii trekhkal'cievogo silikata]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2021. No. 4. Pp. 75–81. (rus)
17. Rakhimbayev Sh. M., Anikanova T. V., Rakhimbayev I. Sh., Pogromsky A. S. The relationship between the kinetic constants of cement hardening and the thermodynamic effects of reactions [Vzaimosvyaz' mezhdru kineticheskimi konstantami tverdeniya cementa i termodinamicheskimi efektami reakcij]. Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University). 2019. No. 49 (75). Pp. 53–57. (rus)
18. Chen H., Li Q., Hou P., Cheng X., Feng P., Ye S. The influence of inorganic admixtures on early cement hydration from the point of view of thermodynamics. Construction and Building Materials. 2020. Vol. 259. 119777.
19. Matsuzawa K., Sakai E., Shimazaki D., Kawakami H. Effect of non-adsorbed superplasticizer molecules on fluidity of cement paste at low water-powder ratio. Cement and Concrete Composites. 2019. Vol. 97. Pp. 218–225.
20. Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. Quick reference of physical and chemical quantities [Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin]. Leningrad: Khimiya, 1983. 232 p. (rus)
21. Bacanov S.S. Structural refractometry [Strukturnaja refraktometrija]. M.: MOSCOW STATE UNIVERSITY, 1958. 224 P. (rus)
22. Nekrasov V.V. General chemistry course [Kurs obshhej himii]. M: Goskhimizdat, 1955. 972 p. (rus)
23. Karpov I.K., Kashik S.A., Pampura V.D. Constants of substances for thermodynamic calculations in Geochemistry and Petrology [Konstanty veshhestv dlja termodinamicheskikh raschetov v geohimii i petrologii]. M: Nauka, 1968. 172 p. (rus)
24. Naumov G.V., Ryzhenko V.I., Hodakovskij I.L. Handbook of thermodynamic quantities [Spravochnik termodinamicheskikh velichin]. M.: Atomizdat, 1971. 238 p. (rus)
25. Rahimbaev Sh.M., Rahimbaev I.Sh., Popesku N.M. Verification of the thermodynamic properties of hydroalumination calcium and their phase transformations [Verifikacija termodinamicheskikh svoystv gidroaljuminatov kal'cija i ih fazovye prevrashhenija]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2017. No. 11. Pp. 133–137. (rus)
26. Kancepol'skij I.S. Clay as an active mineral additive [Glietzh kak aktivnaja mineral'naja do-bavka]. Tashkent: Nauka, 1961. 290 p. (rus).

Information about the authors

Rahimbaev, Shark M. DSc, professor. E-mail: i_rahim@mail.ru.

Onoprienko, Natalya N. PhD, Assistant professor. E-mail: dstt_80@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Rakhimbayev, Igor Sh. PhD.

Received 22.11.2021

Для цитирования:

Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Рахимбаев И.Ш. Термодинамический анализ процессов гидратации алюмоферрита кальция // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 3. С. 82–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-3-82-88

For citation:

Rahimbaev Sh.M., Onoprienko N.N., Rahimbaev I.Sh. Thermodynamic analysis of hydration processes of calcium aluminoferrites. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 3. Pp. 82–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-3-82-88