

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, В. Ю. ДУБНИЦКИЙ, В. Л. ЧЕРНЯВСКИЙ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ И $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 253—373° К**

(Представлено академиком С. П. Вольфовичем 12 IV 1972)

Рассмотрение систем $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ представляет интерес для химии и технологии цементных материалов, так как продукты взаимодействия в упомянутых системах играют существенную роль в формировании свойств цементных бетонов как на ранних стадиях приготовления, так и в процессе эксплуатации в агрессивной среде. Наличие большого экспериментального материала, выполняемого часто без достаточного соблюдения идентичности термодинамических условий, вызывает определенные затруднения в оценке его результатов. Нами сделана попытка разрешить некоторые противоречия в интерпретации экспериментальных результатов путем проведения строгих термодинамических расчетов в данных цементобразующих системах — так, как это было сделано ранее для силикатноводных систем ⁽¹⁾.

Расчитывались термодинамические характеристики ΔH_{298} , ΔZ_{298} , $\Delta z = f(T)$ для химических реакций с разными начальными термодинамическими условиями с шагом по диапазону температур 1° К. Расчеты осуществлялись на ЭЦВМ «Минск-2». В основу алгоритма положена методика ⁽²⁾, программа составлена на языке АЛГОЛ-60. Стандартные значения термодинамических характеристик соединений выбирались из соответствующих таблиц ⁽²⁾.

Система $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Расчитывались величины энтальпии и изобарно-изотермического потенциала при молярном соотношении исходных компонентов от 3 : 1 до 1 : 15 для реакций образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

Видно, что увеличение в системе количества грамм-молей воды с 1 до 6—12 на 1 г-моль $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению реакций образования всех рассмотренных гидроалюминатов кальция в 7—9 раз. Это указывает на безусловную предпочтительность процесса гидратации при избытке воды. Формально при соотношении $T : B \geq 1 : 9$ предпочтительной устойчивостью характеризуется кубический $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ во всем диапазоне рассмотренных температур. Остальные соединения при $T : B \geq 1 : 1$ равноустойчивы. При $T : B \leq 1 : 9$ и температуре выше 348° К все формы гидроалюмината кальция также равноустойчивы: при более низких температурах повышенной устойчивостью характеризуется $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ и, как родственной ему, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Определенный интерес представляет область составов $1 : 2 > T : B > 1 : 8$, где явно прослеживается предпочтительная устойчивость $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее «чувствительным» в отношении температурных изменений является $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, для которого при избытке воды с изменением температуры смеси от 373 до 253° К происходит увеличение Δz реакции на 16 ккал, а наименее «чувствительным» — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для которого увеличение Δz реакции в аналогичных условиях составляет около 6 ккал. Полная теплота процесса образования всех рассмотренных гидра-

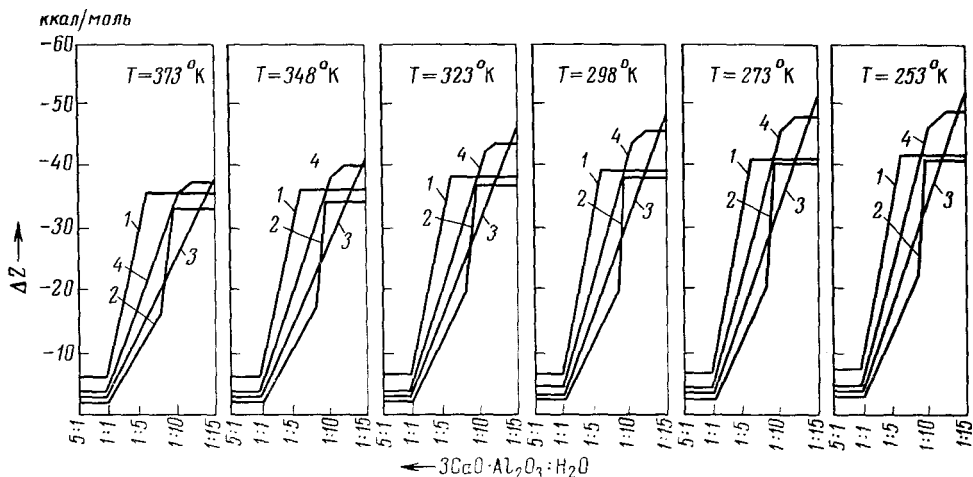


Рис. 1. Изменение величин Δz реакций образования гидроалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (3), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (4) в системе $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, в зависимости от температуры

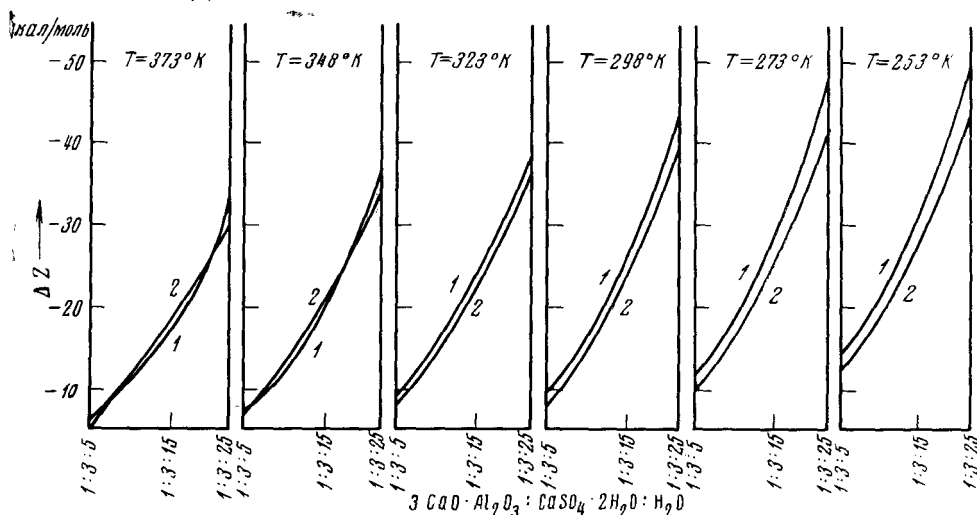


Рис. 2. Изменение величин Δz реакций образования высокосульфатной (1) и низкосульфатной (2) форм гидросульфалюмината кальция в системе $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры

тов ΔH_{298} при возрастании количества воды в системе увеличивается в 6—12 раз.

Система $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Рассчитывались те же термодинамические характеристики (ΔH_{298} и Δz) при соотношениях исходных компонентов 1:3:5, 1:3:15, 1:3:25 в левых частях уравнений химических реакций образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что увеличение количества жидкой фазы в рассматриваемой системе значительно влияет на изменение изобарно-изотермического потенциала реакции гидратообразования: с увеличением количества жидкой фазы Δz реакций возрастает примерно в 4—5 раз. В системах с малым количеством грамм-молей воды независимо от температуры, устойчивость обеих форм гидросульфалюмината кальция примерно одинакова. Это же относится к системам с большим количеством воды при температурах выше 298° К. При пониженных температурах большей устойчивостью характеризуется высокосульфатная форма. Полная теплота процесса образования

обеих форм гидратов при увеличении количества воды в системе возрастает в 5—6 раз.

Анализ значений $\Delta z = f(T)$ для каждой из реакций проводился по первым и вторым разностям и показал, что для всех реакций сохраняется постоянство первых разностей и равенство нулю вторых разностей, что свидетельствует о сохранении прямолинейности во всем исследованном диапазоне температур. Отклонение вычисленных значений Δz от значений, определенных по аппроксимирующему полиному, не превышает 4—6%, т. е. находится в пределах точности метода (²).

В заключение отметим, что приведенные результаты расчетов могут быть использованы при анализе экспериментальных исследований.

Поступило
7 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. П. Мчедлов-Петросян, В. Л. Чернявский, ЖФХ, 44, 11, 2941 (1970).
- ² В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, М., 1972.