

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-4-75-81

Рахимбаев Ш.М., \*Оноприенко Н.Н., Сальникова О.Н.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

\*E-mail: dstt\_80@mail.ru

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРАТАЦИИ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

**Аннотация.** Термодинамический анализ процессов гидратации трехкальцевого силиката  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  затруднен из-за ненадежности исходных данных для продуктов гидратации. К тому же имеются разногласия по поводу основности гидратных фаз ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  либо  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Для последнего в справочной литературе нет свободной энергии образования. Отсутствуют также данные по растворимости в воде этих гидросиликатов кальция.

Предложены величины  $\Delta G^0_{298}$  для этих гидросиликатов, равные 1064,3 и 639,7, а также энтальпии образования ( $\Delta H^0_{298}$ ), равные 1157,2 и 696,9 ккал/моль соответственно. Дальнейшие термодинамические расчеты выполнены с использованием этих величин. С целью расчета состава жидкой фазы использован упрощенный цикл Борна-Габера. Величины расчетного тепловыделения трехкальцевого силиката с образованием  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , полученные с использованием предложенных значений энтальпий, мало отличаются друг от друга и близки к экспериментальным данным. Расчетная растворимость  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  равна 0,7 г/л CaO, а  $\text{C}_2\text{SH}_2$  – 0,92 г/л CaO. Так как растворимость  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  намного ниже, чем у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (портландита), который образуется при гидратации трехкальцевого силиката в большом количестве,  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  неустойчив в этих условиях и его основность повышается.

Высказано предположение, что  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  является основным продуктом гидратации ЦЕМ III и других цементов с высоким содержанием активных минеральных добавок, а  $\text{C}_2\text{SH}_2$  – ЦЕМ I и ЦЕМ II.

**Ключевые слова:** трехкальцевый силикат, гидросиликаты, термодинамика, энтальпия, энергия Гиббса, активность и концентрация ионов, удельное тепловыделение.

**Введение.** Алит –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) – является важнейшим компонентом основного вяжущего современности – портландцемента. Алит на три четверти определяет его строительно-технологические свойства [1–8].

Исследованию свойств этого минерала посвящены многочисленные публикации отечественных и зарубежных специалистов [9–13], однако некоторые вопросы его гидратации и гидратного фазообразования требуют дополнительного внимания [14–18]. Это относится, прежде всего, к составу гидросиликатов кальция, которые образуются при его взаимодействии с водой, а также к составу равновесной с ним жидкой фазы.

В.И. Бабушкин с сотрудниками отмечают, что термодинамический расчет реакций гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  с образованием гидросиликатов кальция  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{SH}_2$  затруднен из-за ненадежности термодинамических свойств последних [7].

До 60-х годов прошлого века считалось [1, 2], что при гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  основным продуктом является двухосновный гидросиликат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{SH}_2$ ).

Однако позднее утвердилось мнение, что гидратация алита и белита сопровождается образованием гидросиликата  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ) [3–7].

Однако не все согласны с этим мнением. Так, Л.Е. Коуплендом и Д.Л. Кантро [8] было показано, что основность гидросиликатов, образующихся из силикатов кальция  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , а также из портландцемента, зависит от водоцементного отношения: при увеличении В/Ц с 0,22 до 0,7–1 она падает от 2-х до 1,45.

В связи с этим следует подчеркнуть, что исследования последних лет по гидратации цемента проводились в суспензиях с В/Ц = 0,7–0,9, тогда как нормальная густота алита и белита не превышает 0,2–0,25.

Лохер Ф.В. и Рихартц В. пришли к выводу, что основность продуктов гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и портландцемента гораздо выше 1,5 и равна 2–3 [19].

Цель данной работы – восполнить указанные пробелы в термодинамике и химии процессов гидратации и гидратного фазообразования в системе  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

**Методы и материалы.** Термодинамические расчеты проводились с использованием стандартных справочных данных, приведенных в технической литературе, уточненных в ряде случаев авторами.

**Основная часть.** Прежде всего, протестируем численное значение  $\Delta G^0_{298}$  для  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  [7]

$$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-; \quad (1)$$

$$\Delta G_p^0 = 1053 - 3 \cdot 132,2 - 2 \cdot 283,5 - 2 \cdot 37,6 = 14,2 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg K_p = -\Delta G_p^0 / 2,3RT = -10,41.$$

Теперь находим константу равновесия другим способом.

$$K_p = [3Ca^{2+}]^3 [2H_2SiO_4^{2-}]^2 [2OH^-]^2 = 432 [Ca^{2+}]^7;$$

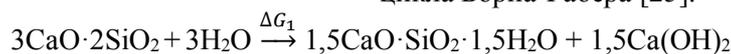
$$\lg K_p = 2,63 + 7 \lg [Ca^{2+}]; 7 \lg [Ca^{2+}] = -13,04;$$

$$[Ca^{2+}] = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л} = 0,77 \text{ г/л CaO};$$

$$3[Ca^{2+}] = 2,3 \text{ г/л CaO}.$$

Если учесть, что коэффициент активности ионов кальция не превышает в данном случае 0,5-0,6, расчетная активность ионов кальция в несколько раз выше, чем даже у портландита, что не соответствует действительности. Причина этого заключается в том, что величины изобарно-изотермических потенциалов  $C_3S_2H_3$  и  $H_2SiO_4^{2-}$  занижены, т. к.  $\Delta G_{298}^0$  для ионов кальция, гидроксидов и воды не вызывают сомнений [20-23].

На основе тщательного анализа соотношения численных значений энергии Гиббса для  $C_3S_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $C_2SH_{1,17}$  и других соединений [19-23] предлагаются следующие величины  $\Delta G_{298}^0$ : для  $C_3S_2H_3$  -1064,3, а для  $H_2SiO_4^{2-}$  - 285,5 ккал/моль или г-ион/л.



(2)

Здесь величина  $\Delta G_1^0$  равна изменению свободной энергии в результате гидратации  $C_3S$  с превращением его в смесь гидросиликата кальция и портландита;

$\Delta G_2^0$  - изменение  $\Delta G$  в результате растворения алита в воде;

$\Delta G_3^0$  - изменение свободной энергии в результате выпадения в твердую фазу смеси гидросиликата кальция и портландита.

Из направления стрелок следует, что  $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$ .

$$\text{Рассчитаем численные значения } \Delta G_1^0 - \Delta G_3^0.$$

$$\Delta G_1^0 = 665,5 + 3 \cdot 56,7 - 532,15 - 1,5 \cdot 214,4 = -18,15 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_2^0 = 665,5 + 3 \cdot 56,7 - 3 \cdot 132,2 - 285,5 - 4 \cdot 37,6 = 3,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_3^0 = 3 \cdot 132,2 + 285,5 + 4 \cdot 37,6 - 532,15 - 1,5 \cdot 214,4 = -21,25 \text{ ккал/моль}.$$

Рассчитаем ионный состав жидкой фазы вблизи частиц алита, а затем - находящейся в равновесии с гидросиликатом кальция.

$$\Delta G_2^0 = 3,1 \text{ ккал/моль}; K_p = -2,27;$$

$$K_p = [3Ca^{2+}]^3 [H_2SiO_4^{2-}] [4OH^-]^4 = 6912 [Ca^{2+}]^8;$$

$$\lg K_p = 3,84 + 8 \lg [Ca^{2+}]; \lg [Ca^{2+}] = -6,11; \lg [Ca^{2+}] = -0,76;$$

Протестируем эти величины на основе уравнения (1).

$$\Delta G_p^0 = 1064,3 - 3 \cdot 132,2 - 2 \cdot 285,5 - 2 \cdot 37,6 = 21,5 \text{ ккал/моль};$$

$$15,83 \lg K_p = -15,76 K_p = 2,63 + 7 \lg [Ca^{2+}];$$

$$\lg [Ca^{2+}] = -2,63; [Ca^{2+}] = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,117 \text{ г/л CaO};$$

$$3[Ca^{2+}] = 0,35 \text{ г/л CaO}.$$

Пересчитаем активность ионов  $a=[Ca^{2+}]$  на их концентрацию  $C$  по формуле  $a=C/\gamma$ , где  $\gamma$  - коэффициент активности ионов [24].

Для этого вначале рассчитаем ионную силу раствора  $f$  [24].

$$f = 0,5 (3 \cdot 2,09 \cdot 4 + 2 \cdot 2,09 \cdot 4 + 2 \cdot 2,09) \cdot 10^{-3} = 2,3 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,53; C_{Ca^{2+}} = 0,66 \text{ г/л CaO};$$

$$\gamma_{H_2SiO_4^{2-}} = 0,55; C_{H_2SiO_4^{2-}} = 0,4 \text{ г/л SiO}_2;$$

$$\gamma_{OH^-} = 0,92; pH = 11,7.$$

Расчетная величина растворимости  $C_3S_2H_3$  согласуется с установленным экспериментально значением растворимости гидросиликата состава  $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ , равной 0,53 г/л CaO [7].

Теперь, используя предложенные величины  $\Delta G_{298}^0$  для  $H_2SiO_4^{2-}$  и  $C_3S_2H_3$  рассчитаем процесс гидратации алита с применением простейшего цикла Борна-Габера [25].

$$[Ca^{2+}] = 0,174 \text{ г-ион/л} = 9,74 \text{ г/л CaO}; 3[Ca^{2+}] = 29,2 \text{ г/л CaO}.$$

Такой показатель активности ионов  $Ca^{2+}$  реализуется лишь у самого поверхностного слоя частиц гидратирующегося алита (внутренний слой по Кондо), а в жидкой фазе содержание ионов резко падает из-за кристаллизации портландита и гидросиликатов Ca.

Рассчитаем состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с гидросиликатом кальция + портландит.

$$-\Delta G_3^0 = 21,25 \text{ ккал/моль}; K_p = -15,58;$$

$$\lg [Ca^{2+}] = -2,43; [Ca^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,208 \text{ г/л CaO};$$

$$3[Ca^{2+}] = 0,62 \text{ г/л CaO}.$$

Пересчитаем величины активности ионов  $a=[Ca^{2+}]$ ,  $[H_2SiO_4^{2-}]$  и  $[OH^-]$  на концентрации  $C$  по формуле  $a=C/\gamma$ , где  $\gamma$  - коэффициент активности. Для этого сначала рассчитаем ионную силу  $f$ .

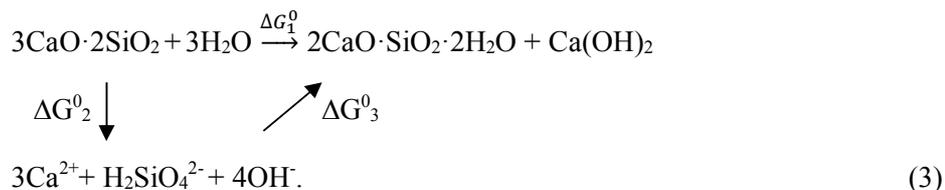
$$f = 0,5 (3,7 \cdot 3 \cdot 4 + 3,7 \cdot 4 + 3,7 \cdot 4) \cdot 10^{-3} = 3,7 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,49; C_{Ca^{2+}} = 1,18 \text{ г/л CaO};$$

$$\gamma_{H_2SiO_4^{2-}} = 0,49; C_{H_2SiO_4^{2-}} = 0,42 \text{ г/л SiO}_2; \gamma_{OH^-} = 0,9; pH = 12,2.$$

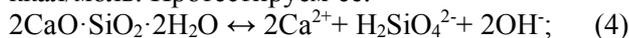
Полученные результаты удовлетворительно согласуются с тем, что растворимость портландита равна 1,13 г/л CaO [1].

Рассмотрим теперь гидратацию алита с образованием двухосновного гидросиликата  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{SH}_2$ ).



Расчет  $\Delta G_1^0$  и  $\Delta G_3^0$  невозможен при отсутствии величины свободной энергии  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .

На основе анализа зависимости  $\Delta G_{298}^0$  гидросиликатов кальция от состава предлагаем величину свободной энергии  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , равную  $-639,7$  ккал/моль. Протестируем ее:



$$\Delta G_p^0 = 639,7 - 2 \cdot 132,2 - 285,5 - 2 \cdot 37,6 = 14,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg K_p = -10,70; K_p = [2\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] [2\text{OH}^-]^2 = 16[\text{Ca}^{2+}]^5;$$

$$\lg K_p = 1,2 + 5\lg[\text{Ca}^{2+}]; \lg[\text{Ca}^{2+}] = -2,38;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,23 \text{ г/л CaO};$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = 0,46 \text{ г/л CaO}.$$

Рассчитаем растворимость  $\text{C}_2\text{SH}_2$

$$f = 0,5(4,17 \cdot 4 \cdot 2 + 4,17 \cdot 4 + 4,17 \cdot 2) \cdot 10^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,524; C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,89 \text{ г/л CaO};$$

$$C_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} = 0,5 \text{ г/л}; \text{pH} = 12,0.$$

Если учесть, что растворимость  $1,33\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  равна  $0,53$  г/л [7], а  $1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  -  $0,7$  г/л, рассчитанное значение растворимости  $\text{C}_2\text{SH}_2$  вполне приемлемо.

Произведем по уравнению (3) расчет свободной энергии гидратации алита, используя предложенное значение энергии Гиббса  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , равное  $-639,7$  ккал/моль.

$$\Delta G_1^0 = 665,5 + 3 \cdot 56,7 - 639,7 - 214,4 = -18,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_2^0 = 665,5 + 3 \cdot 56,7 - 3 \cdot 132,2 - 285,5 - 4 \cdot 37,6 = 3,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_3^0 = 3 \cdot 132,2 + 285,5 + 4 \cdot 37,6 - 639,7 - 214,7 = -21,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_2^0 = 3,1; \lg K_{p2} = -2,27;$$

$$K_{p2} = [3\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] [4\text{OH}^-]^4 = 6912[\text{Ca}^{2+}]^8;$$

$$\lg K_{p2} = 3,84 + 8\lg[\text{Ca}^{2+}]; \lg[\text{Ca}^{2+}] = -0,76.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,74 \cdot 0,1 = 0,174 \text{ г-ион/л} = 9,74 \text{ г/л CaO}.$$

Рассчитаем ионный состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с продуктами гидратации алита.

$$-\Delta G_3^0 = 21,6; \lg K_{p3} = -15,93; \lg[\text{Ca}^{2+}] = -2,47;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,39 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л} = 0,193 \text{ г/л CaO};$$

$$3[\text{Ca}] = 0,58 \text{ г/л CaO};$$

$$f = 0,5(3,39 \cdot 4 + 3,39 \cdot 4 + 3,39 \cdot 4) \cdot 10^{-3} = 3,39 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,49; C_{\text{Ca}^{2+}} = 1,18; \gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} = 0,49;$$

$$C_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} = 0,44 \text{ г/л SiO}_2;$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} = 0,9; \text{pH} = 12,2.$$

Полученные результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными за исключением концентрации кремнекислоты в жидкой фазе [1]. Она на практике ниже расчетной величины из-за полимеризации иона  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ .

Теперь рассчитаем тепловыделение при полной гидратации алита по реакциям (2) и (3).

Анализ энтропийной составляющей энтальпии гидросиликатов кальция показал, что она зависит от содержания в молекуле ионов кислорода  $m\text{O}$  и от количества воды в ней  $n\text{H}_2\text{O}$  [26].

$$T \cdot S = 29,2 \cdot m + 61,1n \text{ кДж/моль}.$$

Для  $1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  получим:

$$T \cdot S = (3,5 \cdot 29,2 + 1,5 \cdot 61,1) / 4,18 = 46,4 \text{ ккал/моль}.$$

Отсюда  $\Delta H_{298}^0 = 532,15 + 46,4 = 578,6$  ккал/моль (для  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  она равна  $1157,2$  ккал/моль).

Теперь можно рассчитать тепловыделение алита (общее  $H$  и удельное  $h$ ).

$$H = 700,4 + 3 \cdot 68,3 - 578,6 - 1,5 \cdot 235,8 = -27,0 \text{ ккал/моль}.$$

$$h = H \cdot 1000 / 228 = 118,4 \text{ кал/г}.$$

Теперь посчитаем  $h$  для реакции гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  с образованием гидросиликата  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .

$$\Delta H_{298}^0 = -639,7 - (4 \cdot 29,2 + 2 \cdot 61,1) / 4,18 = -696,9 \text{ ккал/моль};$$

$$H = 700,4 + 3 \cdot 68,3 - 696,9 - 235,8 = -27,4 \text{ ккал/моль};$$

$$h = 27,4 \cdot 1000 / 228 = -120,1 \text{ кал/г}.$$

Полученные результаты близки к экспериментальным данным [7].

**Выводы.** Приведенные в справочной литературе термодинамические свойства гидросиликата  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ , равные для энергии Гиббса  $-1052,95$  и  $-1143,2$  ккал/моль для энтальпии являются заниженными. Авторы предлагают величины  $-1064,3$  и  $-1157,2$  ккал/моль соответственно. Для гидросиликата  $\text{C}_2\text{SH}_2$  предлагаются  $\Delta G_{298}^0 = -639,7$  и  $\Delta H_{298}^0 = -696,9$  ккал/моль.

Растворимость  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  в воде равна  $0,7$  г/л  $\text{CaO}$ , а  $\text{C}_2\text{SH}_2$  -  $0,92$  г/л  $\text{CaO}$ .

При использовании приведенных выше величин свободной энергии Гиббса гидросиликатов кальция гидратация алита с образованием  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{SH}_2$  сопровождается близкими термодинамическими эффектами.

Так как растворимость гидросиликата  $C_3S_2H_3$  значительно ниже, чем у портландита, он неустойчив в смеси с последним и превращается в  $C_2SH_2$ . Последний является основным продуктом гидратации алита и цементов типа ЦЕМ I и ЦЕМ II, а  $C_3S_2H_3$  – ЦЕМ IIIA при температуре 20–25 °С.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. Перевод с английского. М: Стройиздат, 1961. 646 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М: Высшая школа, 1980. 472 с.
3. Вовк А.И. Гидратация  $C_3S$  и структура CSH-фазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. 2012. №3. С. 89-92.
4. Тейлор Х.Ф. Химия цементов. М: Мир, 1996. 560 с.
5. Рамачандран В.С. Наука о бетоне. М: Стройиздат, 1986. 546 с.
6. Брунауэр С., Кантро Д.Л. Гидратация алита и белита при температуре 5–50 °С // Химия цемента. Перевод с английского под редакцией Х.Ф. Тейлора. М: Стройиздат, 1969. 502 с.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П., Термодинамика силикатов. М: Стройиздат, 1986. 408 с.
8. Коупленд Л.Е., Кантро Д.Л. Гидратация портландцемента // Труды VI международного конгресса по химии цемента, том II, книга 1. М: Стройиздат, 1973. С. 222–241.
9. Шарафутдинов З.З., Кривобородов Ю.Р. Полимерцементные системы для строительства нефтяных и газовых скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2017. №3. С. 37-50.
10. Молчан Н.В., Кривобородов Ю.Р., Фертиков В.И. Межатомные взаимодействия в бинарных соединениях кальция // Техника и технология силикатов. 2018. Т. 25. № 4. С. 106–109.
11. Сивков С.П. Цементы будущего. В сборнике: Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума и Международного Косыгинского Форума. 2019. С. 63–67.
12. Li X., Liu Z., Lv Y., Jiang W., Zhou Y., Cai L. Influence of graphene oxide on hydration characteristics of tricalcium silicate // Advances in Cement Research. 2019. Vol. 31. № 10. Pp. 448–456.
13. Claverie J., Bernard F., Kamali-Bernard S., Cordeiro J.M.M. Water's behaviour on ca-rich tricalcium silicate surfaces for various degrees of hydration: a molecular dynamics investigation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2019. Vol. 132. Pp. 48–55.
14. 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.
15. Onoprienko N. N., Rahimbaev Sh. M. Influence of composition of functional additives and deformation modes on flow behavior of polymer composite materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Volume 327. 032043.
16. Елистраткин М.Ю., Минаков С.В., Шаталова С.В. Влияние минеральной добавки в составе композиционного вяжущего на эффективность работы пластификатора // Строительные материалы и изделия. 2019. Т. 2. № 2. С. 10-16.
17. 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. P. 119777.
18. 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.
19. Лохер В.Ф., Рихартц В. Исследование гидратации цемента // Труды VI международного конгресса по химии цемента, том II, книга 1. М: Стройиздат, 1973. С. 102–134.
20. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Новосибирск: Наука, 1968. 432 с.
21. Наумов Г.В., Ходаковский И.Л., Рыженко В.И. Справочник термодинамических величин. М: Атомиздат, 1971. 238 с.
22. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М: Химия, 1968. 132 с.
23. Булах А.Г., Булах Н.Г. Физико-химические свойства минералов и гидротермальных растворов. Ленинград: Недра, 1978. 172 с.
24. Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М. Гидратация алюминатов кальция. Ленинград: Наука, 1974. 80 с.
25. Рахимбаев Ш.М. Расчет эффективных зарядов ионов в многоатомных кислородсодержащих соединениях по термохимическим данным // Журнал физической химии. 1966. Том 50. №12. С. 3080–3081.
26. Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш., Попеску Н.М. Верификация термодинамических свойств гидрoалюминатов кальция и их фазовых

превращений // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.  
2017. №11. С. 133–137.

*Информация об авторах*

**Рахимбаев Шарк Матрасулович**, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: i\_rahim@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

**Онопrienко Наталья Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры городского кадастра и инженерных изысканий. E-mail: dstt\_80@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Сальникова Ольга Николаевна**, кандидат философских наук, старший преподаватель кафедры городского кадастра и инженерных изысканий. E-mail: olsalnickowa@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 29.03.2021 г.

© Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Сальникова О.Н., 2021

**Rahimbaev Sh.M., \*Onoprienko N.N., Salnickowa O.N.**  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov  
\*E-mail: dstt\_80@mail.ru

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF TRICALCIUM SILICATE HYDRATION

**Abstract.** Thermodynamic analysis of the hydration processes of tricalcium silicate  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  is difficult due to the unreliability of the initial data for hydration products. In addition, there are disagreements about the basicity of the hydration phases ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). For the latter, there is no free energy of formation in the reference literature. There are also no data on the water solubility of these calcium hydrosilicates. The proposed values of  $\Delta G^0_{298}$  for these hydrosilicates, equal to 1064,3 and 639,7, as well as the enthalpies of formation ( $\Delta H^0_{298}$ ), equal to 1157,2 and 696,9 kcal/mol, respectively. Further thermodynamic calculations were performed using these values. To calculate the composition of the liquid phase, a simplified Born-Haber cycle is used. The values of the calculated heat release of tricalcium silicate with the formation of  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  and  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , obtained using the proposed values of enthalpies, differ little from each other and are close to the experimental data. The calculated solubility of  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  is 0,7 g/l CaO, and  $\text{C}_2\text{SH}_2$  is 0,92 g/l CaO. Since the solubility of  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  is much lower than of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite), which is formed during hydration of tricalcium silicate in large quantities,  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  is unstable under these conditions and its basicity increases. It is suggested that  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  is the main hydration product of CEM III and other cements with a high content of active mineral additives, and  $\text{C}_2\text{SH}_2$  is CEM I and CEM II.

**Keywords:** tricalcium silicate, hydrosilicates, thermodynamics, enthalpy, Gibbs free energy, ion activity and concentration, specific heat release.

### REFERENCES

1. Li F.M. Chemistry of cement and concrete [Himiya cementa i betona]. Translated from English M: Stroyizdat, 1961. 646 p. (rus)
2. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binding materials [Himicheskaya tekhnologiya vyazhushchih materialov]. M: High School, 1980. 472 p. (rus)
3. Vovk A.I.  $\text{C}_3\text{S}$  hydration and CSH phase structure: new approaches, hypotheses, and data [Gidratatsiya  $\text{C}_3\text{S}$  i struktura CSH-fazy: novye podhody, gipotezy i dannye]. Cement and its application. 2012. No. 3. Pp. 89–92. (rus)
4. Taylor H.F. Chemistry of cements [Himiya cementov]. M: Mir, 1996. 560 p. (rus)
5. Ramachandran V.S. Science of concrete [Nauka o betone]. Moscow: Stroyizdat, 1986. 546 p. (rus)
6. Brunauer S., Kantro D.L. Hydration of alite and belite at a temperature of 5–50 °C [Gidratatsiya alita i belita pri temperature 5–50 °C]. Chemistry of cement. Translated from the English by H. F. Taylor. Moscow: Stroyizdat, 1969. 502 p. (rus)
7. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O. P., Thermodynamics of silicates [Termodinamika silikatov]. Moscow: Stroyizdat, 1986. 408 p. (rus)
8. Copeland L.E., Kantro D. L. Hydration of p-cement [Gidratatsiya portlandcementa]. Proceedings of the VI International Congress on Cement chemistry, volume II, book 1, Pp. 222–241. M: Stroyizdat, 1973. (rus)

9. Sharafutdinov Z.Z., Krivoborodov Yu.R. Polymer-cement systems for the construction of oil and gas wells [Polimercementnye sistemy dlya stroitel'stva neftnykh i gazovykh skvazhin]. Construction of oil and gas wells on land and at sea. 2017. No. 3. Pp. 37–50. (rus)
10. Molchan N.V., Krivoborodov Yu.R., Fertikov V.I. Interatomic interactions in binary calcium compounds [Mezhatomnye vzaimodejstviya v binarnykh soedineniyah kal'ciya]. Technique and technology of silicates. 2018. Vol. 25. No. 4. Pp. 106–109. (rus)
11. Sivkov S.P. Cements of the future [Cementy budushchego]. In the collection: Modern engineering problems of key industries. Collection of scientific papers of the International Scientific and Technical Symposium and the International Kosygin Forum. 2019. Pp. 63–67. (rus)
12. Li X., Liu Z., Lv Y., Jiang W., Zhou Y., Cai L. Influence of graphene oxide on hydration characteristics of tricalcium silicate. *Advances in Cement Research*. 2019. Vol. 31. No. 10. Pp. 448–456.
13. Claverie J., Bernard F., Kamali-Bernard S., Cordeiro J.M.M. Water's behaviour on ca-rich tricalcium silicate surfaces for various degrees of hydration: a molecular dynamics investigation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. Vol. 132. Pp. 48–55.
14. 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 effektami reakcij]. Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University). 2019. No. 49 (75). Pp. 53–57. (rus)
15. Onoprienko N. N., Rahimbaev Sh. M. Influence of composition of functional additives and deformation modes on flow behavior of polymer composite materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Volume 327. P.032043.
16. Elistratkin M.Yu., Minakov S.V., Shatalova S.V. Influence of a mineral additive in the composition of a composite binder on the efficiency of a plasticizer [Vliyanie mineral'noj dobavki v sostave kompozitsionnogo vyazhushchego na effektivnost' raboty plastifikatora]. *Construction materials and products*. 2019. Vol. 2. No. 2. Pp. 10–16. (rus)
17. 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. P. 119777.
18. 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.
19. Loher V.F., Richartz V. Research of cement hydration [Issledovanie gidratsii cementa]. Proceedings of the VI International Congress on Cement Chemistry, volume II, book 1, M: Stroyizdat, 1973. Pp. 102–134. (rus)
20. Karpov I.K., Kashik S.A., Pampura V.D. Constants of substances for thermodynamic calculations in geochemistry and petrology [Konstanty veshchestv dlya termodinamicheskikh raschetov v geohimii i petrologii]. Novosibirsk: Nauka, 1968. 432 p. (rus)
21. Naumov G.V., Khodakovskiy I.L., Ryzhenko V.I. Handbook of thermodynamic quantities [Spravochnik termodinamicheskikh velichin]. Moscow: Atomizdat, 1971. 238 p. (rus)
22. Karapetyants M. H., Karapetyants M. L. Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances [Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv]. M: Chemistry, 1968. 132 p. (rus)
23. Bulakh A.G., Bulakh N.G. Physico-chemical properties of minerals and hydrothermal solutions [Fiziko-himicheskie svoystva mineralov i gidrotermal'nykh rastvorov]. Leningrad: Nedra, 1978. 172 p. (rus)
24. Rummyantsev P.F., Khotimchenko V.S., Nikushchenko V.M. Hydration of calcium aluminates [Gidratsiya alyuminatov kal'ciya]. Leningrad: Nauka, 1974. 80 p. (rus)
25. Rakhimbaev S.M. The calculation of the effective charges of the ions in a polyatomic oxygen-containing compounds on thermochemical data [Raschet effektivnykh zaryadov ionov v mnogoatomnykh kislorodsoderzhashchih soedineniyah po termodinamicheskimi dannymi]. *Journal of physical chemistry*. 1966, Vol 50. No. 12. Pp. 3080–3081. (rus)
26. Rakhimbaev S.M., Rakhimbayev I.S., Popescu N.M. Verification of the thermodynamic properties of hydroaluminum calcium and phase transformations [Verifikatsiya termodinamicheskikh svoystv gidroalyuminatov kal'ciya i ih fazovykh prevrashchenij]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2017. No. 11. Pp. 133–137. (rus)

*Information about the authors*

**Rahimbaev, Shark M.** DSc, professor. E-mail: i\_rahim@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Onoprienko, Natalya N.** PhD, Assistant professor. E-mail: [dstt\\_80@mail.ru](mailto:dstt_80@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Salnickowa, Olga N.** PhD, Senior lecturer. E-mail: [olsalnickowa@yandex.ru](mailto:olsalnickowa@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

---

*Received 29.03.2021*

**Для цитирования:**

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. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-4-75-81

**For citation:**

Rahimbaev Sh.M., Onoprienko N.N., Salnickowa O.N. Thermodynamic analysis of tricalcium silicate hydration. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 4. Pp. 75–81. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-4-75-81