

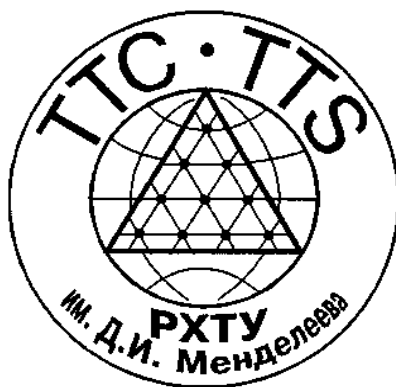
ISSN 2076-0655

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

*МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ
ПО ВЯЖУЩИМ, КЕРАМИКЕ, СТЕКЛУ И ЭМАЛЯМ*

1

2020



МОСКВА

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПО ВЯЖУЩИМ, КЕРАМИКЕ, СТЕКЛУ И ЭМАЛЯМ

Том 27, № 1

Январь - Март, 2020

Журнал издается с 1994 г. В нем публикуются актуальные материалы по проблемам современного производства, информация по экономическим и финансовым вопросам, новости науки и техники, сообщения о новых сырьевых материалах и изделиях. Журнал оказывает поддержку аспирантам, докторантам, молодым ученым и специалистам промышленности и публикует их работы по широкому кругу вопросов техники и технологии силикатов в первую очередь.

Главный редактор КРИВОБОРОДОВ Ю. Р., д-р техн. наук, проф.,
РХТУ им. Д. И. Менделеева. E-mail: ykriv@muctr.ru
Редактор-консультант КУЗНЕЦОВА Т. В., д-р техн. наук, проф. E-mail: tkouz@mail.ru

Издательский консультационный совет

БУРЛОВ Ю.А., ОАО «Подольск-Цемент», генеральный директор, д-р экон. наук; ГУСЕВ Б.В., Международная инженерная академия, президент, чл.-корр. РАН; КОЛЕСНИКОВ В.А., РХТУ им. Д. И. Менделеева, д-р техн. наук, проф.; КРАСНЫЙ Б.Л., ЗАО НТЦ «Бакор», генеральный директор, д-р техн. наук; СИГАЕВ В.Н., д-р хим. наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, проф.; СОЛНЦЕВ С.С., ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, советник генерального директора, д-р техн. наук, проф.

Редакционная коллегия

БЕЛЯКОВ А.В., проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; БОБКОВА Н.М., проф., Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь; ВЕРЕЩАГИН В.И., проф., Томский политехнический университет, Россия; КУРДОВСКИЙ В., проф., Горно-металлургическая академия, Краков, Польша; НИЯЗБЕКОВА Р.К., проф., Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан; ПАЛЕАРИ А., проф., Университет Милано-Бикокка, Милан, Италия; САМЧЕНКО С.В., проф., Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия; САНИЦКИЙ М.А., проф., Национальный университет «Львовская политехника», Украина; СВИДЕРСКИЙ В.А., Национальный технический университет Украины «КПИ», проф., Киев, Украина; СИВКОВ С.П., канд. техн. наук, доцент, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Издатель – Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Выходит 4 раза в год

Подписной индекс 87947
в объединенном каталоге «Пресса России»

Адрес редакции: 125480, Москва,
ул. Героев Панфиловцев, 20, корпус 3
«Силикатный факультет», комн. 209а
Тел./факс: (495) 496-60-09
E-mail: ykriv@muctr.ru, ykriv@rambler.ru,
journal_tts@mail.ru
Интернет: <http://it.muctr.ru/pubcenter/silikaty>

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Потапова Е.Н., Кривобородов Ю.Р.</i> Получение комплексных экологических разрешений предприятиями промышленности строительных материалов: первые итоги	2
<i>Самченко С.В., Кудряшов Н.И., Гуркин А.Ю.</i> Термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента	6
<i>Кондращенко В.И., Титов С.П., Казаков А.А.</i> Активация цемента в мельнице вихревого типа. Часть 2. Изменение формы цементных частиц	12
<i>Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Тошев О.У., Казакова Г.К., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Азизян-Каландаряг Я.</i> Керамика на основе пиррофосфата кальция, полученная обжигом цементного камня	17
<i>Алимов Л.А., Воронин В.В., Ларсен О.А.</i> Оценка влияния компонентов бетона на формирование его структуры и свойств.....	20
<i>Самченко С.В., Абрамов М.А., Егоров Е.С.</i> Особенности протекания гидратации и твердения цементных паст с добавкой гидратированного цемента	24
<i>Гусев Б.В., Кривобородов Ю.Р., Потапова В.А.</i> Возможность вторичного применения бетонолома	28

По решению ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук»

© РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020

TECHNIQUE AND TECHNOLOGY OF SILICATES

INTERNATIONAL JOURNAL OF BINDERS, CERAMICS, GLASS AND ENAMELS

Vol. 27, no. 1

January – March, 2020

Journal is published since 1994. It publishes relevant materials on the problems of modern production, information on economic and financial issues, science and technology news, reports of new raw materials and products. Journal provides support for students, doctoral students, young scientists and specialists of industry and publishes their works on a wide range of questions of technique and technology of silicates in the first place.

Editor-in-Chief KRIVOBORODOV Yu. R., Dr. Sci., prof., D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR). E-mail: ykriv@muctr.ru
Editor-consultant KOUZNETSOVA T. V., Dr. Sci., prof. E-mail: tkouzn@mail.ru

Publishing advisory board

BURLOV Yu. A., JSC «Podolsk-Cement», general director, Dr. Econ. Sci.; GUSEV B. V., president of REA, academician; KOLESNIKOV V. A., MUCTR, Dr. Sci., prof.; KRASNY B. L., JSC «Bakor», general director, Dr. Sci.; SIGAEV V. N., MUSTR, Dr. Sci., prof.; SOLNTSEV S. S., FGUP «VIAM» GNZ RF, adviser of general director, Dr. Sci., prof.

Editorial board

BELAKOV A. V., prof., MUCTR, Moscow; BOBKOVA N. M., prof., Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; VERESHCHAGIN V. I., prof., Tomsk Polytechnical University; KURDOWSKI W., prof., Academia Gorniczo-Hutnicza, Krakow, Poland; MELKONYAN R. G., academician of RAEN, foreign member of Armenian Academy of Sciences, prof., MGGU, Moscow; NIYAZBEKOVA R. K., prof., L. N. Gumilyov Eurasian University, Astana, Kazakhstan; PALEARI A., prof., University of Milano-Bicocca, Milan, Italy; SAMCHENKO S. V., prof., National Research University MGSU, Moscow; SANITSKIY M. A., prof., Lviv Polytechnic National University, Ukraine; SVIDERSKIY V. A., prof., National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev, Ukraine; SIVKOV S. P., Ph. D., Associate Professor, MUCTR, Moscow

Publisher – D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR)

Issue: 4 number a year

Subscription: Union catalogue «Press of Russia», index 87947

Address of editorial office: 20 Geroev Panfilovtsev str., Moscow, 125480
Tel./fax +7(495) 496-60-09
E-mail: ykriv@muctr.ru, ykriv@rambler.ru,
journal_tts@mail.ru
Internet: <http://it.muctr.ru/pubcenter/silikaty>

CONTENTS

<i>Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R.</i> Obtaining complex environmental permissions by enterprises industry of building materials: First results	2
<i>Samchenko S.V., Kudryashov N.I., Gurkin A.Yu.</i> Thermodynamic evaluation of the effect of calcium carbonate on cement hydration	6
<i>Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A.</i> Activation of cement in the mill of the vortex type. Part 2. Changing the shape of cement particles	12
<i>T. V. Safronova, Yu.S. Lukina, S.P. Sivkov, O.U. Toshev, G.K. Kazakova, T.B. Shatalova, Ya. Yu. Filippov, K.V. Malyutin, Ya. Azizyan-Kalendarag.</i> Calcium pyrophosphate ceramics obtained via firing of cement stone	17
<i>Alimov L.A., Voronin V.V., Larsen O.A.</i> Assessment of the influence of concrete components on the formation of its structure and properties	20
<i>Samchenko S.V., Abramov M.A., Egorov E.S.</i> Features of cement paste hydration and hardening processess with the addition of hydrated cement	24
<i>Gusev B.V., Krivoborodov Yu.R., Potapova V.A.</i> Possibility of secondary application concrete breaker	28

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ГИДРАТАЦИЮ ЦЕМЕНТА

Самченко С.В., Кудряшов Н.И., Гуркин А.Ю.

Применение карбоната кальция в составе цементных композиций рассматривается с позиций его химической активности при гидратации цемента. Активность известняка (карбоната кальция) определялась с позиций термодинамической вероятности протекания реакций при сравнении значений изобарно-изотермического потенциала или энергии Гиббса (ΔG^{o}_{298}) протекания реакций при гидратации цемента. Величины изменения изобарно-изотермических потенциалов находили по схеме расчета $\Delta G = f(T)$ реакций в силикатных системах, исходя из известных термодинамических данных. Проведен расчет значений изобарно-изотермического потенциала взаимодействия карбоната кальция с минералами цемента при его гидратации и образующимися при этом кристаллогидратами. Осуществлен анализ возможности и предпочтительности протекания химических реакций в цементных композициях с карбонатом кальция при гидратации цемента. По величине изобарно-изотермического потенциала ΔG^{o}_{298} оценивали степень неравновесности той или иной реакции в реальных условиях. Проведенная термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента позволила обосновать проявление химической активности карбоната кальция при введении в состав цемента. Теоретически обосновано образование гидрокарбоалюмината кальция в цементных композициях с известняком и возможность образования в таких композициях различных по составу гидросиликатов кальция. Сделанные теоретические заключения позволяют определить дальнейшие экспериментальные исследования в цементных композициях с карбонатом кальция.

Ключевые слова: термодинамика процесса, изобарно-изотермический потенциал, гидратация цемента, гидрокарбоалюминат кальция, карбонат кальция, известняк.

Введение. Одним из основных, а в некоторых странах и главным, решением ресурсо- и энергосбережения в строительной отрасли является использование композиционных портландцементов с минеральными добавками [1,2], что сопряжено с сокращением выбросов CO_2 [3,4].

В современном научном мире активные минеральные добавки характеризуются как дополнительные це-

ментирующие материалы (Supplementary cementitious materials (SCM's)) [1], минералогический состав этих добавок представлен алюмосиликатами кальция. Их поведение в составе цементных композиций обусловлено взаимодействием гидроксида кальция, образующегося при гидратации алита, основного минерала портландцемента, с образованием гидроалюмосиликатов

кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция [1,5,6].

Расширение номенклатуры композиционных портландцементов за счет применения доступного минерального сырья в качестве дополнительных цементирующих материалов является актуальным для строительной отрасли. Ресурсы существующих минеральных добавок не удовлетворяют растущих потребностей отрасли. В качестве альтернативы существующим на сегодняшний день минеральным добавкам используются прокаленные глины [1, 5,7]. Наибольший эффект в цементных композициях достигается при введении метаксаолина, продукта прокаливания каолиновых глин [7,8]. Однако использование каолиновых глин в цементной промышленности ограничивается малыми запасами и высокой потребностью этого материала в других отраслях промышленности (керамика, целлюлозно-бумажная и др.). В связи с этим, вернулись к рассмотрению возможности получения минеральных вяжущих композиций с применением карбоната кальция, который эффективно использовался в Советском Союзе в 60-80 годах 20 века. Тогда же и было доказано, что карбонат кальция является не только микронаполнителем в составе цемента, но и проявляет свою химическую активность, образуя гидрокарбоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [9,26].

Проведенными многочисленными исследованиями как зарубежных ученых [1,3,4,8], так и российских исследователей [2,5,7,9], показано, что введение карбоната кальция, а также совместное использование термоактивированных полиминеральных глин и известняков приводит к повышению физико-технических показателей получаемых цементов и бетонов. Во многих работах определялись составы продуктов гидратации и их устойчивость как в начальный период, так и в возрасте 28 суток твердения композиционного цементного камня с карбонатом кальция [10,11,25] и с комплексной добавкой на основе термоактивированных глин и карбонатной породы [8], или зол и известняка [8]. Однако, химия процесса влияния карбоната кальция или взаимодействие карбонатных добавок с продуктами гидратации цемента, описанное в работе [6] все еще изучено недостаточно.

В этой связи все более актуальным становится теоретическое изучение процессов, лежащих в основе химии процесса влияния дополнительных цементирующих материалов и их роли в синтезе прочности цементного камня и бетона. В этом плане большое значение имеет термодинамический метод исследования. Термодинамический метод являясь статистическим, применим только к исследованию макросистем с большой массой. Он позволяет определять: энергетическую возможность и направление протекания реакций; сопровождающие реакции тепловые изменения, позволяющие рассчитывать тепловые балансы процессов; 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). Этот метод исследования позволяет теоретически осуществлять решение большин-

ства перечисленных выше задач путем использования сравнительно небольшого числа термических констант, участвующих в реакциях соединений, и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким и подчас технически неосуществимым экспериментам по изучению равновесий [12,13].

Термодинамические методы исследования в химии цемента нашли и до настоящего времени находят применение для анализа реакций гидратации и дегидратации различных минералов цементных композиций, их полиморфных превращений, а также предпочтительности протекания тех или иных реакций [12-18].

Целью данной работы являлось установление возможности и предпочтительности протекания химических реакций взаимодействия карбоната кальция с минералами цемента при его гидратации и образующимися при этом кристаллогидратами.

Материалы и методы исследования.

Теоретическая оценка возможности и предпочтительности реакций взаимодействия минералов портландцемента с карбонатом кальция и устойчивости кристаллогидратов рассматривалась при воздействии карбонатного (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатного (HCO_3^-) ионов и CaCO_3 проводилась с использованием термодинамического метода анализа, разработанного применительно к силикатным материалам в [13] и на основании методов практических расчетов в термодинамике химических реакций [19].

Возможность и предпочтительность протекания процессов оценивали по значениям величин изобарно-изотермического потенциала (ΔG_{298}°). Стандартные значения ΔG_{298}° рассчитывались согласно второму закону термодинамики. Для химической реакции $b\text{B} + c\text{C} \rightarrow l\text{L} + m\text{M}$ при постоянных значениях давления и температуры общее изменение энергии Гиббса определяется уравнением:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_{p,T}^\circ + RT \ln(a_L^l \times a_M^m / a_B^b \times a_C^c), \quad (1)$$

где: $\Delta G_{p,T}^\circ$ – стандартное значение изменения энергии Гиббса процесса;

a – соответствующие значения активностей участвующих в реакции компонентов, относящихся к любому возможному моменту.

В случае равновесия при $\Delta G_{p,T} = 0$ уравнение 1 принимает вид:

$$\Delta G_{p,T}^\circ = -RT \ln[(a_L^l)_{\text{равн}} \times (a_M^m)_{\text{равн}} / (a_B^b)_{\text{равн}} \times (a_C^c)_{\text{равн}}] \quad (2)$$

где соответствующие активности с индексом «равн» относятся к равновесному состоянию.

Согласно уравнению нормального сродства, при $p = \text{const}$ изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия следующей зависимостью:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

При $T = 298\text{K}$ и $p = 1\text{атм}$. уравнение 3 приобретает следующий вид:

$$\Delta G_T^\circ = 1,364 \ln K_p \quad (4)$$

Величины изменения изобарно-изотермических потенциалов находили по предложенной [13] схеме расчета $\Delta G = f(T)$ реакций в силикатных системах, исходя из известных термодинамических данных, взятых из работ [13,19,20]. Отсутствующие в литературе данные были рассчитаны по методу структурных единиц [19]. Исходные термодинамические характеристики химических веществ, используемые при расчетах, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Термодинамические характеристики используемых химических соединений

Формула ионов или соединений	Принятые сокращения соединений*	Энтальпия $-\Delta H^0_{298}$ кДж/моль	Энтропия ΔS^0_{298} кДж/моль·град	Изобарно-изотермический потенциал $-\Delta G^0_{298}$ кДж/моль
CaCO ₃ (ватерит)	-	-	-	1100,46
CaCO ₃ (арагонит)	-	1208,77	+88,83	1129,54
CaCO ₃ (кальцит)	-	1208,61	+93,02	1130,38
Ca(OH) ₂	-	1004,26	+74,58	869,30
Ca(OH) ⁺	-	765,39	-14,67	718,0
Ca ²⁺	-	543,44	-55,31	553,50
CaHCO ₃ ⁺	-	1236,43	+132,40	1141,19
CO ₃ ²⁻	-	678,11	-56,98	528,65
HCO ₃ ⁻	-	165,39	+91,34	587,96
H ₂ O _{aq}	-	286,24	+70,01	237,52
OH ⁻	-	230,32	-10,76	157,50
SO ₄ ²⁻	-	910,57	+17,60	744,90
AlO ₂ ⁻	-	920,12	-20,95	824,59
NO ₃ ⁻	-	207,66	+147,07	111,58
CaSO ₄	-	1450,62	-	1312,31
Ca(NO ₃) ₂	-	958,92	-	777,33
3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	3565,69	+205,73	3387,20
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5087,50	+326,82	4793,36
3CaO·SiO ₂	C ₃ S	2934,80	+168,86	2788,32
β-2CaO·SiO ₂	C ₂ S	2311,79	+127,80	2196,36
2CaO·Al ₂ O ₃ ·8H ₂ O	C ₂ AH ₈	5443065	+445,82	4824,95
CaO·Al ₂ O ₃ ·10H ₂ O	CAH ₁₀	5327,17	+486,46	4624,50
4CaO·Al ₂ O ₃ ·13H ₂ O	C ₄ AH ₁₃	8329,72	+719,00	7358,35
4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O	C ₄ AH ₁₉	10102,09	+955,35	8783,62
3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	C ₃ AH ₆	5555,94	+405,17	5021,30
3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·12H ₂ O	C ₄ A·CO ₂ H ₁₂	8784,08	+748,33	7789,80
2CaO·SiO ₂ ·1,17H ₂ O	C ₂ SH _{1,17}	2669,66	+160,90	2484,25
3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃	4790,01	+312,57	4411,86
4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O	C ₄ S ₃ H _{1,5}	6033,18	+330,80	5647,70
2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O	C ₂ S ₃ H _{2,5}	4926,81	+268,16	4548,87

* - CaO – C, Al₂O₃ – A, Fe₂O₃ – F, SiO₂ – S.

Результаты и обсуждение. Многочисленными исследованиями установлено, что процесс гидратации вяжущих веществ включает не только их чисто химическое взаимодействие с водой (процесс гидролиза) или с растворами используемых электролитов и порового раствора электролита с образованием различных по составу кристаллогидратов, но и сопутствующие этому физические, физико-химические и коллоидно-химические процессы. Эти процессы обусловлены растворением, кристаллизацией, полимеризацией и поликонденсацией, обеспечивающие при соблюдении соответствующих условий схватывание и затвердевание вяжущих веществ и образование пространственной капиллярно-пористой структуры определенной прочности и стойкости [21].

Поскольку за последнее время опубликовано много подобных обзоров, в которых детально освещены основные положения теории твердения вяжущих веществ, мы эти вопросы не рассматриваем, а только приводим данные, касающиеся термодинамики процессов гидратации в присутствии карбоната кальция и обобщающие выводы, и наши представления по рассматриваемой проблеме.

Термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента рассматривалась с позиций теоретических основ классической термодинамики процессов гидратации вяжущих веществ с участием как чистых твердых веществ и воды, так и термодинамики реальных растворов. При этом решались вопросы

о предпочтительности протекания одних процессов перед другими. Для этого были рассчитаны величины изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_{298} (кДж/моль) при температуре $T = 298$ К с учетом заданного соотношения исходных веществ в системе. Результаты расчетов представлены в таблицах 2 – 4.

Для реакций с участием только чистых твердых и жидких веществ и их концентрации равны постоянным величинам, то $\Delta G = \Delta G^0_{298}$, по знаку ΔG^0_{298} судили о возможности (знак «минус») или невозможности (знак «плюс») протекания процесса. По величине изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_{298} оценивали степень неравновесности той или иной реакции в реальных условиях.

Как видно из представленных результатов, карбонат кальция ни при каких условиях не диссоциирует и не растворяется в воде, даже в щелочной среде (реакция 4), которая присуща поровому электролиту цементного теста. Реакции растворения карбоната кальция в присутствии сульфатных и нитратных ионов также термодинамически невозможны. Химическое взаимодействие CaCO_{3кр} возможно с растворенными в поровом электролите иона алюминия AlO₂⁻, который образуется в высокощелочной среде при гидратации алюминатов кальция портландцемента, или при растворении термообработанных глин (реакция 8).

Таблица 2 – Результаты расчетов значений изобарно-изотермического потенциала G^0_{298} (кДж/моль) при температуре $T = 298$ К реакций диссоциации и растворения карбоната кальция

№№ реакций	Реакций диссоциации и растворения карбоната кальция	ΔH^0_{298} кДж/моль	ΔG^0_{298} кДж/моль
1	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}}$	+12,94	+48,23
2	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{OH}^-$	+555,7	+68,94
3	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+_{\text{aq}} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}}$	+564,07	+61,94
4	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{aq}} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}}$	+555,52	+68,14
5	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3^-)_{\text{aq}} + \text{OH}^-$	+28,1	+69,21
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{OH}^-$	+272,85	+55,03
7	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{OH}^-$	+555,54	+68,20
8	$\text{CaCO}_{3\text{кр}} + \text{AlO}_2^- + 11\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{OH}^-$	-445,51	-802,27

Таблица 3 – Результаты расчетов значений изобарно-изотермического потенциала G^0_{298} (кДж/моль) при температуре $T = 298$ К реакций гидратации минералов портландцемента с карбонатом кальция.

№№ реакций	Схемы реакций	ΔG^0_{298} кДж/моль
9	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-421,98
10	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-410,90
11	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-609,97
12	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-941,92
13	$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 15\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-1107,53
14	$3(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 22\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$	-330,50
15	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-1377,14
16	$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-1027,74
17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-304,71
18	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaCO}_3 + \text{AlO}_2^- + 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	-1576,26

Полученные данные показывают, что образование карбоалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) при гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция портландцемента термодинамически вероятно, как при непосредственном взаимодействии с карбонатом кальция, так и наличии ионов кальция и гидрокарбоната в растворе (реакции 9-10). Четырехкальциевый алюмоферрит, как и все минералы алюмоферритного ряда

гидратируется в присутствии ионов кальция (реакция 11) [23].

Оценивая предпочтительность реакций образования гидросиликатов, необходимо отметить, что для трехкальциевого силиката наиболее вероятно образование высокоосновных гидросиликатов ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,5$) (реакции 12 и 13). Для двухкальциевого силиката наиболее предпочтительно образование низкоосновных гидросиликатов ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 0,8$) (реакция 18).

Таблица 4 – Результаты расчетов значений изобарно-изотермического потенциала G^0_{298} (кДж/моль) при температуре $T = 298$ К реакций гидроалюминатов с карбонатом кальция.

№№ реакций	Схемы реакций	ΔG^0_{298} кДж/моль
19	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-252,61
20	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-296,63
21	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	-17,43
22	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	+17,68
23	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-213,00
24	$2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_3$	-91,76
25	$4(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 29\text{H}_2\text{O} + 3\text{Al}(\text{OH})_3$	-269,92
26	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	-72,11
27	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$	-71,77
28	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}} + \text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-2380,00
29	$2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_3$	-262,81
30	$4(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} + 3\text{Al}(\text{OH})_3$	-366,71
31	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	-130,81
32	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$	-131,15
33	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-852,25

Анализ реакций гидратации трехкальциевого и двухкальциевого силиката в присутствии карбоната кальция показал большую возможность образования гидросиликатов кальция различной основности и гидроксидов алюмината кальция, который может образовываться усваивая гидроксид кальция, являющегося продуктом гидролиза $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Исходя из значений ΔG^0_{298}

очевидно, что присутствие в зоне реакции CaCO_3 усиливает гидратацию как трехкальциевого силиката, так и двухкальциевого силиката, что подтверждается увеличением энергии Гиббса реакций в сравнении с реакциями гидратации чистых клинкерных минералов и действия CO_2 на их гидратацию, согласно расчетам представленным в таблице 5, выполненным в работе [24].

Таблица 5 – Значения изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_{298} при температуре $T = 298 \text{ K}$ реакций гидратации силикатов кальция по [24].

№№ реакций	Схемы реакций	ΔG^0_{298} ккал/моль	ΔG^0_{298} кДж/моль
209	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_{1,17} + \text{CH}$	-18,76	-78,60
210	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_{1,17} + \text{CaCO}_3$	-36,63	-153,48
211	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{CH}$	-12,15	-50,91
212	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-30,36	-127,20
213	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1,5} + \text{CH}$	-17,86	-74,83
214	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	+29,11	+121,97
215	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} + \text{CH}$	-16,58	-69,47
216	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-34,14	-143,05
217	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H}_{1,5} + \text{CH}$	-17,68	-74,08
218	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H}_{1,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-77,702	-325,57
219	$\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5} + \text{CH}$	-17,74	-74,33
220	$\text{C}_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-34,97	-146,52
221	$\text{C}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1,5} + \text{CH}$	-1,71	-7,16
222	$\text{C}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{S}_3\text{H}_{1,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	+90,48	+379,11
223	$\text{C}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} + \text{CH}$	-0,42	-1,76
224	$\text{C}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{S}_6\text{H} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-0,54	-2,26
225	$\text{C}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5,5} + \text{CH}$	-1,38	-5,78
226	$\text{C}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	-19,13	-80,15
227	$\text{C}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5} + \text{CH}$	-0,49	-2,05
228	$\text{C}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5} + \text{CH} + \text{CaCO}_3$	+47,58	+199,36

Образовавшиеся в цементном камне гидроалюминатные соединения в присутствии карбоната кальция могут подвергаться воздействию карбонатов, гидрокарбонатного иона и иона CO_3^{2-} , появляющегося после диссоциации HCO_3^- .

Образование гидрокарбоалюмината кальция наиболее вероятно при встраивании в структуру $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ как молекул карбоната кальция, так и ионов карбоната и гидрокарбоната при их формировании. Поскольку эти кристаллогидраты гидроалюминатов кальция образуются в первые часы гидратации, а растворение карбоната кальция может происходить в поздние сроки, то наиболее вероятным будет взаимодействие кубических гидроалюминатов кальция (в затвердевшем цементном тесте с гидротрантатами кальция). Причем протекание таких реакций (реакции 28,33) наиболее предпочтительно, значения изобарно-изотермического потенциала их в несколько раз превышает всех вероятных реакций взаимодействия.

Сравнивая возможные реакции образования гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (таблицы 3 и 4), необходимо отметить возможность его образования во всех рассмотренных случаях, но наиболее предпочтительно его образование из кубического

гидроалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при воздействии гидрокарбонатного иона (реакция 28).

Заключение. Проведенная термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента позволила обосновать проявление химической активности карбоната кальция при введении в состав цемента. Теоретически обосновано образование гидрокарбоалюмината кальция в цементных композициях с известняком, на что указывается во многих публикациях. Также теоретически доказана возможность образования в таких композициях различных по составу гидросиликатов кальция, на что указывается в работах [8,22].

Таким образом, термодинамический анализ реакций образования гидрокарбоната кальция в твердеющем цементном тесте является важным способом для предварительной оценки вероятных условий взаимодействия как минералов портландцемента, так и кристаллогидратов, что имеет большое значение при постановке экспериментов, а также для объяснения различных особенностей твердения подобных композиций. Однако при постановке экспериментов необходимо принимать во внимание кинетику процесса и условия её определяющие.

Литература:

- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, 41. – P. 217-229.
- Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // Строительные

References:

- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, 41. – P. 217-229.
- Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. On the use of complex additives in new generation concrete // Construction Materials.

- материалы. 2017. № 1-2. С. 62-67.
3. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone // Ibautil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 7-32.
 4. Karen L. Scrivenera, Vanderley M. Johnb, Ellis M. Gartner Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and Concrete Research (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
 5. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы, 2013, № 5. – С. 57-59.
 6. Козлова В.К., Маноха А.М., Лихошерстов А.А., Мануйлов Е.В., Малова Е.Ю. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // Цемент и его применение, 2014, № 4. – С. 103-105.
 7. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакеолина для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. № 11. С. 54-56.
 8. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research, 2012, № (42) 6. – P. 1579-1589.
 9. Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент, 1981, № 10. – С. 10-12.
 10. B. Lothenbach, et al., Influence of limestone on the hydration of Portland cements // Cement and Concrete Research 38 (6) (2008) 848–860.
 11. Тараканов О.В., Калашников В.И., Белякова Е.А., Шешкина К.А. Оценка влияния карбонатного микронаполнителя на кинетику начального структурообразования и состав гидратных фаз цементных систем//Региональная архитектура и строительство. 2014. № 2. С. 40-46.
 12. Самченко С.В. Роль процессов при синтезе силикатных соединений в химии цемента // Техника и технология силикатов. 2018. Т. 25. № 1. С. 2-6.
 13. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. /Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна.- М.,Стройиздат,1986.-351с.
 14. Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкин В. И. Термодинамика и термохимия цемента. //Шестой Международный конгресс по химии цемента. - М: Стройиздат, 1976. - т.2. - С.6-16.
 15. Шульц М.М. Термодинамика в химии и технологии цемента. //Тр. Пятого Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента. - М., 1980. - С. 5-14.
 16. Пимков Ю.В., Косенко Н.Ф. Термодинамические расчеты реакции муллитобразования // Сборник научных трудов SWorld. 2013. Т. 42. № 1. С. 52-55.
 17. D. Damidot, et al., Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research 41 (7) (2011) 679–695.
 18. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Термодинамический анализ реакций образования сульфалоумоферритов кальция. Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУ-БА. – 2007. – вып. 42, С. 127-133
 19. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. - М: Химия, 1975. - 536 с.
 20. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978-1984. Т. 1-4.
 21. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня/ Монография – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
 22. Matschei, T. and F.P. Glasser, The influence of limestone on cement hydration. // Zum Einfluss von Kalkstein auf die Zementhydratation, 2006. 59(12): p. 78–86.
 23. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 120 с.
 24. Суворова А.А. Влияние карбонатной и карбонатно-сульфатной коррозии на стойкость специальных цементов: дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2002. 166 с.
 25. Samchenko S.V., Kouznetsova T.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. 2014. Т. 2014. № 5. С. 317-322.
 2017. No. 1 – 2. P. 62 – 67. (In Russian)
 3. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone // Ibautil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2. – P. 7-32.
 4. Karen L. Scrivenera, Vanderley M. Johnb, Ellis M. Gartner Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and Concrete Research (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
 5. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Construction and mineral binders of the past, present and future // Construction Materials. 2013. No. 5. P. 57 – 59. (In Russian)
 6. Kozlova V.K., Manokha A.M., Likhosherstov A.A., Manuylov E.V., Malova E.Yu. Features of the composition of hydration products of composite Portland cement with carbonate-containing additives // Cement and its Applications. 2014. No. 4. P. 103 – 105. (in Russian).
 7. Kirsanova A.A., Kramar L.Ya. Organomineral modifiers based on metakaolin for cement concrete // Building materials. 2013. No. 11. S. 54-56. (In Russian)
 8. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research, 2012, № (42) 6. – P. 1579-1589.
 9. Timashev V.V., Kolbasov V.M. Properties of cements with carbonate additives // Cement, 1981, №. 10. - S. 10-12. (In Russian)
 10. B. Lothenbach, et al., Influence of limestone on the hydration of Portland cements // Cement and Concrete Research 38 (6) (2008) 848–860.
 11. Tarakanov OV, Kalashnikov V.I., Belyakova EA, Steshkina K.A. Evaluation of the effect of carbonate microfiller on the kinetics of initial structure formation and the composition of the hydrated phases of cement systems // Regional Architecture and Construction. 2014. No. 2. P. 40 – 46. (in Russian).
 12. Samchenko S.V. The role of processes in the synthesis of silicate compounds in cement chemistry // Technique and technology of silicates. 2018.Vol. 25. No. 1. P. 2-6
 13. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. Thermodynamics of silicates / Ed. O.P. Mchedlova-Petrosyan.- M., Stroyizdat, 1986.-351 p. (in Russian).
 14. Mchedlov-Petrosyan OP, Babushkin V. I. Thermodynamics and thermochemistry of cement // VI ICCS. - M: Stroyizdat, 1976.- т.2. - P.6-16 (In Russian)
 15. Schultz M.M. Thermodynamics in chemistry and cement technology // Tr. Fifth All-Union Scientific and Technical Meeting on Chemistry and Cement Technology. - M., 1980. -- P. 5-14.
 16. Pimkov Yu.V., Kosenko N.F. Thermodynamic calculations of the reaction of mullite formation // Collection of scientific papers SWorld. 2013.V. 42. No. 1. P. 52-55.
 17. D. Damidot, et al., Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research 41 (7) (2011) 679–695.
 18. Krivoborodov Yu.R., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Thermodynamic analysis of the reactions of formation of calcium sulfoaluminoferrites // Science Newsletter. Kharkiv: KDTUBA. - 2007. - issue. 42, P. 127-133
 19. Kireev V.A. Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions. - M: Chemistry, 1975. -- 536 p.
 20. Thermodynamic properties of individual substances. Handbook / Ed. V.P. Glushko. M.: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1978-1984. V. 1-4.
 21. Samchenko S.V. Formation and genesis of the structure of cement stone. IPP Media. Moscow. 2016. 284 p. (in Russian).
 22. Matschei, T. and F.P. Glasser, The influence of limestone on cement hydration. // Zum Einfluss von Kalkstein auf die Zementhydratation, 2006. 59(12): p. 78–86.
 23. Samchenko S.V. Sulfated calcium aluminoferrites and cements based on them. M. : RCTU them. D.I. Mendeleev, 2004.120 s.
 24. Suvorova A.A. The effect of carbonate and carbonate-sulfate corrosion on the resistance of special cements: Diss. ... cand. tech. sciences. Moscow, 2002.166 p.
 25. Samchenko S.V., Kouznetsova T.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. 2014. Т. 2014. № 5. С. 317-322.

26. Samchenko, S, Larsen, O, Gurkin, A. The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar // (2019) International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE). Materials Today: Proceedings 19 (5) (2019) 2068–2071.

26. Samchenko, S, Larsen, O, Gurkin, A. The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar // (2019) International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE). Materials Today: Proceedings 19 (5) (2019) 2068–2071.

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВО «НИУ МГСУ»), E-mail: SamchenkoSV@mgsu.ru

Кудряшов Николай Игоревич – кандидат технических наук, доцент – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», РХТУ имени Д. И. Менделеева. E-mail: kudrni222@yandex.ru

Гуркин Антон Юрьевич – аспирант кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВО «НИУ МГСУ»)

ABSTRACTS OF PAPERS PUBLISHED IN ISSUE

Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R. Obtaining complex environmental permissions by enterprises industry of building materials: First results

Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The features of the transition to technological regulation in the field of environmental protection in the Russian Federation are described. The steps taken by cement manufacturing enterprises to obtain the first integrated environmental permits are shown.

Keyword: environmental protection, best available technologies, integrated environmental permits.

Samchenko S.V., Kudryashov N.I., Gurkin A.Yu. Thermodynamic evaluation of the effect of calcium carbonate on cement hydration

Samchenko S.V., Gurkin A.Yu. NRU MGSU Moscow state University of civil engineering, Moscow, Russia

Kudryashov N.I. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The use of calcium carbonate in the composition of cement compositions is considered from the point of view of its chemical activity during cement hydration. The activity of limestone (calcium carbonate) was determined from the standpoint of the thermodynamic probability of the occurrence of reactions when comparing the values of the isobaric-isothermal potential or Gibbs energy (ΔG_{298}) of the occurrence of reactions during cement hydration. The magnitude of the change in isobaric-isothermal potentials was found by calculating the $\Delta G = f(T)$ reactions in silicate systems based on known thermodynamic data. The values of the isobaric-isothermal interaction potential of calcium carbonate with cement minerals during its hydration and crystalline hydrates formed in this process are calculated. The possibility and preference of chemical reactions in cement compositions with calcium carbonate during cement hydration are analyzed. By the magnitude of the isobaric-isothermal potential ΔG_{298} , the degree of nonequilibrium of one or another reaction was estimated in real conditions. The thermodynamic assessment of the effect of calcium carbonate on cement hydration made it possible to substantiate the manifestation of the chemical activity of calcium carbonate when cement was added to the composition. The formation of calcium hydrocarboaluminate in cement compositions with limestone and the possibility of the formation of calcium hydrosilicates of different compositions in such compositions are theoretically justified. The theoretical conclusions made allow us to determine further experimental studies in cement compositions with calcium carbonate.

Keywords: process thermodynamics, isobaric-isothermal potential, cement hydration, calcium hydrocarboaluminate, calcium carbonate, limestone.

Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A. Activation of cement in the mill of the vortex type. Part 2. Changing the shape of cement particles

Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A., Federal State Institution of Higher Education «Russian University of Transport» (RUT - MIIT), Moscow, Russia

The results of the analysis of the shape of Portland cement grains subjected to processing in a vortex type mill are presented. To evaluate the shape of cement particles, a dimensionless criterion is proposed, which is an elevated ratio of the particle area to the square of its perimeter length. Using the proposed criterion, the scientific hypothesis on increasing the activity of cement by modifying the shape of cement particles processed in a vortex type mill, which consists in giving the particles a more rounded shape, is confirmed. To assess the shape of the particles, a region of rational integer values of the order of the proposed criterion is established.

Keywords: activation, vortex type mill, particle shape criterion, particle embossment, properties of Portland cement

Calcium pyrophosphate ceramics obtained via firing of cement stone

T.V. Safronova¹, Yu.S. Lukina², S.P. Sivkov², O.U. Toshev¹, G.K. Kazakova¹, T.B. Shatalova¹, Ya.Yu. Filippov¹, K.V. Malyutin³, Ya. Azizyan-Kalendarag^{4, 5}

¹ Lomonosov Moscow state University (Russia, Moscow)

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Международный журнал
по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям
Том 27, № 1

Издатель РХТУ им. Д. И. Менделеева

Редактор и корректор Т. В. Кузнецова
Верстка Н. Н. Морозова

Подп. к печ. 25.03.2020. Печ. л. 4,0. Усл. печ. л. 4,1. Формат 60x90/8
Печать офсетная. Заказ 15. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии РХТУ им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9
