

*Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Е.И. Макарова,
М.В. Шершнева, М.М. Байдарашвили, А.А. Кабанов*
(Петербургский государственный университет путей сообщения;
e-mail: scherschneva@rambler.ru)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ГЕОЭКОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены энергетические подходы к оценке геоэкозащитных свойств минеральных строительных материалов.

Ключевые слова: энергия, детоксикация, энтальпия, рассеяние, ионы тяжелых металлов, строительство.

*L.B. Svatovskaya, A.M. Sychova, E.I. Makarova,
M.W. Shershneva, M.M. Baydarashvily, A.A. Kabanov*

ENERGETIC JUSTIFICATION OF THE GEOECOPROTECTIVE PROPERTIES OF THE MINERAL BUILDING MATERIALS

The energy approaches to the estimation of geocoprotective properties of the mineral building materials are shown.

Key words: energy, detoxication, enthalpy, dissipation, heavy metal ions, construction.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 25 января 2014 г.

Введение

В работах [1-5] показано отравляющее действие токсикантов – ионов тяжелых металлов на живую природу с самопроизвольным образованием с составляющими веществ живого организма ($\Delta G_{298}^{\circ} < 0$) термодинамически выгодных, но не несущих функции жизни соединений. В таком случае определенные по составу минеральные вещества литосферы – природные, техногенные или искусственно полученные могут так же, как и составляющие живого организма, испытывать воздействие катионов с высокой энергией – токсикантов и взаимодействовать с ними. Эти минеральные вещества вместо живого организма принимают на себя агрессию высоких энергий ионов-токсикантов и обезвреживают их, образуя соединения с более сильной связью, то есть их можно рассматривать как *минеральные геоантидоты (МГа)*. В работах [4, 5] даны признаки веществ, способных быть МГа.

Фазы, слагающие минеральные строительные материалы, имеют признаки МГа – высокие молярные массы, определенную степень ионности катион-анион и катионы с энергией не выше $4s$, поэтому цементные гидросиликатные и гидросульфатные материалы проявляют детоксикационные свойства. В табл. 1 предложена классификация продуктов твердения цементов – *гидрат-содержащих веществ (ГС)* по положению катиона в таблице Д.И. Менделеева с прогнозом детоксикационной способности, а в табл. 2 показаны значения ёмкости по обезвреживанию *ионов тяжёлых металлов (ИТМ)*.

**Классификация продуктов твердения цементов – гидратсодержащих веществ (ГС)
по положению катиона в таблице Д.И. Менделеева и детоксикационной способности**

| Название минерального гидрата по положению катиона в таблице Д.И. Менделеева | Примеры гидратов как продуктов твердения минеральных вяжущих | Квантово-химическая характеристика акцепторных \square и донорных $\uparrow\downarrow$ центров в фазе МГа | Детоксикация от токсикантов K_T^* с энергией больше, чем 4s- | Название минерального геоантидота, МГа |
|---|--|---|--|--|
| 3s-, 4s- (продукты твердения шлакощелочных вяжущих, геополимеров и серпентинитовых цементов) | $(3s^0) xNa_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$ $(4s^0) xK_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$ | Акцепторные: Na(I) – $3s^0$ K(I) – $4s^0$ H(I) – $1s^0$ Донорные: O(II) – $2p^2$ | Предполагается | 3s-, 4s- |
| | $(3s^0) xMgO \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O$ | Акцепторные: Mg(II) – $3s^0$ H(I) – $1s^0$ Донорные: O(II) – $2p^2$ | Предполагается | |
| 4s- (продукты твердения кальциевых вяжущих) | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $xCaO \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O$ $xCaO \cdot yAl_2O_3 \cdot nH_2O$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31-33H_2O$ | Акцепторные: Ca(II) – $4s^0$ H(I) – $1s^0$ Донорные: O(II) – $2p^2$ | Установлена Установлена Установлена Предполагается | 4s- |

* K_T – катионы токсиканта

Детоксикационные свойства дисперсий строительных материалов

| Природа дисперсий | Статическая ёмкость по ИТМ |
|-----------------------|----------------------------|
| Силикаты кальция | 2,50-4,80 мг/г |
| Гидросиликаты кальция | 0,90-3,40 мг/г |
| Сульфаты кальция | 0,66-1,51 мг/г |

Термодинамическое обоснование

В табл. 3-6 приведены примеры произведённых расчётов в обезвреживании ИТМ, из которых видно, что усложнение реакций за счёт дополнительного к гидратации процесса детоксикации понижает величину ΔG_{298}° , и, в первом приближении, уровень понижения свободной энергии, по сравнению с уровнем энергии только процесса гидратации, может отражать полезную работу детоксикации, то есть обезвреживание ИТМ и детоксикация литосферы в данном случае энергетически "выгодный" процесс. Можно заметить, что реакции с ионами тяжелых металлов отличаются усложненностью составов правой части (больше веществ), во-первых, и прочной химической связью в новообразованиях, во-вторых, что в том числе отражает величина полезной работы детоксикации, $-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж.

Таким образом, термодинамические расчёты подтверждают, что строительные материалы, содержащие фазы, приведённые в табл. 3-6 обладают эффектом обезвреживания литосферы от ИТМ и этот процесс термодинамически выгодный. В данном случае были использованы термодинамические функции $-\Delta H_{298}^{\circ}$ и $-\Delta G_{298}^{\circ}$. Для оценки процессов энергосбережения была привлечена еще одна функция в виде энтропии, S_{298}° в связи с оценкой теплозащитных свойств строительных материалов как геоэкозащитным аспектом.

Основная идея использования энтропии как термодинамической характеристики твёрдых фаз заключается в том, что энтропия S (Дж/Моль·К) характеризует ту часть энергии фаз материала или системы, которую нельзя превратить в полезную работу, то есть меру рассеиваемой энергии, например, тепловой, и если направить процессы синтеза в строительных материалах таким образом, чтобы получать преимущественно твердые фазы с высоким содержанием энтропии, то мера рассеивания в них энергии будет увеличиваться так же, как и теплозащитность.

На рис. 1 приведены значения энтропий для твёрдых фаз в различных строительных изделиях, из которых следует, что наилучшими из них являются низкоосновные гидросиликаты – тоберморит и ксонотлит, являющиеся главными твердыми составляющими пенобетон автоклавного и неавтоклавного твердения, в сравнении с основными фазами, например, керамзита или тяжёлого бетона.

Таблица 3

Геоэкозащитные свойства (детоксикация) процессов твердения сульфатов кальция

| № пп. | Химические процессы | ΔH°_{298} , кДж | ΔH°_{298} детоксикации, кДж | ΔG°_{298} , кДж | ΔG°_{298} детоксикации, кДж |
|-------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| 1 | $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 1,5\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (камень) контрольный | -18,00 | – | -5,35 | – |
| 2 | $2(\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} = \text{PbSO}_4 \downarrow(\text{т}) + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ | -58,12 | -40,12 | -29,42 | -24,07 |
| 3 | $2(\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Ba}^{2+}_{\text{aq}} = \text{BaSO}_4 \downarrow(\text{т}) + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ | -71,86 | -53,86 | -42,40 | -37,05 |

Таблица 4

Примерная энергетическая оценка геоэкозащитных свойств (детоксикация) с использованием гидратационно-активных цементных минералов (ГА)

| № пп. | Химические процессы | ΔH°_{298} , кДж | ΔH°_{298} * детоксикации, кДж | ΔG°_{298} , кДж | ΔG°_{298} ** детоксикации, кДж |
|-------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|---|
| 1 | $2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)(\text{т}) + 6,17\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Cd}^{2+}_{\text{aq}} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + \text{CdO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 4\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{т})$ | -320,2 | -254 | -315 | -233,13 |
| 2 | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{т}) + 2,17\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{т})$ | -66 | | -81,87 | |
| 3 | $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)(\text{т}) + 4,17\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Cd}^{2+}_{\text{aq}} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}(\text{т}) + \text{CdO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 2\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{т})$ | -224,25 | -165,2 | -171,7 | -161,7 |
| 4 | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{т}) + 1,17\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ | -59 | | -10 | |

*Энтальпия собственно детоксикации, рассчитанная как разность изменений энтальпий процессов 1 и 2; 3 и 4

**Полезная работа детоксикации, рассчитанная как разность изменений ΔG°_{298} процессов 1 и 2; 3 и 4

Таблица 5

**Примерная энергетическая оценка геоэкозащитных свойств (детоксикации)
с использованием процессов твердения щелочных вяжущих систем**

| № пп. | Химические процессы | ΔH°_{298} , кДж | ΔH°_{298} детоксикации, кДж | ΔG°_{298} , кДж | ΔG°_{298} детоксикации, кДж |
|-------|---|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{т}) + \text{NaOH} (\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) =$ $= \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{т}) + \frac{1}{2}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) (\text{т})$ | -274,6 | - | -275,45 | - |
| 2 | $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) (\text{т}) + 4\text{NaOH} (\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Cd}^{2+}_{\text{aq}} =$ $= 2(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}) (\text{т}) + \text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{т}) + 2\text{Na}^{+}_{\text{aq}}$ | -419,51 | -144,91 | -709,5 | -434,05 |
| 3 | $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) (\text{т}) + 4\text{NaOH} (\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} =$ $= 2(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}) (\text{т}) + \text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{т}) + 2\text{Na}^{+}_{\text{aq}}$ | -682,68 | -408,08 | -732,48 | -457,03 |

Таблица 6

**Примерная энергетическая оценка для детоксикации литосферы
от ИТМ продуктами твердения автоклавных бетонов**

| № пп. | Химический процесс детоксикации | Энергетические параметры процесса (ΔG°_{298}), кДж |
|-------|--|--|
| 1 | $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{OH}^{-}_{\text{aq}} + 5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{т}) + 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O} (\text{т})$ | -91,75 |
| 2 | $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{OH}^{-}_{\text{aq}} + 5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{т}) + 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O} (\text{т})$ | -92,98 |

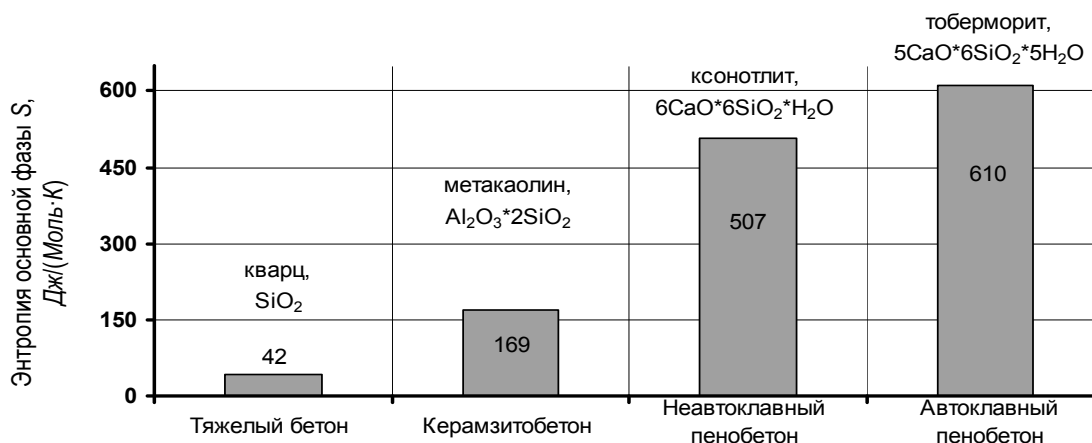


Рис. 1. Энтропия основной твёрдой фазы различных строительных материалов S_{298}° , Дж/(Моль·К)

Из обзора литературы известно, что для оценки энергопоглощающей способности материалов используется коэффициент рассеивания энергии Ψ материалов. Для определения коэффициента Ψ ячеистых бетонов была получена эмпирическая зависимость между Ψ (литературные данные) и энтропией вещества S_{298}° , (справочные данные), которая имеет вид:

$$\Psi = 1,04 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0,0071 \cdot S}$$

На основании этой зависимости были вычислены значения Ψ для ячеистых материалов (табл. 7).

Таблица 7

Значения коэффициентов рассеивания энергии Ψ для материалов

| Строительный материал | Основная фаза материала | Энтропия основной фазы материала, S_{298}° , Дж/(Моль·К) | Коэффициент рассеивания энергии, Ψ |
|---------------------------|--|---|---|
| Керамзитобетонные изделия | Каолинит Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O | 169,29 | 0,14 |
| Неавтоклавный пенобетон | Ксонотлиит 6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O | 507,04 | 0,26 |
| Автоклавный пенобетон | Тоберморит 5CaO·6SiO ₂ ·5H ₂ O | 610,90 | 0,35 |

Кроме того, были получены коэффициенты Ψ для стеновых конструкций из пенобетонных изделий автоклавного и неавтоклавного твердения I и II категорий качества, в сравнении с керамзитобетонными изделиями (табл. 8).

**Коэффициенты Ψ для ограждающих конструкций
из различных строительных материалов**

| Материал стеновой конструкции | Материал | Коэффициент рассеивания энергии Ψ | Направление падения теплопроводности ↓ |
|--|----------------------|--|--|
| Керамзитобетонные изделия | Строительный раствор | 0,32 | |
| Неавтоклавные пенобетонные изделия II категории качества | Строительный раствор | 0,49 | |
| Автоклавные пенобетонные изделия II категории качества | Строительный клей | 0,59 | |
| Неавтоклавные пенобетонные изделия I категории качества | Строительный раствор | 0,7 | |
| Автоклавные пенобетонные изделия I категории качества | Строительный клей | 0,88 | |

Из табл. 8 видно, что наилучшими по рассеивающей способности являются конструкции из пенобетонных изделий I категории качества, а в сравнении с традиционно используемым керамзитобетоном, значительно возрастает коэффициент Ψ . То есть из приведенных оценок получается, что энтропия в первом приближении информирует об уровне рассеяния энергии Ψ , падении теплопроводности и соответственно росте теплозащиты и геоэкозащиты, по известной связи последней с экономией энергии и топлива.

Выводы

1. Проведён энергетический термодинамический анализ процессов детоксикации гидратными фазами, составляющими строительные материалы и названы, в первом приближении, значения энергий детоксикации ИТМ.
2. Проанализированы коэффициенты рассеивания энергии, отражающие теплозащитные свойства строительных материалов разной природы.

Литература

1. *Сватовская Л.Б., Байдарашвили М.М., Сахарова А.С.* Исследование геоэкозащитной способности цементного клинкера и некоторых техногенных гидросиликатов // *Естественные и технические науки.* 2012. № 5. С. 250-252.
2. *Сватовская Л.Б., Шершинева М.В., Байдарашвили М.М., Сычева А.М., Савельева М.Ю.* Инженерно-химические подходы к детоксикации литосферы с помощью минеральных геоантидотов сульфатокальциевой природы // *Естественные и технические науки.* 2012. № 5. С. 253-254.
3. *Сватовская Л.Б., Шершинева М.В., Сычева А.М., Макарова Е.И., Байдарашвили М.М.* Естественнонаучный аспект природы минеральных геоантидотов (МГА) // *Естественные и технические науки.* 2012. № 5. С. 255-258.
4. *Сычева А.М., Князев А.Е., Хаммади М., Бойкова Т.И.* Повышение энергосберегающих свойств материалов для строительства с использованием добавок с наноструктурными элементами // *Естественные и технические науки.* 2012. № 6. С. 602-604.
5. *Сватовская Л.Б., Шершинева М.В., Латутова М.Н., Сычева А.М., Кондрашов А.А., Савельева М.Ю.* Инженерно-химические основы геозащиты природно-техногенных систем // *Транспортное строительство.* 2012. № 12. С. 20-21.
6. *Сычева А.М., Шершинева М.В., Елисеева Н.И., Мартынова В.Д.* Теплоизоляционный пенобетон D200 повышенного качества с нанодобавками для транспортного строительства // *Транспортное строительство.* 2012. № 3. С. 14-15.
7. *Сычева А.М., Мартынова В.Д., Князев А.Е.* О взаимосвязи энтропии, теплопроводности и коэффициента рассеивания энергии веществ // *Естественные и технические науки.* 2012. № 4. С. 87-90.