

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИНЕРАЛОГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА

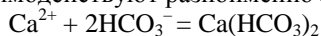
Кучеренко А.А., д.т.н., проф.

*Одесская государственная академия строительства и архитектуры*

Последние десятилетия можно охарактеризовать как время высоких темпов создания и внедрения новых материалов. Именно новые материалы порождают цепную реакцию инженерных решений сложнейших научно-технических проблем во многих областях промышленности. Одна из них – строительное материаловедение, в частности, бетоноведение. Это наука о сознательном, целенаправленном создании нового строительного материала с наперед заданными свойствами, с учётом знаний фундаментальных законов химии и физики, а также прикладных технических дисциплин.

Но прежде чем создать материал с заданными свойствами необходимо разработать единый критерий оценки свойств исходного сырья (что посеешь, то и пожнёшь), полуфабриката (на каждом технологическом переделе при любых режимах его переработки) и конечного продукта (бетона). Фундаментальные законы физики и химии говорят, что в природе нет ничего, кроме электричества - плюса и минуса. Их взаимодействие порождает твёрдое тело, жидкую и газообразную фазы. Сила их взаимодействия определяет прочность твёрдой, жидкой и газообразной фаз. А межатомные (межмолекулярные и т.п.) связи могут быть ионными, ковалентными, металлическими, водородными, дисперсионными и др. Приведён принцип действия некоторых из них [1]:

- ионные, когда взаимодействуют разноимённо заряженные ионы:



- ковалентные, когда электрон одного атома с электроном другого атома образуют одну или несколько общих электронных пар, рис. 1 (фигура 1, где одна точка - один электрон). При сближении взаимодействующих атомов электронное облако одного атома перекрывается с электронным облаком другого атома, рис. 1 (фигура 2, затемнённая зона). В этой зоне величина общего заряда и плотность повышаются. Стабилизация (уравновешивание) плотности зарядов приводит к обобществлению электронов – индивидуальные для каждого атома становятся общими для 3-х атомов, фигура 3. Результатом общего электронного облака, рис.1 (фигура 3, тёмная зона), создано новое вещество (молекула): плотное, жидкое или газообразное с соответствующими физико-механическими свойствами.



Фигуры 1 2 3 4

Рис. 1. Схема межатомных химических связей, создающих новое вещество

Связь электронейтральных атомов, молекул и др. частиц между собой за счёт взаимного притяжения обеспечивается силами вандерваальса (рис.1, фигура 4), носит название вандерваальсового взаимодействия и обозначается тремя точками (•••). Энергия их определяет теплоту испарения (сублимации) молекулярных веществ и находится в пределах 0,1 - 40 кДж/моль. Она обусловлена появлением сил притяжения между мультиполями, мгновенно возникающими в атомах из-за возбуждения в них внешних электронов [2]:

Протекание любых химических реакций связано с разрывом (диссоциацией) одних связей и возникновением других. Это сопровождается выделением или поглощением теплоты. Теплота химических реакций, характеризуется внутренней энергией системы (правой и левой частей химической реакции).

Внутренняя энергия любого вещества складывается из кинетической (поступательное, вращательное и колебательное движений) и потенциальной (сил притяжения или отталкивания электронов, атомов, молекул и др. участников химической реакции). Нас интересует потенциальная энергия м.а.с. веществ. Она оценивается в кДж/моль. Её мы принимаем за критерий оценки свойства твердого тела на любом технологическом переделе: от исходного сырья, полуфабрикатов в процессе изготовления и до конечного продукта. Величины энергий м.а.с. в процессе их преобразования, согласно химических реакций, можно найти в справочниках. Определяют её по величине энергии отрыва одного атома от другого. Методы определения энергии диссоциации (отрыва) ИК-спектроскопические, кинетические, термохимические и др.

Для решения поставленных проблем (создать материал с заданными свойствами) надо учесть основные положения структурной химии и химической термодинамики.

**Структурная химия** позволяет наглядно познакомиться с основами простейшего изображения межатомных и межмолекулярных связей. Аналог знакомства со структурной химией приведён на примере гидратации одного из минералов цемента[3]:

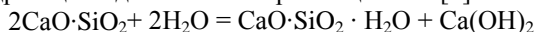




Таблица 1. Характеристика некоторых межатомных связей

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Связь	Длина, пм	Энергия, кДж/моль
C–C	154	343	C–O	143	351
C=C	133	615	C=O	123	711
C≡C	131	812	C≡O	113	1096

Энергия связи – это работа, затраченная на разрыв этой связи между атомами, молекулами и т.п., составляющих один моль вещества. Энергия связей зависит от полярности (электроотрицательности), типа и кратности связывающих орбиталей. Межядерное расстояние между химически связанными атомами называется длиной химической связи. Энергия связей увеличивается при уменьшении их длины. С ростом полярности уменьшается межатомное расстояние и, соответственно, увеличивает энергию диссоциации (разрыва). Давление сокращает длину м.а.с., повышая плотность и прочность твёрдого тела, а повышение температуры удлиняет межатомные расстояния, снижая плотность и прочность конечного продукта.

2. Рассчитывают энергию м.а.с. исходного сырья и новообразований конечного продукта, таблица 2. Определяем величину теплового эффекта реакций ( $T_3$ ). Это дает возможность по знаку (+ или -) понять эндо- или экзотермическая реакция, по величине - затратный или энергетически выгодный процесс. Оцениваем его эффективность, таблица 3, в сравнении с другими реакциями.

Анализируют данные таблиц 2, 3 и 4. По табл. 2 определяют вид реакций и их эффективность. Определяют количество и вид сильных и слабых связей и заносят в табл. 3. . Оценивают атомарное содержание минеральных вяжущих, таблица 4.– в конечном продукте.

**Разработка технологии минералогенной инженерии** (наноинженерии) в области вяжущих веществ на базе теоретических расчетов и знаний вида и количества слабых межатомных связей (например, у извести их 50% вида H-O), выбрать модификатор с более прочными связями (например, Si-O с величиной связи в 3 раза большей) и внедрить его в состав (структуру) например, гидратной извести [8,9]. Цели и задачи наноинженерии в технологии бетона: 1. Замена функциональных групп остова твёрдого тела (например, –ОН на –CH<sub>3</sub>) с целью повышения стойкости его в окружающей среде. 2. Удаление функциональных групп и продолжение остова твёрдого тела с целью «сшивки» его с другим твёрдым телом. 3. Замена слабых связей на более сильные (например, Ca–O на Si-O) с целью повышения плотности и прочности и дающие новые водостойкие образования

(например,  $\text{CSH}$  вместо  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , т.е. преобразование воздушного вяжущего в гидравлическое). 4. Формирование пространственной структуры остова твёрдого тела (например, введение многовалентных атомов металла, типа углерода и т.п.). 5. Подбор исходного сырья для получения продукта с заданными термодинамическими характеристиками для реализации гипотезы «долговечность строительного материала можно обеспечить, если его термодинамические характеристики (ТДХ) будут близки к ТДХ окружающей среды». 6. По подобранным составу исходного сырья и технологическим режимам получить заданные ТДХ строительного материала (например, сквозное проектирование состава бетона с заданными свойствами по ТДХ исходного сырья и конечного продукта). 7. Преобразование химической энергии межатомных связей новообразований в механическую (например, прочности бетона по ТДХ конечного продукта).

Таблица 2. Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации минерала белита [6]

Исходные вещества и продукты	Вид связи	Колич-во связей, шт.	Энергия одной связи, кДж/моль	Общая энергия связей, кДж/моль
Расход исходных веществ и энергии их связей				
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Ca–O	4	1075,6	4302
	Si–O	2	1849	3698
	Si=O	1	1861	1861
Всего				9861
$2\text{H}_2\text{O}$	H–O	4	459,5	1838
Сумма энергии связей исходных веществ:				<b>11699</b>
Приход новообразований и энергии их связей				
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Ca–O	2	1184	2368
	Si–O	4	1849	7396
	H–O	2	459,5	919
Всего				10683
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Ca–O	2	1184	2368
	H–O	2	459,5	919
Всего				3287
Сумма энергии м.а.с. новообразований				<b>13970</b>
Тепловой эффект: $13970 - 11699 = +2271$				+2271

Таблица 3. Количественные показатели энергии межатомных связей 1 кг минеральных вяжущих [7]

Свойства	ВПГ	ПВГ	СИ	ИКВ	ПЦ
T <sub>3</sub> , кДж	2470	2167	49686	23695	815 5
Количество слабых связей, %: Н–О	-	-	-	12	-
Н–О + S–О	62	44	-	-	48
Н–О + С–О	-	-	40	-	-
Двойных связей, %					
- в исходном сырье	13	17	42	29	5
- в бетоне	6	8	7	12	0

Таблица 4. Атомарное содержание минеральных вяжущих

Вид атома	Вид вяжущего и количество атомов, (%)				
	ВПГ	ПВГ	ИВ	ИКВ	ПЦ
Ca	8,3	8,3	9,1	17	11,3
Si				7,9	3,9
Fe					0,5
Al					0,9
S	8,3	8,3			0,5
C			9,1		
∑Me	16,6	16,6	18,2	24,9	17,1
H	33,3	33,3	12,5	44	44,7
O	50,1	50,1	45,5	32,2	38,2
∑H+O	83	83	82	76	83

Результаты исследований подтверждаем рентгено-структурными, оптико-микроскопическими и др. исследованиями новообразований, структуры и др.

### **Выводы**

Теоретические основы минералогенной инженерии в технологии бетона с целью создания его с улучшенными или наперёд заданными строительными свойствами – это путь создания твёрдого тела от нано– к макроуровню на базе знаний структурной химии, химической термодинамики и химии твёрдых веществ.

## Summary

**Modification by additives of mixing water of concrete mixes changes the very nature of the medium from acidic to alkaline, which changes the degree of ionization, the type and charge of the ions, the direction of chemical reactions and determine the different mechanism of their interaction with mineral binder. Necessity of its accounting is obvious.**

## *Литература*

1. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика углекислотной коррозии кальцита // А.А. Кучеренко Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. -№12 (167), 2012. – С.32-34. РФ
2. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000. -292 с.
3. Кучеренко А.А. Трансформация энергии межатомных связей цементного вяжущего А.А. Кучеренко Вісник ОДАБА. – 2011. - №40. – Зовнішрекламсервіс - С. 183-187
4. Кучеренко А.А. Теория твердения бетона А.А. Кучеренко Технологии бетонов. – 2009. – Ч. 2, № 6. – С. 5–7. РФ.
5. Кучеренко А.А. Структурные и термодинамические характеристики этрингита А.А. Кучеренко //Технологии бетонов.– №9-10. 2012. – С. – РФ
6. КузнецоваТ.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В. Кузнецова. И.В. Кудряшов, В.В.Тимашев. –М.: Высш. шк, 1989. – 384 с.
7. Кучеренко А.А. О трансформации энергии межатомных связей минеральных вяжущих веществ А.А. Кучеренко Вісник ОДАБА. – 2011. - №40. – Зовнішрекламсервіс - С. 176-182
8. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика гидратации известкового вяжущего / А.А. Кучеренко Албу Хасан Ахмед Моуса Абдулхади Вісник ОДАБА. – 2012. - №47. – Зовнішрекламсервіс - С. 209-214
9. Саницький М.А. Концепція підвищення ефективності використання негашеного вапна в будівельних композитах //М.А.Саницький, Я.Б.Якимечко. Будівельні матеріали та вироби, №2 (79), -С. 4-6.