

8. Patent RF 2060238. *Sposob izgotovleniya vspuchennogo silikatnogo materiala* [Method of manufacturing exfoliated silicate material]. Kozlov V. E., Pasechnik I. V., Goremykin A. V., et al. Declared 21.02.1995. Published 20.05.1996. Bulletin no. 16 (in Russian).

9. Lyshchik M. V., Musafirova G. Ya. Penosteklo – ehkologichnyy i energosberegayushhiy material [Foam glass – eco-friendly and energy-saving material]. *Stroitel'stvo i vosstanovlenie iskusstvennykh sooruzhenii: materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Gomel'*: BelGUT, 2015, pp. 271–276 (in Russian).

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ОКСИДАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ГИДРОКСИДЫ И КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ**

***Н. В. Молчан, НПЦ «Фармзащита», Московская обл., г. Химки;***

***Ю. Р. Кривобородов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва;***

***В. И. Фертиков, Всероссийский институт легких сплавов, г. Москва***

**Ключевые слова:** концентрация электронов, плотность, энтальпия, гидроксиды, кристаллогидраты, структура  
**Key words:** concentration of electrons, density, enthalpy, hydroxides, crystalline hydrates, structure

Минеральное сырье для силикатной промышленности представляет собой в большинстве случаев оксиды и гидроксиды различных элементов. Вода, которая может быть кристаллизационной или конституционной, обуславливает многообразие структурных форм исходного сырья. Для понимания химических изменений, происходящих во время технологического процесса, необходимо сравнить индивидуальные характеристики веществ до взаимодействия и после окончания процесса. Химические превращения сопровождаются тепловыми процессами и изменениями объема веществ, вступающих в реакцию. Основное уравнение термодинамики в виде:

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

подразумевает, что изменение внутренней энергии системы идет за счет тепловой энергии при изменении объема  $dV$ . Тепловые процессы достаточно подробно рассмотрены в многочисленных работах по химической термодинамике и термохимии, как экспериментальных, так и с применением расчетных методов, а данных по изменению объемов при химических реакциях практически нет. При этом именно величина изменения объема может характеризовать новую структуру вещества, полученного в результате реакции. Тогда как калориметрические показатели в данном случае являются косвенными характеристиками и не дают ответа на вопрос: насколько сблизилась или удалилась структурные единицы соединения друг от друга при химическом взаимодействии.

В работах по сульфидам, оксидам и галогенидам [1–3] было установлено, что нормированная величина изменения объемов (коэффициент уплотнения) коррелирует с термодинамическими показателями. Так как объем молекулы формируется электронами, то вводится величина «концентрация электронов», которая может применяться в качестве структурной характеристики вещества. Изменение структуры вещества без изменения химического состава всегда сопровождается изменением взаимодействия электронов в веществе (фазовые превращения) [4, 5]. Одним из примеров использования фазовых превращений для исследования структуры материала может служить способ контроля структуры никелевого сплава при термическом воздействии методом атомно-эмиссионной спектроскопии [6].

Целью настоящей работы было выявить возможность использования коэффициента уплотнения как характеристики, позволяющей оценивать интенсивность взаимодействия между разнородными молекулами, а концентрацию электронов, определяемую в моль/см<sup>3</sup>, в качестве величины, позволяющей оценить структуру материала. Указанная цель достигалась путем выявления различия в объемах веществ до образования соединения и после на примере ряда продуктов взаимодействия воды с оксидами. Формально вода является оксидом водорода и рассмотрение гидроксидов и кристаллогидратов можно свести к рассмотрению взаимодействия двухкомпонентных систем в конденсированном состоянии.

Приведенные ниже вычисления построены на основании справочных данных по плотности веществ в конденсированном состоянии [7–9]. Величина атомного объема (объем одного моля атомов химического элемента, см<sup>3</sup>/моль) характеризует относительную рыхлость электронных оболочек, а величина обратная атомному объему (моль/см<sup>3</sup>) представляет собой концентрацию ядер атомов в единице объема

$$C_A = \frac{d}{M}, \quad (2)$$

где  $C_A$  – концентрация ядер, моль/см<sup>3</sup>;  $d$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса, г/моль.

По предложенным ранее формулам [1, 2, 10, 11] были вычислены концентрация электронов для элементов

$$C_{\text{электр}} = \frac{d}{M} Z, \quad (3)$$

концентрация электронов для соединений типа  $A_a B_b$  –

$$C_{\text{электр}} = \frac{aZ_A + bZ_B}{M/d}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{электр}}$  – концентрация электронов в единице объема, моль/см<sup>3</sup>;  $Z$  – порядковый номер элемента ( $Z_A$  и  $Z_B$  – номера элементов  $A$  и  $B$  соответственно);  $a$  – подстрочный индекс элемента  $A$ ;  $b$  – подстрочный индекс элемента  $B$ ; и коэффициенты уплотнения:

$$K_{\text{упл}} = \left( \frac{\sum V_{\text{компон}} - V_{\text{прод}}}{V_{\text{прод}}} \right) \times 100\%, \quad (5)$$

где  $K_{\text{упл}}$  – коэффициент уплотнения, %;  $V_{\text{компон}}$  – молярный объем элемента в конденсированном состоянии, см<sup>3</sup>/моль;  $V_{\text{прод}}$  – молярный объем соединения в конденсированном состоянии, см<sup>3</sup>/моль.

Стандартная энтальпия  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (кДж/моль) характеризует тепловой эффект реакции. Было сделано предположение, что существует взаимосвязь энтальпии с концентрацией электронов в соединении и в исходном веществе (элементе, образующем соединение).

Величина  $K_{\text{упл}}$  представляет собой выраженное в процентах изменение общего объема исходных элементарных веществ по сравнению с объемом соединения. Коэффициент уплотнения позволяет характеризовать любое соединение как продукт, полученный в результате либо разрыхления, либо уплотнения электронных оболочек при взаимодействии составляющих его элементов.

Результаты вычислений по формулам (4) и (5) представлены в табл. 1 в сравнении со справочными данными по энтальпии и энергии Гиббса [12].

Таблица 1

**Взаимодействие воды с оксидами**

Соединение	Формула для расчета при сохранении материального баланса	Коэффициент уплотнения, %	Концентрация электронов соединения, моль/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6
LiOH	(Li <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	0,1	0,73	485	439
NaOH	(Na <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	14,5	1,01	425	379
KOH	(K <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	10,3	1,05	425	379
RbOH	(Rb <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	12,5	1,52	413	364
CsOH	(Cs <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	16,5	1,80	406	356
Be(OH) <sub>2</sub>	BeO·H <sub>2</sub> O	17,5	0,98	905	818
Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO·H <sub>2</sub> O	21,1	1,25	925	834
Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO·H <sub>2</sub> O	2,2	1,12	985	879
Sr(OH) <sub>2</sub>	SrO·H <sub>2</sub> O	12,0	1,57	987	867
β-Ba(OH) <sub>2</sub>	BaO·H <sub>2</sub> O	18,1	1,95	943	854
α-Ba(OH) <sub>2</sub>	BaO·H <sub>2</sub> O	15,1	1,90	943	854
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	11,2	0,78	1094	969
Al(OH) <sub>3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	24,5	1,25	1295	1157
Sc(OH) <sub>3</sub>	(Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	21,7	1,30	1376	1243
Ga(OH) <sub>3</sub>	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	32,2	1,85	965	836
In(OH) <sub>3</sub>	(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	22,1	2,00	916	780
Y(OH) <sub>3</sub>	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	39,0	1,82	1431	1298
La(OH) <sub>3</sub>	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	20,7	1,95	1410	1286
Ce(OH) <sub>3</sub>	(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	20,7	2,03	1409	
Pr(OH) <sub>3</sub>	(Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	22,8	2,10	1441	1297
Nd(OH) <sub>3</sub>	(Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	25,0	2,16		
Sm(OH) <sub>3</sub>	(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	23,0	2,29		
Eu(OH) <sub>3</sub>	(Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	31,9	2,34	1317	1177
Gd(OH) <sub>3</sub>	(Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	36,2	2,40		
Tb(OH) <sub>3</sub>	(Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	34,5	2,46		
Dy(OH) <sub>3</sub>	(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	38,1	2,52	1885	1757
Ho(OH) <sub>3</sub>	(Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	36,5	2,58		
Er(OH) <sub>3</sub>	(Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	37,1	2,65		
Tm(OH) <sub>3</sub>	(Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	38,6	2,77		
Yb(OH) <sub>3</sub>	(Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	38,6	2,77		

1	2	3	4	5	6
Lu(OH) <sub>3</sub>	(Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	14,5	2,33		
H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-9,9	0,99		
Sn <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	(SnO) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-4,4	2,18		
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	(PbO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-28,0	2,28		
PbO(H <sub>2</sub> O)	PbO·H <sub>2</sub> O	-1,1	2,38		
3PbO·H <sub>2</sub> O	3PbO·H <sub>2</sub> O	-2,6	3,08		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	19,1	1,04		
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	20,4	0,96		
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·4H <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6,3	1,24		
H <sub>5</sub> As <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	(As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2,5</sub>	9,8	1,62		
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>			1543	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	14,7	1,09	814	690
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	SeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	12,5	1,52	533	
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	SeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	10,0	1,50	525	
TeO <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	TeO <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	22,6	1,47	1287	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2,0	0,68		
HClO <sub>4</sub>	(Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	26,5	1,09		
Sc(OH) <sub>3</sub>	(Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>1,5</sub>	21,7	1,30	1376	1243
ScOOH	(Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	4,8	1,48		
H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1,3	1,52		
V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	12,6	1,65		
CrOOH	(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	27,2	2,21		
MnOOH	(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	32,8	2,10	577	
FeOOH	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	16,9	2,08	559	490
β-Co(OH) <sub>2</sub>	CoO·H <sub>2</sub> O	18,7	1,83	537	454
Ni(OH) <sub>2</sub>	NiO·H <sub>2</sub> O	18,3	1,94	544	459
Cu(OH) <sub>2</sub>	CuO·H <sub>2</sub> O	23,1	1,90	444	359
Zn(OH) <sub>2</sub>	ZnO·H <sub>2</sub> O	-0,9	1,47	644	554
GaO(OH)	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	5,3	2,16		
HBr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	HBr·(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	20,7	0,91		
HBr(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	HBr·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	26,1	1,01		
HBr(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	HBr·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	19,3	1,01		
HBr(H <sub>2</sub> O)	HBr·H <sub>2</sub> O	17,7	1,16		
YOOH	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	23,7	2,14		
MoO <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	15,9	1,55		
MoO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	3,0	1,61	1072	950
RhOOH	(Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	25,0	3,16		
Cd(OH) <sub>2</sub>	CdO·H <sub>2</sub> O	12,3	2,19		
InOOH	(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	27,1	2,96		
Sn <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	(SnO) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-4,4	2,18		
TeO <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	TeO <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	22,6	1,47	1287	
LaOOH	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	6,6	2,32		
EuOOH	(Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	15,1	2,82		
TbO(OH)	(Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	17,9	2,99		
HoOOH	(Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	18,5	3,15		
ErO(OH)	(Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	17,7	3,21		
TmOOH	(Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	21,4	3,37		
YbO(OH)	(Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	19,6	3,41		
LuO(OH)	(Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	20,4	3,52		
H <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	-23,6	2,18		
WO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	22,4	2,62	1172	1036
W <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	(WO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,5	2,53		
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-13,6	2,05	1800	1550
H <sub>8</sub> PtO <sub>6</sub>	PtO <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	32,9	1,92		
TiOH	(TiO) <sub>0,5</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>	Нет данных по плотности TiO	3,04	239	196
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1,6	2,37	1535	1401
UO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	UO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9,3	2,11		

Необходимо отметить, что при различии концентрации электронов в веществах, вступающих в реакцию, статистическая концентрация электронов конечного продукта будет формироваться перераспределением электронов из большей концентрации в меньшую, формируя новый объем и как следствие, новую плотность соединения. Величина коэффициента уплотнения со знаком «+» свидетельствует о том, что образование соединения происходило со сжатием электронных оболочек исходных компонентов, а величина со знаком «-» свидетельствует об обратном процессе – разрыхлении электронных оболочек. При этом, чем выше концентрация электронов полученного соединения, тем выше плотность этого продукта. Для определения каких-то правил, по образованию новых химических соединений из исходных, рассмотрим некоторые ряды однотипных соединений по группам. Переходя к поиску причин, обуславливающих различия в свойствах материалов, необходимо рассмотреть общую концепцию взаимосвязи состав–структура–свойства.

Вода имеет молекулярный объем  $18 \text{ см}^3$ , концентрация электронов  $0,556 \text{ моль/см}^3$ , концентрация ядер  $0,167 \text{ моль/см}^3$ .

При рассмотрении взаимодействия оксидов первой группы таблицы Д. И. Менделеева с водой установлено, что коэффициент корреляции между уплотнением и изменением энтальпии равен  $0,959$ . Коэффициент корреляции между уплотнением и изменением энергии Гиббса равен  $0,956$ .

Критический коэффициент корреляции для пяти пар с доверительной вероятностью  $0,95$  равен  $0,805$  [13]. Таким образом, можно утверждать, что коэффициент уплотнения является надежным показателем, численно характеризующим взаимодействие воды и оксидов первой группы таблицы Д. И. Менделеева. Коэффициент корреляции между уплотнением и изменением энтальпии для оксидов второй группы равен  $0,796$ , что несколько ниже критического.

Коэффициент корреляции между уплотнением и изменением энергии Гиббса для оксидов второй группы равен  $0,844$ , что выше критического равного  $0,805$ . Таким образом, можно утверждать, что коэффициент уплотнения является показателем, численно характеризующим взаимодействие воды и оксидов первой и второй групп таблицы Д. И. Менделеева. На основании выявленной корреляционной зависимости можно сделать вывод, что чем больше выделяется тепла при гидратации оксидов первой и второй группы тепла, тем значительнее изменение объемов реагентов, и наоборот.

Коэффициент корреляции между уплотнением и изменением энтальпии для трехвалентных элементов в соединениях типа  $(\text{Me}_2\text{O}_3)_{0,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$  равен  $-0,422$ , что является ниже критического, равного  $0,521$  при доверительной вероятности  $0,95$ .

Наибольшие показатели коэффициента уплотнения наблюдаются при взаимодействии воды с оксидами редкоземельных элементов, для которых в большинстве случаев отсутствуют данные по термодинамическим характеристикам. Вычисленные данные по коэффициентам уплотнения для оксидов редкоземельных элементов могут являться ориентиром при проведении технологических процедур с этими химическими соединениями. Рассмотрим взаимодействие воды с двойными оксидами на примере  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты вычислений по формулам (4) и (5) представлены в табл. 2. При рассмотрении двухводного и полуводного гипса видно, что коэффициенты уплотнения различаются в три раза. Это различие можно объяснить тем, что  $\text{CaSO}_4$  имеет концентрацию электронов  $1,49 \text{ моль/см}^3$ , концентрацию ядер  $0,131 \text{ моль/см}^3$ , а вода имеет молекулярный объем  $18 \text{ см}^3$ , концентрация электронов  $0,556 \text{ моль/см}^3$ , концентрация ядер  $0,167 \text{ моль/см}^3$ .

Т а б л и ц а 2

**Взаимодействие двойных оксидов с водой**

Соединение	Коэффициент уплотнения, %	Концентрация электронов, моль/см <sup>3</sup>
$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	9,5	1,30
$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	17,9	1,04
$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	12,4	0,91
$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	26,1	0,86
$\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	3,5	1,38
$\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	10,1	1,18
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,31	1,37
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,26	1,37
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$	1,04	1,31
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	32,2	1,30

Вода, с точки зрения концентрации электронов, является более рыхлой, чем  $\text{CaSO}_4$ . Когда на один моль сульфата кальция в двухводном гипсе приходится воды в четыре раза больше, чем в полуводном, то, естественно, совместный объем уменьшается за счет воды.

Концентрация электронов, как структурная характеристика материалов, способна объяснять взаимодействие различных реагентов. Аналогичные рассуждения можно применить к ряду соединений сульфатов магния с водой.

Однако имеется особенность, состоящая в том, что коэффициент уплотнения четырехводного сульфата магния больше чем шестиводного. Объяснение следует искать в немонотонности гидратации и дегидратации сульфата магния.

## Выводы

1. На основании справочных данных по плотности оксидов и воды в конденсированном состоянии проведено вычисление изменений взаимодействия между водой и оксидами.

2. Установлена корреляция между энтальпией образования гидроксидов и кристаллогидратов одно- и двухвалентных металлов с коэффициентом уплотнения.

3. Наличие взаимосвязи коэффициента уплотнения (нормированной величины изменения объемов) с энтальпией образования гидратов позволяет использовать предложенную величину в качестве показателя, характеризующего структуру материала, изменения которого приводят к изменению свойств материала.

4. Предложено использовать величину концентрации электронов соединения, определяемую в моль/см<sup>3</sup>, как структурную характеристику материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example // *Journal of Materials Sciences and Applications*. – 2015. – Vol. 1, № 2. – P. 38–44.
2. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Концентрация электронов как структурная характеристика оксидов // *Техника и технология силикатов*. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 8–14.
3. Molchan N. V., Fertikov V. I. Interrelation of Thermodynamic Parameters and Structural Characteristics, with Halides of Groups 1 and 2 Elements as an Example // *American Journal of Chemistry and Application*. – 2016. – Vol. 3, № 5. – P. 28–32.
4. Краткая энциклопедия по структуре материалов / пер. с англ.; под ред. Д. В. Мартина. – М.: Техносфера, 2011. – 608 с.
5. Сироткин О. С. Основы инновационного материаловедения. – М.: ИНФРА-М, 2011. – 158 с.
6. Molchan N., Eliseev D., Fertikov V. Control of Nickel Alloy Structural Change by the Atomic Emission Spectroscopy Method // *American Journal of Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 7, № 9. – P. 633–641.
7. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. – 2002. – V. 2.03.
8. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – СПб.: Профессионал, 2007. – 1276 с.
9. Физические величины: справочник / А. П. Бабищев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
10. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Метод оценки реакционной способности водорода, бора, углерода и азота // *Технология легких сплавов*. – 2009. – № 2. – С. 47–56.
11. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Сжимаемость веществ и размеры атомов // *Материаловедение*. – 2011. – № 6. – С. 2–6.
12. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко Л. Л. Константы неорганических веществ: справочник / под ред. Р. А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
13. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / пер. с нем. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 278 с.

## REFERENCES

1. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 38–44.
2. Molchan N. V., Fertikov V. I. Kontsentratsiya ehlektronov kak strukturnaya kharakteristika oksidov [Concentration of electrons as a structural characteristic of oxides]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2016, vol. 23, no. 2, pp. 8–13 (in Russian).
3. Molchan N. V., Fertikov V. I. Interrelation of Thermodynamic Parameters and Structural Characteristics, with Halides of Groups 1 and 2 Elements as an Example. *American Journal of Chemistry and Application*, 2016, vol. 3, no. 5, pp. 28–32.
4. *Kratkaya entsiklopediya po structure materialov* [Brief encyclopedia on the structure of materials]. Ed. by D. V. Martin. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 608 p (in Russian).
5. Sirotkin O. S. *Osnovy innovatsionnogo materialovedeniya* [Fundamentals of materials innovation]. Moscow: INFRA-M, 2011, 158 p (in Russian).
6. Molchan N., Eliseev D., Fertikov V. Control of Nickel Alloy Structural Change by the Atomic Emission Spectroscopy Method. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 7, no. 9, pp. 633–641.

7. International Centre for Diffraction Data. *JCPDS PCPDFWIN*, 2002. V. 2.03.
8. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Osnovnye svoystva neorganicheskikh, organicheskikh i elementoorganicheskikh soedineniy* [The new reference book for chemist and technologist. The basic properties of inorganic, organic and element organic compounds]. St.-Petersburg: Professional, 2007, 1276 p (in Russian).
9. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskiy A. M., et al. *Fizicheskie velichiny: spravochnik* [Physical quantities: reference book]. Ed. by I. S. Grigor'ev, E. Z. Meylikhov. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p (in Russian).
10. Molchan N. V., Fertikov V. I. Metod ocenki reakcionnoj sposobnosti vodoroda, bora, ugleroda i azota [Method of evaluating the reactivity of hydrogen, boron, carbon and nitrogen]. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2009, no. 2, pp. 47–56 (in Russian).
11. Molchan N. V., Fertikov V. I. Szhimaemost' veshhestv i razmery atomov [Compressibility of substances and sizes of atoms]. *Materialovedenie*, 2011, no. 6, pp. 2–6 (in Russian).
12. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko L. L. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: reference book]. Ed. by R. A. Lidin. Moscow: Drofa, 2006, 685 p (in Russian).
13. Myuller P., Noyman P., Shtorm R. *Tablitsy po matematicheskoy statistike* [Tables of Mathematical Statistics]. Moscow: Finansy i statistika, 1982, 278 p (in Russian).

## **РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТОВ ПО ВЫДАЧЕ КОМПЛЕКСНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРЕШЕНИЯ РОССИЙСКИМ ПРЕДПРИЯТИЯМ В ФОРМЕ ДЕЛОВОЙ ИГРЫ**

***Е. Н. Потапова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

**Ключевые слова:** охрана окружающей среды, наилучшие доступные технологии, комплексные экологические разрешения

**Key words:** environmental protection, best available techniques, complex ecological permissions

Сегодня при рассмотрении вопросов, связанных с минимизацией негативного воздействия на окружающую среду (ОС), все чаще поднимается тема, связанная с необходимостью технологического роста в отраслях промышленности с применением предприятиями наилучших доступных технологий (НДТ) [1–2]. Такой подход, предусматривающий систему критериев для получения комплексного экологического разрешения (КЭР), активно применяется в странах Европейского союза. Впервые понятия наилучших доступных технологий (наилучших доступных методов) было введено в Директиве 96/61/ЕС «О комплексном предупреждении и контроле загрязнения» [3] и включало в себя следующие группы требований:

- требования обеспечения защиты ОС наиболее эффективными способами;
- требования к экономической эффективности;
- требования к технической реализуемости.

Вышеуказанные требования применяются при оценке всего жизненного цикла предприятия, технологии, продукции. Одним из ключевых положений директивы 2010/75/ЕС «О промышленных выбросах и/или сбросах (комплексное предотвращение и контроль загрязнений)» [4], которая заменила Директиву 96/61/ЕС, является выдача комплексных природоохранных разрешений, направленных на сокращение негативного воздействия промышленности на окружающую среду, содействие соблюдению промышленными предприятиями природоохранных требований и поощрение технологических инноваций. В общем виде комплексное разрешение представляет собой письменное разрешение на эксплуатацию установки/объекта в соответствии с применяемым законодательством, на условиях, все известные виды ее/его воздействия на окружающую среду, которые уполномоченный орган, выдающий разрешение, считает существенными.

В России под наилучшей доступной технологией, согласно Статье 1 Федерального закона «Об охране окружающей среды» № 7-ФЗ от 10 января 2002 года», понимается технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники, лучшего сочетания критериев достижения охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения [5].

Наилучшая (технология) – это технология в максимальной мере обеспечивающая охрану ОС и сбережение ресурсов (сырье, вода, энергия).

Доступная (технология) – это экономически целесообразная и не уникальная технология, уже реализованная хотя бы на двух предприятиях отрасли.

Технология – это не только технология производства, но и различные технические и нетехнические методы (экологический менеджмент, управленческие решения).

НДТ – это экологическая модернизация крупных промышленных и сельскохозяйственных производств, оказывающих значительное негативное влияние на ОС и здоровье населения.