

Научный вестник

***ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ***

Научный вестник

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

СЕРИЯ:

Физико-химические проблемы Строительного материаловедения

- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
- ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ
- ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ
- ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Выпуск № 1, 2008

Редакционная коллегия Научного Вестника:

Главный редактор издания: Советник РААСН, д-р. техн. наук, проф. И.С.Суровцев.
д-р техн. наук, проф. Ю.Ф. Устинов (зам. главного редактора); д-р техн. наук, проф. Е.М. Чернышов (зам. главного редактора); канд. техн. наук, доц. В.В. Власов (отв. секретарь); д-р техн. наук, проф. А.М. Болдырев; канд. арх., проф. Ю.И. Кармазин; д-р техн. наук, проф. В.Н. Мелькумов; д-р эконом. наук, проф. А.Г. Сичкарев; д-р эконом. наук, проф. В.В. Гасилов; д-р техн. наук, проф. Вл.П. Подольский; д-р техн. наук, проф. Ю.Б. Потапов; д-р техн. наук, проф. В.С. Сафронов; д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский.

Редакционная коллегия серии:

д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков (главный редактор серии); д-р техн. наук, проф. Ю.М. Борисов (зам. главного редактора); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (зам. главного редактора); канд. хим. наук, доц. О.В. Артамонова; асс. О.В. Байдичева (ответственный секретарь); канд. хим. наук, доц. Л.Г. Барсукова; канд. хим. наук, доц. С.С. Глазков; канд. хим. наук, доц. Г.Г. Кривнева; канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина, д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин, д-р техн. наук, проф. Э.В. Сазонов; д-р техн. наук, проф. Е.И. Шмитько.

В серии «Физико-химические проблемы строительного материаловедения» Научного вестника ВГАСУ публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников университета и других вузов и предприятий России по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества строительных и других технических материалов, применяющихся в строительстве; экологии и химической безопасности строительных технологий и др.

Результаты этих исследований будут полезны специалистам в области производства строительных материалов, эксплуатации зданий, сооружений и других конструкций, а также инженерам-технологам при разработке новых технологий получения строительных и отделочных материалов, при осуществлении контроля их технологических свойств новыми методами; инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами экологии гидросферы, атмосферы и литосферы, специалистам других направлений - научным сотрудникам, преподавателям, магистрантам и студентам строительных образовательных учреждений.

Адрес редакции:
394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6418
тел.: (4732)36-93-50
E-mail: Robert@vgasu.vrn.ru

СЛОВО ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Уважаемые коллеги!

Перед Вами первый выпуск серии «Физико-химические проблемы строительного материаловедения» Научного вестника ВГАСУ. Инициатором создания этой серии выступил академик РААСН Чернышев Е.М., традиционно курирующий междисциплинарные исследования на стыке технических наук и химии. С приходом на кафедру химии профессоров Рудакова О.Б. и Славинской Г.В., доцентов Артамоновой О.В. и Глазкова С.С. стала возможной реализация этой идеи.

В Научный вестник включены статьи, охватывающие широкий круг теоретических и прикладных проблем, с которыми сталкиваются специалисты, так или иначе связанные с физической химией.

Процессы, происходящие при изготовлении строительных материалов в технологическом цикле производства, при их эксплуатации (разрушение, старение, коррозия, загрязнение окружающей среды) сопряжены с химическими превращениями. Химические реакции сопровождаются физическими явлениями (поглощением или выделением энергии, изменением физического состояния веществ, полиморфными превращениями). Физическая химия – это союз таких наук как физика и химия, вооруженный математическим аппаратом. Этот союз позволяет успешно решать самые сложные проблемы строительного материаловедения.

Только комплексное использование фундаментальных естественных наук дает возможность изучать материалы на наноуровне, только понимание механизмов реакций, происходящих на этом уровне – залог успеха в разработке и практической реализации нанотехнологий, на которые сейчас обращено пристальное внимание материаловедов.

Хочется выразить надежду на успех данного проекта и пожелать редакционной коллегии, чтобы новая серия заняла в обозримом будущем достойное место в перечне периодических научных изданий нашего университета.

**Ректор ВГАСУ
доктор технических наук,
профессор**

Суровцев И.С.

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ (МЕТАЛЛОБЕТОНОВ)

На основе разработанной методики выбора компонентов изготовлен новый металлобетонный композит со свинцовой матрицей и наполнителем из боя электровакуумного стекла, обладающий пониженной радиационной проницаемостью. Предложенный металлобетон содержит 20-40 % наполнителей. Его использование для защитных сооружений позволяет экономить до 15 % дорогостоящего свинца.

Композиционные материалы с металлическими матрицами широко применяются в различных отраслях промышленности и строительства, что обусловлено присутствием таким материалам комплексом ценных свойств. К строительным композиционным материалам принадлежат и металлобетоны (метоны), удачно сочетающие пластичную металлическую матрицу, прочные и твердые неметаллические армирующие компоненты (заполнители и наполнители). Перспективность применения металлобетонов определяется совокупностью физико-механических и эксплуатационных свойств, так как с одной стороны пластичная матрица позволяет изделию работать в условиях растягивающих и изгибающих напряжений, ударных нагрузок, повышенных температур, а с другой стороны, жесткий каркас из гранул обеспечивает высокую прочность при сжатии. Удешевление металлобетонных изделий, по сравнению с металлическими, обеспечивается за счет замены части металла менее дорогим неметаллическим наполнителем. А по сравнению с традиционными металлокомпозитами – за счет замены дорогостоящих армирующих элементов (высокопрочных волокон, тугоплавких мелкодисперсных частиц и др.) отходами различных производств (металлургических шлаков, керамического и стеклянного боя, отходов абразивов и камнепиления, стекловатного производства, отсева щебня и т.п.). При этом решаются вопросы утилизации отходов и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Наиболее рационально применение металлобетонов в конструкциях, испыты-

вающих ударные, динамические, сжимающие нагрузки с одновременным воздействием агрессивных сред, температуры, радиации. Это могут быть несущие конструкции подземных сооружений, плиты, хранилища радиоактивных отходов и защитные сооружения, аэродромные покрытия, плиты полов в «горячих цехах» и т.д.

Получают металлобетоны методами жидкофазной пропитки и литья. Также предложена технология получения композиционного материала с алюминиевой матрицей и керамическим наполнителем методом полусухого прессования с последующей сушкой и обжигом [1].

Для определения целей и задач исследования было проанализировано более 60 составов металлобетонных композиций, разработанных и исследованных В.И. Соломатовым, Ю.Б. Потаповым с сотрудниками, Г.А. Задворневым и др. и основной вывод, который можно сделать - невозможно выявить закономерности изменения свойств в зависимости от составов, размеров компонентов, технологии изготовления, т.к. подбор компонентов осуществлялся эмпирическим путем без учета основных факторов, влияющих на свойства и структуру всех КМ:

1) физико-химических и механических - свойств матриц и наполнителей, их взаимодействия, определяемого совместимостью;

2) конструктивных - геометрические размеры компонентов;

3) технологических - технология изготовления, чистота поверхности, температурные режимы и т.д.

Исходя из вышеизложенного нами были сформулированы основные принципы выбора матриц и наполнителей, обеспечи-

вающие оптимальную структуру и свойства металлобетонов:

1) принципиальная возможность установления устойчивых связей между компонентами;

2) сохранение сплошности металлической матрицы, заполнителей и зоны соединения между ними при изготовлении металлобетонов;

3) возможность прогнозирования и оптимизации прочностных свойств композита;

4) экономические аспекты.

Известно, что на установление и развитие прочных связей определенное влияние оказывают природа и физико-механические, теплофизические, технологические и другие свойства, а также кристаллографические параметры решеток компонентов кристаллического типа, что было отмечено в нашей работе [2]. Проведенный в указанной работе анализ показал разнообразие выбора сплавов для матриц (литейные сплавы на основе алюминия, свинца, меди и цинка с низкой температурой плавления позволяют совмещению с нетермостойкими заполнителями – горными породами, содержащими кварц, и стеклами) и широкие возможности для создания металлобетонных композиций с заранее заданными свойствами.

При выборе материалов для изготовления любой композиции важным условием является совместимость компонентов как при изготовлении, так и при совместной работе, которая включает в числе прочих и такие факторы, как получение и сохранение прочной границы раздела и недопустимость образования хрупких соединений между компонентами. Для оценки совместимости компонентов в металлобетонах нами были рассмотрены виды возможного физико-химического взаимодействия между матрицами и заполнителями при изготовлении металлобетонных композиций, для которых такой вопрос практически не изучался. Имеются только некоторые спорные замечания о влиянии отдельных ПАВ на образование связей на границе раздела между компонентами [3] и предложено модифицирование поверхности керамического наполнителя и матрицы из алюминиево-

го сплава АК12 (АЛ2) (введение модификаторов в сплав или легирование – не ясно) [1]. Более подробно эти вопросы разработаны для композиционных материалов с металлической матрицей и соединений, получаемых пайкой и сваркой.

В общем случае механизм взаимодействия между жидким металлом и твердой подложкой состоит из 3-х стадий:

1) физический контакт;

2) химическое взаимодействие;

3) кристаллизация.

Если взаимодействие между компонентами ограничивается чисто физическим контактом, то реализуются механические связи и прочность в таких соединениях обеспечивается за счет чисто механического сцепления, давления при усадке и сил трения при стеснении матрицы. Эта связь считается не очень прочной. Более высокую прочность имеют соединения, в которых образование связи предваряется смачиванием.

Для систематизации возможных типов связей между металлическими матрицами и неметаллическими заполнителями нами была разработана новая классификация типов связей [4] между компонентами в металлобетонах, в основу которой положен механизм взаимодействия между матрицами и заполнителями. Если взаимодействие между компонентами ограничивается физическим контактом, то реализуются механические связи (механическая адгезия) и прочность в таких соединениях минимальна, так как обеспечивается за счет механического сцепления, давления при усадке и сил трения при стеснении матрицы. Такой вид связи существует в композициях алюминий-стекло, алюминий-оксидная керамика.

Более высокую прочность имеют соединения, в которых образование связи предваряется смачиванием – обратимым и необратимым. Для определения возможности образования связи в металлобетонах по механизму смачивания были проведены следующие исследования [5].

По методу сидячей капли был определен контактный угол, который является величиной, определяющей смачиваемость. Использовались сплавы системы алюми-

ний-кремний (АК12), алюминий-магний-цинк (АМг4), свинец-олово (ПОС-61), металлы технической чистоты: свинец, олово. Подложки: гранит, строительная керамика, силикатное стекло, мрамор. Было выявлено, что кроме АК12, все остальные металлы и сплавы смачивают вышеуказанные материалы. Наибольшей смачивающей способностью обладает олово, но например, со стеклом образования прочной связи не происходит. Здесь, по-видимому, существует обратимое смачивание (физическая адгезия), обусловленная обменом электронами, без обмена атомами. Обратимое смачивание определяет физическую адгезию и выявляется при соединении алюминия с корундом и олова со стеклом.

Введение в алюминий небольшого количества магния и цинка приводит к улучшению смачивающей способности при небольшом перегреве капли металла (100 °С), но дальнейшее повышение температуры выдержки приводит к бурной реакции на подложках из стекла и мрамора, происходит образование тонкодисперсного химического соединения.

Необратимое смачивание свидетельствует о наличии физико-химической адгезии и является начальным этапом развития реакционных связей между компонентами. Реакционная оксидная связь наблюдается для матриц, в которых основные легирующие элементы магний и цинк, и заполнителей, содержащих оксиды кальция и кремния (стекла, керамики, гранита и т.д.).

Высокие значения угла смачивания для сплава АЛ2 при взаимодействии с указанными подложками позволяют предположить наличие наиболее слабого взаимодействия - механической связи между сплавом и подложкой. Вместе с тем исследования границы раздела в металлобетонном образце АЛ2-гранит методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4М показали наличие реакционной фазы Al_2O_3 , которая не проявлялась в отдельно взятых исходных компонентах. Это позволяет сделать вывод о существовании реакционной оксидной связи между АЛ2 и гранитом. Проведенные металлографические исследования образцов из металлобетона также выявили на границе раздела

алюминий-гранит вновь образованную фазу. Такое несоответствие данных, полученных разными методами исследования, можно объяснить следующим. В методе покоящейся капли используется малое количество металлического расплава и, соответственно, площадь контакта металла с подложкой невелика, а так как алюминий может реагировать с кварцем, входящим в состав гранита в объеме 5÷20 %, то, возможно, данного количества кварца, выходящего на поверхность гранитной подложки, не достаточно для инициации процесса смачивания. Для рентгеноструктурного и металлографического анализа были использованы более массивные образцы, в которых площади контакта матрицы и заполнителя достаточно для образования реакционной связи.

В связи с вышеизложенным необходимо отметить принципиальное отличие традиционных наполнителей композиционных материалов – волокон и дисперсных частиц от заполнителей металлобетонов. Если в классических композитах используются для упрочнения матриц однофазные материалы, то для заполнения металлобетонных матриц предлагаются многофазные горные породы и минералы, стекла и т.д. Поэтому в металлобетонных композитах связь в пределах одного соединения будет определяться разными механизмами в зависимости от выхода на поверхность заполнителя той или иной фазы, т.е. связь смешанная.

И завершающим этапом образования связи является кристаллизация металлического расплава. На кристаллизацию матричного металла оказывает влияние поверхность заполнителей (если существует необратимое смачивание, в противном случае центры кристаллизации образуются не на подложках, а в расплаве). Должно наблюдаться определенное соотношение между формой и размерами кристаллических решеток металла и заполнителей. Вероятность такой кристаллизации (эпитаксии) будет тем больше, чем меньше различие межатомных расстояний в плоскостях контактирующих фаз. Для определения возможности эпитаксии был проведен фа-

зовый и структурный анализ компонентов металлобетона.

В основном все горные породы сочетают фазы кристаллические и некристаллические оксидного типа. Если у металлов решетки кубические, то, в основном, минералы имеют решетки более низких сингоний от триклинной до ромбической. Параметры решеток тоже сильно отличаются. Поэтому подстройка возможна только в случае сильного искажения решеток и практически не осуществляется.

Таким образом, между компонентами в металлобетонных композитах существует возможность образования прочной связи. На основании анализа свойств металлических матриц и заполнителей и экспериментального исследования их взаимодействия можно рекомендовать для металлобетонов следующие сочетания: 1) литейные алюминиевые сплавы – гранит или кварцсодержащие породы, оксидные керамики; 2) свинец – стекла, содержащие оксиды свинца, гранит, керамики, мраморная крошка; 3) олово и легкоплавкие сплавы олова со свинцом – силикатные стекла, гранит, керамики, мраморная крошка.

При кристаллизации матрицы в условиях торможения усадки заполнителями в случае исчерпания прочности матрицы в двухфазной зоне вследствие хрупкого межкристаллитного разрушения при наличии жидкой фазы по границам зерен металла, возможно образование горячих трещин. Горячие трещины - один из распространенных и трудноустраняемых браков при литье. Если горячие трещины не образуются, то при дальнейшем охлаждении композита возникают временные напряжения в матрице, заполнителе и на границе между ними из-за разности коэффициентов термического расширения, упругих модулей разнородных матриц и заполнителей. Поэтому для оценки запаса технологической прочности металлобетона необходимо рассмотреть две задачи: а) оценить вероятность образования горячих трещин при затвердевании металлической матрицы; б) определить уровень временных напряжений в компонентах и на границе раздела при остывании композиции с температуры пластично-упругого перехода.

Нами была проанализирована возможность образования горячих трещин при затвердевании матрицы. Для этой цели на основе реологической модели Каширцева проведена оценка вероятности возникновения горячих трещин в процессе кристаллизации матричного расплава при изготовлении металлобетона (запас технологической прочности). В предложенной нами модели предполагается, что прослойка металлической матрицы кристаллизуется как миниотливка в форме, стенки которой представляют материал заполнителя, и между отливкой и формой существует абсолютный контакт. Установлено, что на уровень напряжений в матрице оказывает влияние предварительный подогрев формы: чем больше подогрев формы, тем меньше скорость кристаллизации и, соответственно, ниже напряжения. Чем крупнее миниотливка (больше толщина прослойки матрицы между заполнителями), тем медленнее происходит кристаллизация и меньше уровень напряжений.

Вероятность возникновения горячих трещин зависит от скорости кристаллизации металлической матрицы. В свою очередь скорость кристаллизации связана с температурой заливки T_3 матричного расплава при изготовлении металлобетонов. В работе на основе подходов, сформулированных Г.Ф. Баландиным, разработана методика расчета температуры заливки матричного расплава

$$T_3 = T_o + \frac{K_3(T_o - T_n)}{K_c(1 - K_3)},$$

где K_3 - коэффициент заполнения;

$$K_c = \frac{c_p \rho_p}{c_3 \rho_3};$$

c_p, c_3 - теплоемкости соответственно расплава и заполнителей, Дж/(кг·К);

ρ_p, ρ_3 - плотности расплава и заполнителей, кг/м³;

T_o - заданная температура расплава (температура ликвидуса), °С;

T_n - начальная температура заполнителей, °С.

На рис. 1 представлен пример графика для определения температуры заливки для свинца в зависимости от количества стек-

лянного заполнителя (коэффициента заполнения K_3) и его начальной температуры T_n .

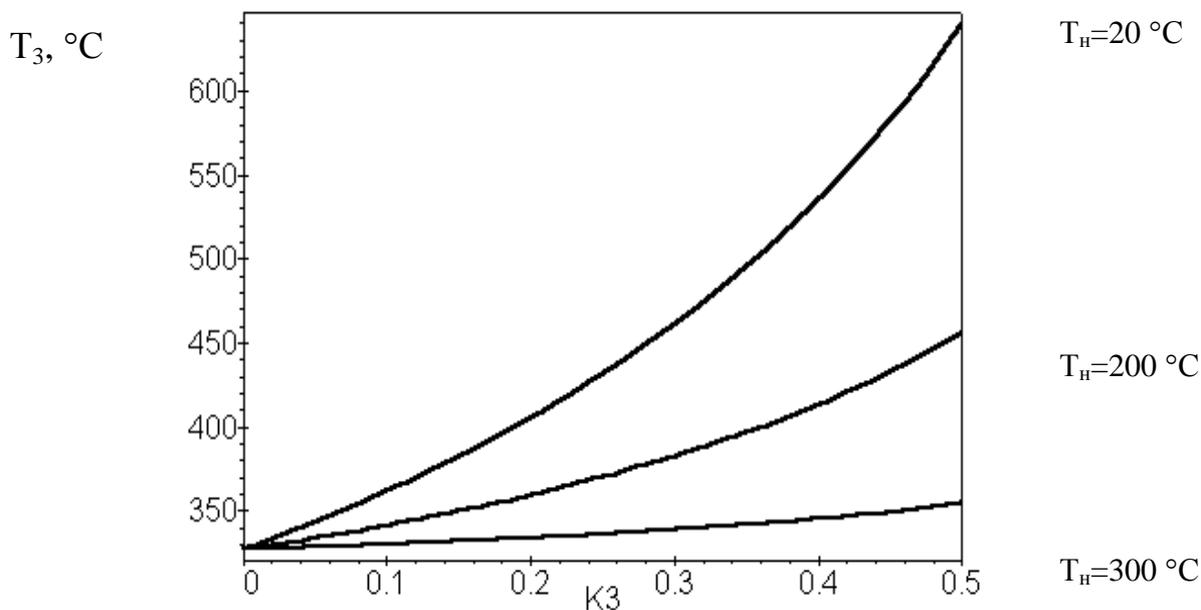


Рис. 1. Зависимость температуры заливки свинца от количества заполнителя из стекла 3С-4

Увеличение количества заполнителей (K_3) и снижение температуры формы приводит к росту температуры заливки, подогрев формы с заполнителями - снижает ее.

Установлено, что на уровень напряжений в матрице оказывает влияние предварительный подогрев формы: чем больше подогрев формы, тем меньше скорость кристаллизации и, соответственно, ниже напряжения. Чем крупнее миниотливка (больше толщина прослойки матрицы между заполнителями), тем медленнее происходит кристаллизация и меньше уровень напряжений. Экспериментальные исследования подтвердили, что в изученных сочетаниях АК12 - кварцевое стекло, АК12 - гранит, напряжения, возникающие в процессе затвердевания, ниже предела прочности кристаллизующегося алюминиевого сплава, поэтому горячие трещины в рассматриваемых условиях кристаллизации не образуются.

Временные напряжения и деформации в матрице и грануле возникают из-за различия коэффициентов термического расширения и упругих свойств материалов. Напряжения рассматривали в зависимости от температуры и на каждом этапе охла-

ждения сравнивали с пределом прочности материалов матрицы и гранулы, т.е. решалась задача механики разрушения. В начале нарастания напряжений матрица ведет себя как упругое тело, а при достижении напряжений уровня, определяемого критериями Мизеса, - как пластичное.

Для расчета временных напряжений и деформаций была составлена программа в среде Maple 5.0 и произведен расчет напряжений для пар свинец - стекло 3С-4, алюминий - кварц, алюминий - кварцевое стекло. Как следует из полученных данных, наименьшие величины напряжений и деформаций наблюдаются при температуре пластично-упругого перехода матрицы (550 К), в процессе охлаждения происходит их рост и максимум достигается при комнатной температуре.

Для изученных композиций: свинец-стекло 3С-4, алюминий - кварцевое стекло, алюминий-кварц временные напряжения в матрице во всем интервале температур охлаждения ниже предела текучести металла, в гранулах - ниже предела прочности, т.е. напряжения упругие и разрушения не происходит. Напряженно-деформированное состояние в данных композициях таково,

что гранула находится в состоянии всестороннего сжатия, а на матрицу действуют растягивающие напряжения. Сплошность данных композиций при остывании нарушаться не будет.

Предложенные в работе методики оценки вероятности образования горячих трещин при кристаллизации матрицы, а также временных напряжений и деформаций при остывании компонентов позволяют подобрать материалы для матрицы и заполнителя, задать технологические режимы охлаждения и минимизировать уровень временных напряжений в металлобетонных композициях.

Для прогноза прочности металлобетонов нами предложена новая методика, сочетающая модель двухкомпонентного зернистого композита и расчет контактного упрочнения в мягких металлических прослойках с учетом масштабного фактора, проявляющегося с увеличением размеров неметаллических гранул.

Для металлобетонов определена оптимальная толщина прослойки: установлено, что минимальные размеры прослойки должны обеспечить возможность протекания капиллярных явлений (и смачивания) в жидкой фазе, т.е. полное заполнение зазоров между заполнителем жидким расплавом, а максимальные - возникновение эффекта контактного упрочнения. Показано, что оптимальная толщина прослойки в металлобетонах должна быть в пределах, при которых обеспечиваются наилучшие механические свойства металлической матрицы (1÷3 мм).

Проведен расчет характеристик прочности металлобетонного композита на основе метода прогнозирования приведенных упругих свойств компонентов через интенсивность средних напряжений в каждом компоненте. Предложенная схема расчета прочности композита учитывает коэффициент контактного упрочнения матрицы и коэффициент, определяющий снижение прочности неметаллических заполнителей при увеличении их размеров. Чем больше прочность заполнителя, тем сильнее упрочняется матрица, и увеличение размера гранул способствует возрастанию прочности композиции в целом до некоторого уровня,

определяемого максимальным контактным упрочнением и влиянием масштабного фактора (абсолютных размеров гранул). При дальнейшем возрастании размеров гранул, прочность композиции начинает снижаться из-за подавления эффекта контактного упрочнения уменьшением прочности гранул.

При малых диаметрах прочность композиции определяется прочностью матрицы до тех пор, пока с возрастанием размеров гранул и уменьшением относительной толщины прослойки не начинает проявляться контактное упрочнение. Полученные экспериментальные результаты подтверждают закономерности изменения прочности и согласуются с теоретическими, рассчитанными по модели прогнозирования прочности для металлобетонных композитов.

Опираясь на указанные принципы, нами в качестве нового антирадиационного материала разработан металлобетон со свинцовой матрицей и заполнителем из отходов стеклоизделий, содержащих оксиды свинца и бора (марки ЗС-4).

Выбор свинца в качестве материала матрицы объясняется тем, что свинец задерживает быстрые нейтроны и ослабляет γ - излучение, имеет низкую температуру плавления, хорошие литейные свойства, характеризуется высоким запасом технологической прочности, что гарантирует получение плотных отливок без трещин и пор. Частичная замена дорогостоящего свинца на дешевый заполнитель обеспечивает экономичность применения нового металлобетона.

Выбор заполнителя для металлобетона с антирадиационными свойствами определяется необходимостью получения высокоплотного материала с минимальной пористостью и трещиноватостью. Получение такого композита возможно лишь при физико-химической связи между матрицей и заполнителем.

Показано, что такая надежная связь обеспечивается применением стекла с оксидами свинца, которые на поверхности заполнителя вступают в химическую реакцию со свинцовой матрицей, образуя физико-химические связи в зоне контакта мат-

рица-заполнитель. Наличие свинцовых оксидов (до 30 %) в стекле обеспечивает максимальное ослабление γ -излучения и способствует торможению и задержке быстрых нейтронов. Оксиды бора обеспечивают задержку тепловых нейтронов, т.к. бор имеет большое сечение захвата этих нейтронов.

Выбор аморфного материала в качестве заполнителя, каким является стекло, обусловлен также тем, что этот материал, в отличие от традиционных кристаллических (тяжелых и особо тяжелых бетонов), практически не подвергается разупрочнению при радиационном облучении.

Как уже было показано ранее, прочностные характеристики металлобетонов можно регулировать размерами частиц заполнителя. В работе на основании теоретических и экспериментальных исследований установлены оптимальные размеры частиц стеклянного заполнителя в антирадиационном металлобетоне, обеспечивающие его максимальную прочность.

Были проведены исследования влияния количества стеклянного заполнителя на

коэффициент ослабления излучения металлобетона свинец-стекло 3С-4. Установлено, что увеличение количества стеклянного заполнителя в свинцовую матрицу уменьшает коэффициент ослабления. Поэтому для сохранения эффективности ослабления радиации защитный слой из металлобетона должен быть увеличен на 25÷40 % по сравнению с чистым свинцом.

На диаграмме (рис. 2) представлены коэффициенты ослабления для разных материалов при величине энергии излучения 1,25 МэВ. Как видно из диаграммы, радиационная проницаемость предлагаемых металлобетонов ниже, чем у чистого свинца, но больше, чем у железа.

Показано, что замена дорогостоящего свинца новым антирадиационным металлобетоном позволяет сэкономить 5÷15 % свинца и дает существенный экономический эффект при сохранении норм радиационного воздействия на окружающую среду.

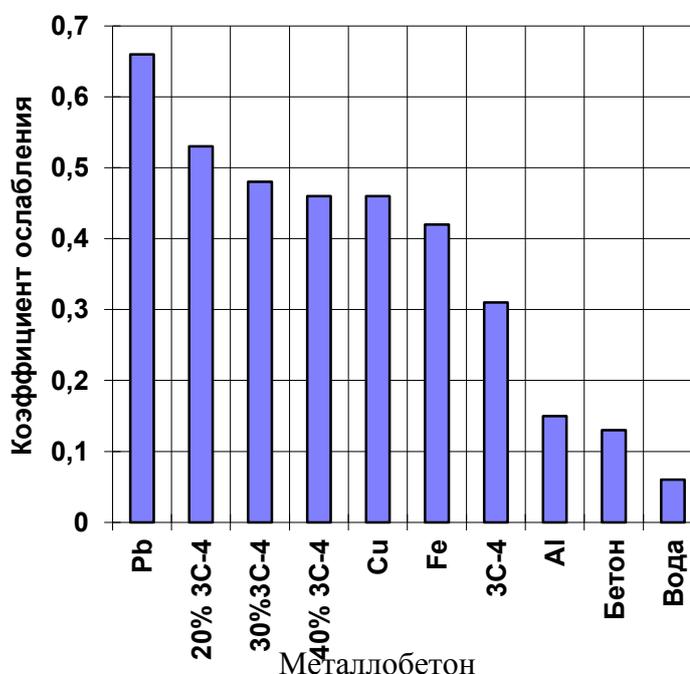


Рис. 2. Диаграмма значений коэффициентов ослабления для разных материалов

Список литературы

1. Ключникова Н.В., Юрьев А.М., Лымарь Е.А. Особенности создания композитов строительного назначения на основе металлической матрицы и неметаллического наполнителя // Вестник БГТУ. Материалы Междунар. конгресса «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». - 2003. № 5. - С. 61-63.
2. Болдырев А.М., Орлов А.С., Рубцова Е.Г. Влияние свойств материалов на выбор компонентов для создания металлобетонных композитов // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы пятых академ. чтений РААСН. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. арх.-строит. акад. - 1999. - С. 60-64.
3. Соломатов В.И., Потапов Ю.Б., Чощиив К.Ч., Бабаев М.Г. Эффективные композиционные строительные материалы и конструкции. - Ашхабад: Ылым, 1991. - 266 с.
4. Болдырев А.М., Орлов А.С., Рубцова Е.Г. Принципы создания металлобетонных композитов // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы пятых академ. чтений РААСН. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. арх.-строит. акад. - 1999. - С. 23-28.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

И.С. Суровцев, Т.Д. Никулина, О.Б. Рудаков

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ В МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ $Al - Na_2SiO_3 \cdot nH_2O - CaCO_3 - SiO_2 \cdot nH_2O - Na_2HPO_4$

Исследованы термические превращения пигмента-антипирена — металлического алюминия в системе термоогнестойкого вспучивающегося покрытия, состоящего из жидкого стекла, карбонатного и трепельного микронаполнителей, гидрофосфата натрия. Кинетическими исследованиями показано, что при высокотемпературном воздействии система проходит через ряд взаимодействий с образованием ячеистой структуры невыгорающего защитного пенококса.

Повышение термоогнестойкости строительных материалов и конструкций на их основе за счет использования защитных покрытий является эффективным способом снижения материальных потерь и человеческих жертв от пожаров. В настоящее время для термоогнезащиты строительных конструкционных материалов используется широкая номенклатура импортной и отечественной продукции. Наиболее эффективными являются термоогнестойкие вспучивающиеся покрытия, так как при высокотемпературном воздействии они плавятся, вспучиваются, а образующийся пенококс защищает подложку от внешнего теплового потока. Толщина покрытия увеличивается в 20 раз и более, а теплопередача в сторону подложки уменьшается примерно в 100 раз [1]. Структура и особенности термического поведения образовавшегося пенококса связаны с составом и соотношением основных компонентов термоогнестойкой вспучивающейся композиции [2].

Основными принципами при разработке и исследовании свойств термоогнестойких вспучивающихся композиций является наличие экологически безопасных компонентов — антипиренов, которые при тепловом и огневом воздействии эффективно защищали бы подложку. К таким компонентам могут относиться как классические антипирены — вещества различного состава и механизма действия, так и антипирены-пигменты, антипирены-наполнители и другие многофункциональ-

ные материалы. Подбор компонентов термоогнестойких композиций для конкретных температурных границ является одной из сложных и актуальных проблем. В настоящее время практически во всех термоогнестойких композициях с целью повышения их эффективности используется самая широкая гамма добавок классических антипиренов.

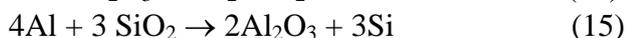
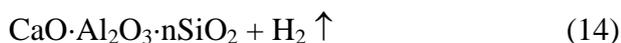
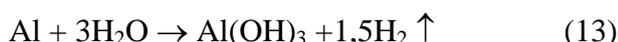
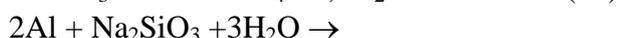
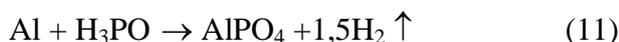
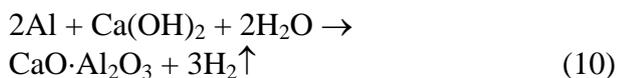
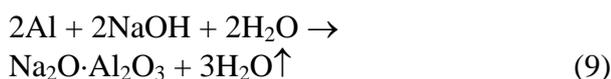
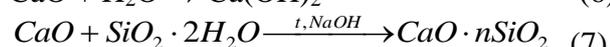
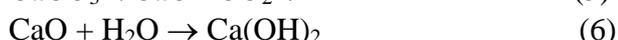
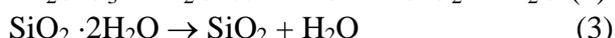
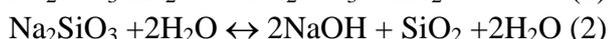
Целью настоящей работы явилось исследование термических превращений металлического алюминия в микрогетерогенной силикатной карбонатотрепельной системе и определение температурных границ устойчивости защитного пенококса. В работе рассмотрено влияние пигмента-антипирена (металлического алюминия) на термические превращения жидкого стекла, бинарную систему микронаполнителей: трепельную горную породу и карбонатсодержащие отходы (95 % $CaCO_3$) и гидрофосфата натрия, используемого в качестве дегидратирующего компонента.

Для достижения поставленной цели необходимо было выявить физико-химические закономерности процессов, протекающих в реакционной системе при воздействии высоких температур.

Для исследования качественного состава продуктов взаимодействия металлического алюминия в системе жидкое стекло — карбонатотрепельные микронаполнители — гидрофосфат натрия в работе использовали дифференциально-термический анализ (ДТА), выполняемый на дериватографе марки F.Paulik-L.Erdey-J.Paulik Q-1000 C, рентгенофазовый анализ (РФА), выполняемый на рентгеновском дифрактометре мар-

ки ДРОН-4, и электронную микроскопию на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6380 LV Scanning Electron Microscope.

При температурном воздействии в диапазоне 20-1000 °С в силикатной карбонатотрепельной композиции с алюминием и гидрофосфатом натрия протекают процессы дегидратации, пиролиза, дегидрогенизации и другие взаимодействия отдельных компонентов системы:



На рис. 1 представлена термогравиметрическая кривая металлического Al в системе жидкого стекла, гидрофосфата натрия и трепельнокарбонатной смеси микронаполнителей. На рис. 2 приведена рентгенодифрактограмма влияния металлического алюминия на термические превращения в системе:



Методом ДТА зафиксирован эндоэффект для рассматриваемой композиции с максимумом при температуре 120 °С, что

соответствует процессу дегидратации силиката натрия и начальному этапу вспучивания композиции. На рентгенодифрактограмме исследуемой композиции при температуре 20 °С (рис. 2, позиция 1) можно выделить рефлексы исходных компонентов: рефлексы кремнезёма $d, \text{Å} (3,85^{10})$, кальцита $d, \text{Å} (1,87^2; 1,915^3)$, металлического алюминия $d, \text{Å} (2,09^4; 2,275^{10}; 2,34^{10}; 3,03^4)$; силиката натрия $d, \text{Å} (3,27^{10})$; и рефлексы кремния $d, \text{Å} (1,603^4)$. При повышении температуры композиции до 200 °С фиксируется вспучивание системы, увеличивается гало, возрастают рефлексы металлического алюминия $d, \text{Å} (2,09^4; 2,285^{10}; 2,498^{10}; 3,03^4)$ и силиката натрия $d, \text{Å} (3,27^{10})$; появляются рефлексы фосфата алюминия $d, \text{Å} (4,08^{10})$ (рис. 2, позиция 2).

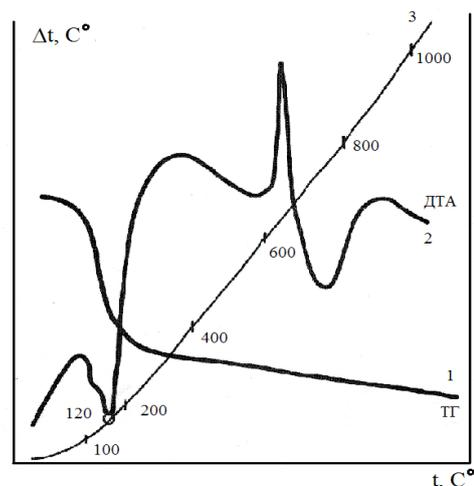


Рис. 1. Термогравиметрические исследования влияния металлического алюминия на термические превращения силикатной карбонатно-трепельной композиции с металлическим алюминием

При повышении температуры до 400 °С на кривой ДТА наблюдается экзоэффект, вызванный термическими превращениями гидросиликата натрия, аморфного кремнезёма, опала трепельной горной породы, карбонатного микронаполнителя, гидрофосфата натрия с металлическим алюминием. Все описываемые процессы сопровождаются удалением физически связанной воды и воды с поверхности микронаполнителей. Полученные термогравиметрические

метрические данные подтверждаются данными рентгенодифрактометрических исследований.

При температуре 400 °С наблюдаются рефлексы металлического алюминия d , Å (2,09⁴; 2,285¹⁰; 3,03⁴); кальцита d , Å (1,87²; 1,915³); рефлексы кремния d , Å (1,603⁴); расширяются многоглавые пики рефлексов натриево-кальциевых алюмосиликатов (альбита и анортита) d , Å (3,27⁴; 3,343¹⁰; 3,37¹⁰), фиксируются рефлексы фосфата алюминия d , Å (4,08¹⁰) (рис. 2, позиция 3). Данные термических и рентгенодифрактометрических исследований согласуются с данными электронномикроскопических исследований, представленных на рис. 3 (позиции 1, 2 и 3).

Если при температуре 20 °С РЭМ фиксирует защищенную поверхность материала (рис. 3, позиция 1), а при температуре 200 °С – лёгкое вспучивание системы (рис. 3, позиция 2), то при температуре 400 °С наблюдается максимальный эффект вспучивания системы. РЭМ фиксирует при температуре 400 °С образование микро- и нанокристаллических структур, которые при увеличении в 15000 раз выглядят в виде нитевидных структур, появление которых объясняется высокотемпературным диализом многокомпонентной силикатной карбонатно-трепельной системы с многочисленными поверхностями раздела (рис. 3, позиция 3). На рис. 4 (позиции 1 и 2) представлены нитевидные микро- и наноразмерные структуры алюмокарбонатносиликатной системы, зафиксированные РЭМ при температуре 400 °С, нитевидные микро- и наноразмерные структуры связывают многокомпонентную матрицу, что и является основой получения прочного невыгорающего пенококса силикатной термостойкой структуры. В соответствии с данными ДТА, РФА, химического и электронномикроскопического исследований микро- и наноразмерные структуры являются зарождающимися алюмосиликатными структурами щелочных металлов. При повышении температуры выше 600 °С дериватограф фиксирует экзоэффект с максимумом при температуре 650 °С, который можно отне-

сти к термическим превращениям металлического алюминия (рис. 1). Металлический алюминий плавится при температуре 660 °С, поэтому рефлексы металлического алюминия практически полностью исчезают из рентгенодифрактограмм.

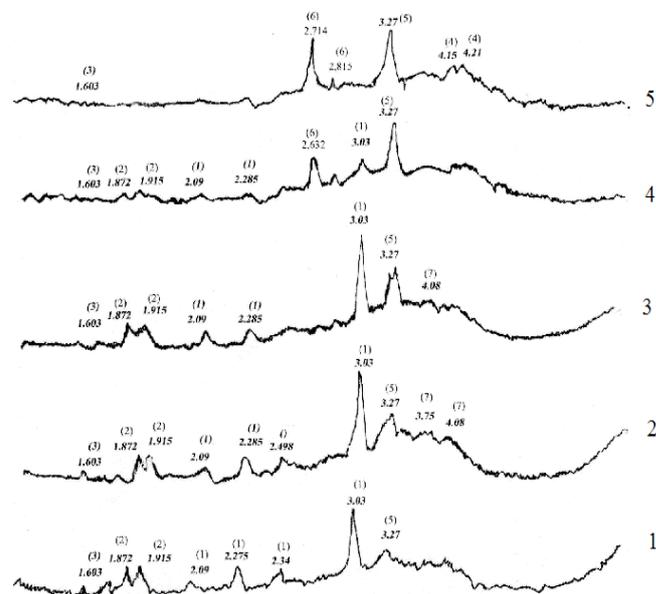
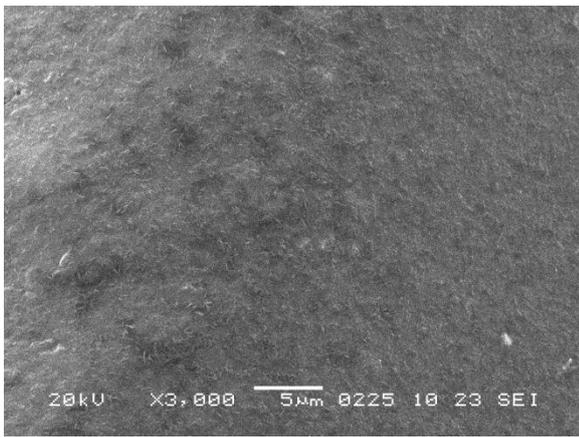


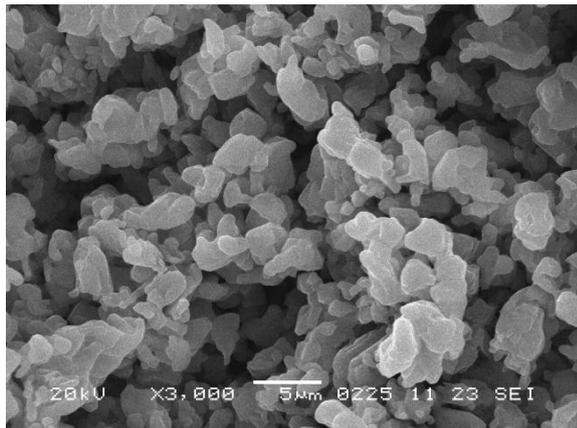
Рис. 2. Рентгенодифрактометрические исследования влияния металлического алюминия на термические превращения микрогетерогенной силикатной карбонатно-трепельной композиции $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O - CaCO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - Na_2HPO_4 - Al$:

1 - рефлексы металлического алюминия d , Å (2,09⁴; 2,275¹⁰; 2,34¹⁰; 3,03⁴); 2 - рефлексы кальцита d , Å (1,872²; 1,915³); 3 - рефлексы кремния d , Å (1,603⁴); 4 - рефлексы $AlPO_4$ d , Å (4,15¹⁰; 4,21¹⁰); 5 - рефлексы альбита $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ d , Å (3,27⁴; 3,37⁴); 6 - рефлексы анортита $CaAlSi_6O_{18}$ d , Å (2,632⁴; 2,714⁴; 2,815⁴); 7 - рефлексы кварца d , Å (3,75¹⁰; 4,08¹⁰).

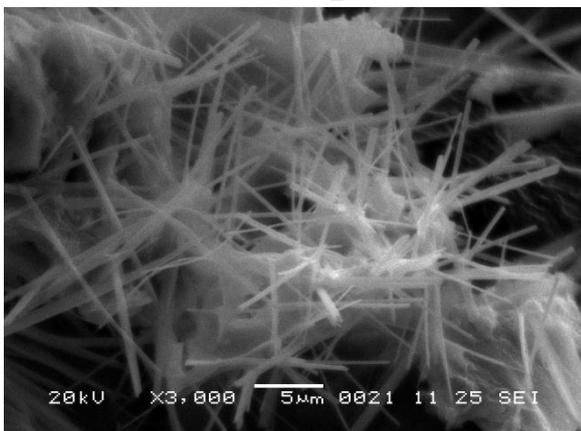
ДРОН-4 фиксирует рефлексы при температуре 600 °С кальцита d , Å (1,872²; 1,915³); фосфата алюминия d , Å (4,21¹⁰), появление рефлекса анортита d , Å (2,632⁴), увеличение рефлексов альбита d , Å (3,27¹⁰) (рис. 2, позиция 4).



1



2



3

Рис. 3. Электронномикроскопические снимки силикатной карбонатно-трепельной композиции с металлическим алюминием в диапазоне температур 20-400 °С: 20 °С (1); 200 °С (2); 400 °С (3). Увеличение 3000

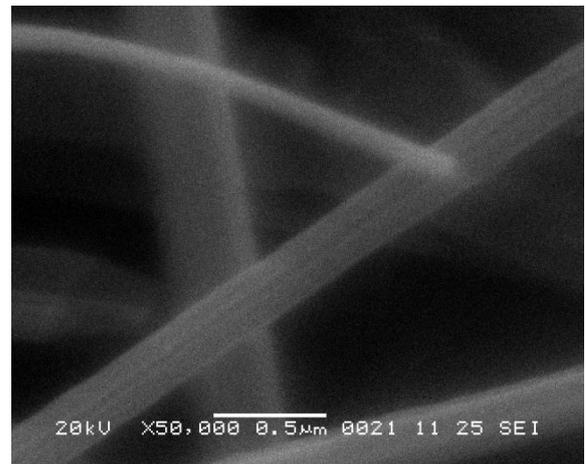
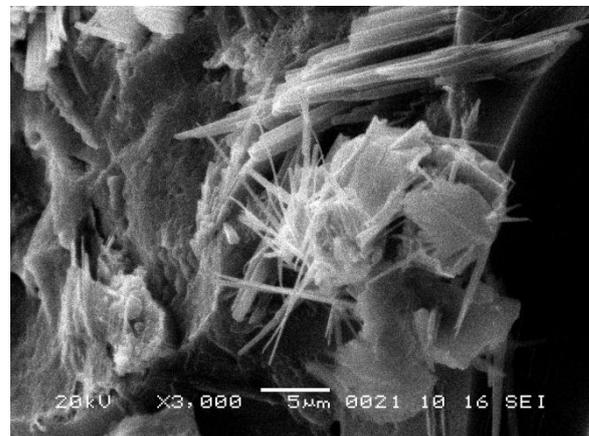
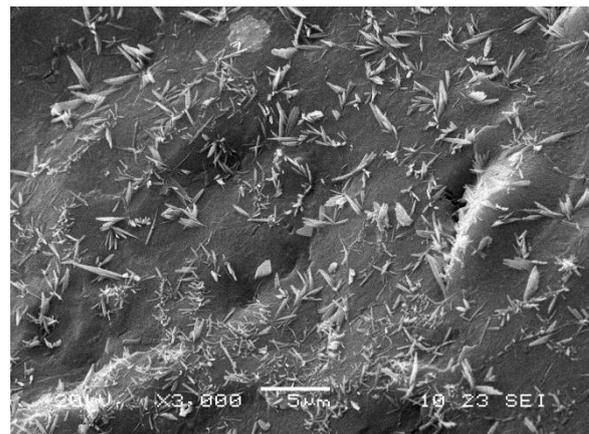


Рис. 4. Электронномикроскопические снимки нанокристаллических структур силикатной карбонатно-трепельной композиции при температуре 400 °С. Увеличение 50000. РЭМ.



1



2

Рис. 5. Электронномикроскопические снимки силикатной карбонатно-трепельной композиции с металлическим алюминием в диапазоне температур 800-1000 °С: 800 °С (1); 1000 °С (2). Увеличение 3000

Обнаруженный эндоэффект для силикатной алюмокарбонатно-трепельной композиции в присутствии гидрофосфата натрия при температуре 800 °С вероятней всего связан с пиролизом карбонатной составляющей исследуемой композиции. Данные ДТА показывают, что эндоэффект при температуре 800 °С перерастает в экзоэффект при 900 °С. Комбинация этих эндо- и экзоэффекта обусловлена процессом кристаллизации микро- и наноразмерных частиц в прочную термоогнестойкую структуру. Данные ДТА подтверждаются данными РФА.

При 900 °С на рентгенодифрактограмме наблюдаются рефлексы $AlPO_4$ d, Å (4,21¹⁰; 4,15₄), рефлексы, отнесённые к альбиту $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ d, Å (3,27₄), рефлексы отнесённые к анортиту $CaAlSi_6O_{18}$ d, Å (2,71₄; 2,81₅), рефлексы кремния d, Å

(1,603⁴). Данным термических и рентгенодифрактометрических исследований не противоречат электронные микрофотографии. РЭМ фиксирует структуру, характерную для силикатной карбонатно-трепельной композиции при температуре 900 °С. Поверхность пенококса силикатной карбонатно-трепельной композиции с металлическим алюминием и гидрофосфатом натрия остаётся неизменной при температурах до 1000 °С.

Таким образом, использование в качестве антипирена металлического алюминия в микрогетерогенной системе является эффективным способом, позволяющим существенно активизировать процессы твердофазного взаимодействия в силикатной карбонатно-трепельной композиции при высокотемпературном воздействии.

Список литературы

1. Романенков И.Г. Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1991. – 350 с.
2. Таубкин С.И., Колганова М.Н., Левитес Ф.А. Огнезащитные вспучивающиеся краски // Пожарная профилактика. Вып. 10. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 38-44.
3. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. – М.: Промстройиздат, 1956. – С. 127.
4. Коршак В.В., Виноградова С.В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения // Успехи химии. - 1968. - Т. XXXVIII. Вып. 11. – С. 2024-2068.
5. Einhorn I.N. Fire Retardance of Polimeric Materials // I.Macromoleculare science. - 1971. - № 2. - P. 113-184.
6. Pitts I.I. Metal amine complexes: a new class of flame retardants // I.Cellular Plastics. - 1971. - № 4. - P. 202-207.
7. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. – М.: Изд-во МКХ РСФСР, 1960. – С. 347.
8. Vandersall H.L., Intumescent Coating System, Their Development and Chemistry // Fire and Flamemable. – Westport, Conn., - 1972. - V. 10. - P. 116-159.
9. Выгодский Я.С. Термостойкие полимеры: Энциклопедия полимеров. – М.: Наука, 1974. – Т. 2. – С. 636.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА И ТЕСТИРУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

Рассмотрено взаимодействие глицерина с древесиной березы в условиях диффузионной пропитки, с дальнейшей обработкой пропитанных образцов температурой и давлением. Установлено проникновение молекул глицерина на уровень клеточной стенки и предложен возможный механизм взаимодействия модификатора с целлюлозой, который подтвержден результатами дериватографических исследований. Показано изменение составляющих поверхностного натяжения растворов глицерина в зависимости от их концентрации.

Глицерин представляет собой гидрофильную, вязкую жидкость, для которой в чистом виде величина вязкости на несколько порядков выше, чем для воды (рис. 1). Однако присутствие воды в количестве уже 20 % резко снижает вязкость, и при дальнейшем разбавлении вязкость не столь заметно, но, тем не менее, плавно снижается, приближаясь к вязкости чистой воды.

Рис.1. Зависимость вязкости от концентрации глицерина

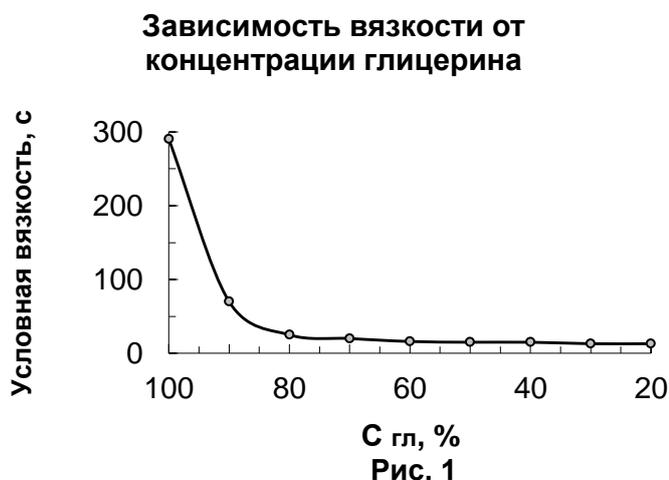


Рис. 1
глицерина

В работе исследовали пропитку образцов березы размерами 2x2x3 см и проводили испытания по стандартным методикам.

Показано, что с ростом концентрации глицерина в растворе скорость пропитки образцов резко возрастает (рис. 2). Максимальная величина содержания глицерина отмечена для раствора с концентрацией 60 % и временем выдержки 4 часа. При этом для более концентрированного 80 %-го

раствора прирост массы образцов осуществляется с наибольшей скоростью. Однако, как видно из рис. 2, кривая проходит через максимум, величина которого несколько меньше, чем для 60 %-ного раствора. Вероятно, наблюдаемая тенденция определяется механизмом диффузионных процессов, который связан с возникновением высокой концентрации глицерина в начальный период в верхних слоях водопроводящих путей древесины. Двигаясь навстречу друг другу через торцевые поверхности, молекулы глицерина достаточно плотно закупоривают водопроводящие пути древесины, как бы вытесняя из них до определенного момента молекулы воды, тем самым образуя внутреннее давление воды в капиллярах и градиент концентрации. После чего начинается более интенсивная диффузия молекул воды к торцевой поверхности, которая захватывает часть ранее вошедших в древесину молекул глицерина обратно в раствор, что обуславливает, на наш взгляд, указанный максимум для высококонцентрированного раствора.

Характерной особенностью модифицированных образцов на начальном этапе пропитки при малом содержании глицерина является уплотнение их структуры, о чем свидетельствует минимум тангенциального и радиального набухания (рис. 3), который находится в отрицательной области.

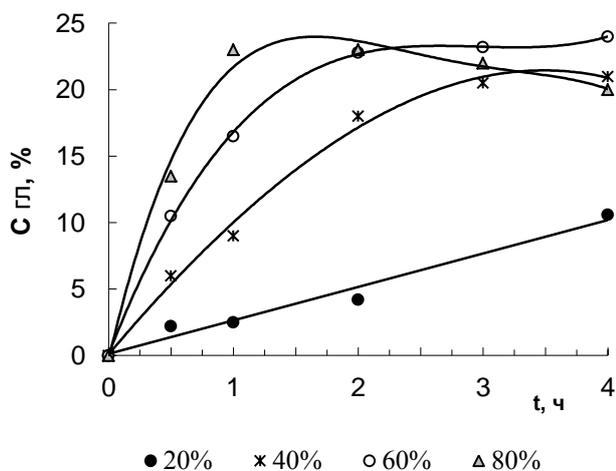


Рис. 2. Содержание глицерина в древесине в зависимости от концентрации раствора и времени пропитки

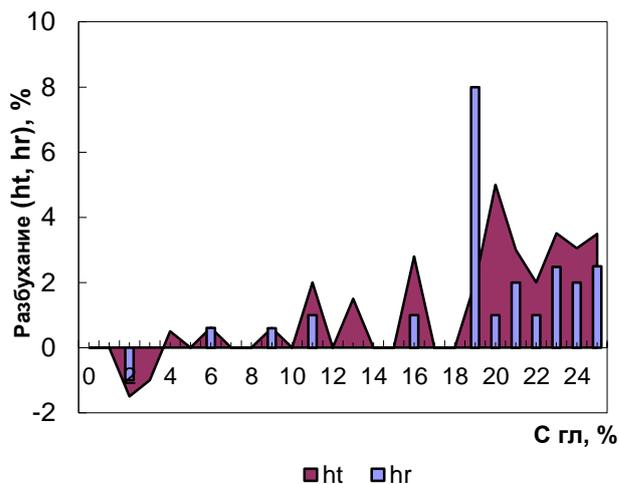


Рис. 3. Остаточное разбухание в зависимости от содержания глицерина

Отмеченный эффект можно рассматривать как способность молекул глицерина образовывать более устойчивые водородные связи с компонентами древесины. Поэтому в условиях низкой концентрации последнего в структуре древесины происходит, вероятно, замещение ряда ориентированных посредством водородных связей молекул воды на молекулы глицерина, занимающие меньший объем. С ростом содержания глицерина и последующего вытеснения молекул воды происходит укрупнение водородных ассоциатов и увеличение линейных размеров образцов древесины (рис. 3).

С точки зрения физико-механики модифицированные образцы отличаются повышенной водостойкостью и формостабильностью (табл. 1) при одновременном снижении прочностных показателей. Так, при стандартных методах испытания водопоглощение образцов за 24 ч снижается более чем в 3 раза (с 71,8 % до 21,8 % при содержании глицерина 1,6 % и 24,1 % соответственно), а объемное набухание более чем в 4 раза (с 14,3 % до 3,3 % при тех же величинах содержания глицерина). Однако предел прочности при разрушении вдоль волокон модифицированных образцов снизился с 51,7 до 32,2 МПа соответственно.

Полученные показатели свидетельствуют о способности глицерина проникать в структуру древесины как минимум на уровень межклеточного пространства и клеточной стенки, что подтверждается в определенной степени величинами остаточных тангенциального и радиального набухания (рис. 3). Последнее в свою очередь благоприятствует водостойкости и формостабильности, вероятно за счет блокирования молекулами глицерина гидрофильных участков водопроводящих путей и снижения скорости диффузии молекул воды в структуру модифицированных образцов. Однако отмеченная блокировка гидрофильных участков не проходит бесследно для механических свойств древесины, которая в результате приобретает большую пластичность и, соответственно, меньшую механическую прочность.

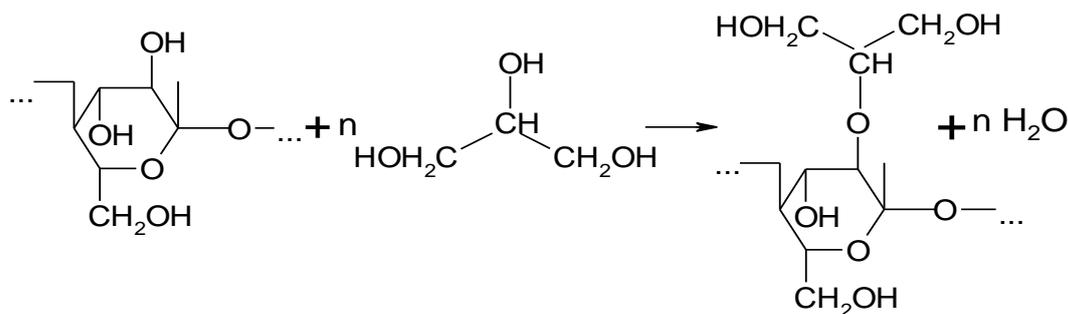
Физико-механические показатели модифицированных образцов березы

Содержание глицерина в древесине, %	W, %	h _v , %	σ _d , МПа
1,4	71,8	14,3	51,7
1,8	61,8	10,4	45,0
4,8	53,4	9,3	46,8
5,4	63,0	14,0	40,8
9,3	46,4	7,7	33,7
10,7	41,6	7,6	33,1
10,9	42,2	6,4	33,4
13,9	34,4	6,4	33,9
16,6	38,2	6,0	31,9
19,1	30,8	4,2	33,5
20,4	26,0	5,2	33,0
20,6	35,7	4,5	33,9
22,6	19,1	3,0	32,0
22,6	22,3	2,9	32,0
23,2	26,0	3,6	30,8
24,1	21,8	3,3	32,2
0	71,4	21,5	51,9

W - водопоглощение за 24 ч, %; h_v - объемное разбухание за 24 ч, %;
σ_d - предел прочности при разрушении вдоль волокон, МПа

В условиях высокотемпературной обработки древесины глицерином предполагается возможность протекания структурных процессов между трехатомным спир-

том и активированным лигноцеллюлозным комплексом. Процесс взаимодействия на примере целлюлозы можно представить в виде уравнения реакции:



Термический анализ проводился на дериватографе Q 1500 D, запись кривых осуществлялась как на самописце, так и соединенной с прибором ЭВМ. Наблюдалось полное совпадение пиков при разных способах обработки сигналов.

Качественный анализ термических кривых, полученных при термическом анализе методом ДТА измельченной фильтровальной бумаги – модели целлюлозы и модифицированной глицерином, показал для последней появление трех экзотермических

максимумов (в области 190, 387 и 395 °С), характеризующих разложение предположительно простых эфиров целлюлозы и глицерина (рис. 4, кривые 1 и 2 с выделением газообразных продуктов, что подтверждается дифференциальными кривыми изменения массы – ДТГ (рис. 4, кривые 3, 4) [3, 4]:

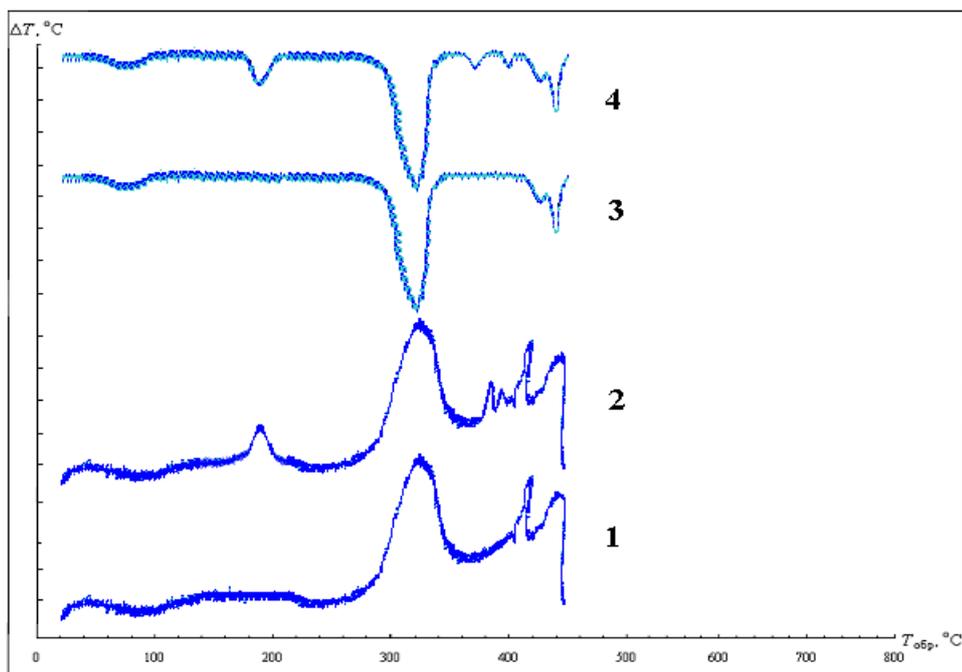


Рис. 4. Кривые ДТА, полученные на дериватографе, обработка сигнала осуществлялась на ЭВМ:
 1 – кривая ДТА целлюлозы; 2 – кривая ДТА модифицированной целлюлозы;
 3 – кривая ДТГ целлюлозы; 4 – кривая ДТГ модифицированной целлюлозы

Были проведены исследования поверхностного натяжения, его составных частей, а также смачивающей способности глицерина и его растворов в условиях равновесного набора влаги из окружающего воздуха при относительной влажности по-

следнего 60 %. Показано (табл. 2), что при данной относительной влажности, наиболее характерной для эксплуатации древесины, равновесное содержание влаги не превышает 30 %.

Таблица 2

Характеристики растворов глицерина при относительной влажности воздуха 60 %

Дни	Содержание воды (%)	γ	σ	γ_l^{LW}	γ_l^{AB}	θ	σ
0	0,0	61,03	0,470	31,52	29,51	102,8	0,54
1	3,7	61,79	0,234	28,90	32,89	105,3	0,90
4	9,8	61,06	0,098	28,22	32,84	105,3	0,80
11	17,5	54,17	0,216	21,80	32,37	105,7	0,69
16	20,6	54,51	0,146	24,60	29,91	103,3	0,29
21	22,7	53,24	0,171	22,25	30,99	104,5	0,46
27	24,6	57,18	0,190	27,07	30,11	103,3	0,12
33	26,0	56,62	0,169	24,82	31,80	104,8	0,12
40	28,2	56,63	0,150	28,75	27,66	101,3	1,04
47	28,8	55,10	0,130	29,82	25,29	99,3	0,21

γ - поверхностное натяжение жидкости, мН/м;

σ - стандартное отклонение;

γ_l^{LW} - составляющая поверхностного натяжения, обусловленная Лившиц – Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, мН/м;

γ_l^{AB} - составляющая поверхностного натяжения, обусловленная кислотно-основными взаимодействиями, мН/м;

θ - краевой угол смачивания, °.

Список литературы

1. Magnus Walinder Wetting phenomena on wood/Factors influencing measurements of wood wettability. Doctoral Thesis. KTH-Royal Institute of Technology. – Stockholm, 2000. - P. 15-18.
2. Good R.I. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review/In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. Ed.K.L. Mittal.VSP. - The Netherlands, 1993. - P. 3-36.
3. Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. Термический анализ ионообменных материалов. - М.: Наука, 2002. – 156 с.
4. Дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи. Теоретические основы. – Будапешт: Венгерский оптический завод, 1980. – 145 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 5.112/5

Г.Ю. Вострикова, В.Н. Вережников, Ю.Ф. Шутилин, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА НА
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ, РЕЗИН И ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК**

Исследовано влияние катионного полиэлектролита поли - N, N - диметил - N, N-диаллиламмоний хлорида на физико-механические свойства каучуков, выделенных методом флокуляции, а также на свойства латексных пленок.

В последние годы при производстве современных строительных материалов все шире используются латексы (например для снижения плотности поризованного бетона, дорожного покрытия). Чаще всего примером таких латексов служит каучук СКС-30 АРК, поэтому исследования, связанные с детальным изучением механизма поведения латексов в дисперсных системах, являются своевременными.

В производстве эмульсионных синтетических каучуков выделение полимера из латекса производится коагуляцией с применением неорганических солей (обычно хлорида натрия) и кислот [1]. Традиционные методы коагуляции отличаются эффективностью и относительной дешевизной, однако отрицательно влияют на экологию ввиду загрязнения промышленных сточных

вод большим количеством солей. В связи с этим актуальной является разработка новых методов бессолевого выделения каучуков из латексов, позволяющих снизить, а в ряде случаев и полностью исключить применение минеральных солей без существенного изменения технологии. Кроме того, важно исследовать влияние новых добавок на физико-механические свойства полученных каучуков и латексных пленок.

Одним из перспективных методов бессолевого выделения эмульсионных каучуков является введение в них органических катионных реагентов. В присутствии низкомолекулярных веществ с крупными органическими катионами наблюдается коагуляция, а высокомолекулярных катионных полиэлектролитов (КПЭ) - флокуляция. Второй способ более предпочтителен, так как характеризуется малым расходом реагента (на два порядка меньше, чем в случае NaCl), а также практически полным связыванием КПЭ полимером [2], что обес-

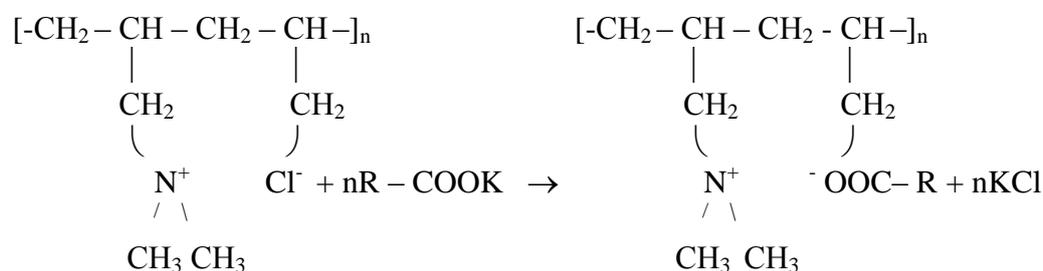
печивает экологические и экономические преимущества перед существующей технологией.

Из ряда синтетических катионных полиэлектролитов для выделения каучуков из латексов был использован поли-N, N-диметил-N, N-диаллиламмонийхлорид (ПДМХ). Это доступный продукт (является основой промышленного флокулянта ВПК-402), который растворим в воде, обладает высокой эффективностью флокулирующего действия, в том числе при флокуляции бутадиен-стирольных латексов. Однако проведенные до сих пор работы по выделению каучуков с использованием ПДМХ имеют характер прикладных разработок. Механизм дестабилизации латексов катионными полиэлектролитами, относительная роль нейтрализационного и мостичного вкладов в общие закономерности процессов выделения дисперсной фазы и свойства получа-

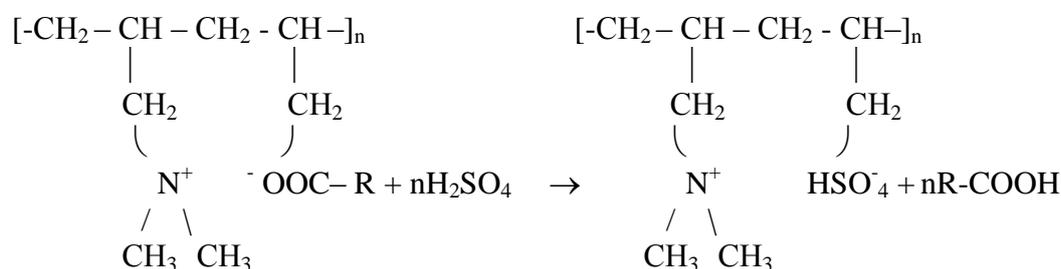
емого каучука в зависимости от различных факторов изучены недостаточно, поэтому с большим интересом изучаются в настоящее время [3 - 6].

Техническую ценность каучуков характеризуют их физико-механические свойства и, соответственно, получаемые на их основе резины. Поэтому оценка этих свойств относится к важнейшим при испытании каждого полимера, выпускаемого промышленностью или синтезированного в лаборатории.

Применение нового реагента для коагуляции латексов требует выяснения вопроса о его возможном влиянии на состав и свойства выделенных каучуков, вулканизатов и пленок. Эти свойства могут изменяться благодаря присутствию в каучуке нерастворимых продуктов взаимодействия ПДМХ с анионными ПАВ латекса по схеме:



При подкислении возможно взаимодействие образовавшегося продукта с серной кислотой и выделение свободных кислот по схеме:



Были проведены исследования состава и физико-механических показателей некоторых образцов бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков, выделенных с помощью ПДМХ, их вулканизатов, а также латексных пленок. Контрольными служили соответствующие образцы, полученные с применением коагулянта хлорида натрия.

Требования к методам испытаний и

приборам были обусловлены их назначением и особенностями поведения резин. ГОСТ-269-66 регламентирует порядок изготовления образцов и требования к ним, условия проведения испытаний и способ выражения результатов. Эти требования были соблюдены при замене используемого в настоящее время коагулянта NaCl на исследуемый ПДМХ. Для получения сопоставимых данных при проведении физико-

механических испытаний резин главным требованием является соблюдение постоянства условий: изготовления резиновых смесей, вулканизации, заготовки образцов, испытаний, обработки полученных результатов.

При приготовлении резиновых смесей следует обратить внимание на качество используемых материалов – каучуков и ингредиентов. Резиновые смеси для получения образцов готовили при строгом соблюдении рецептуры, режима смешения и температуры.

При приготовлении резиновых смесей на лабораторных вальцах соблюдали одинаковыми:

- 1) соотношение окружных скоростей валков для каждой серии смесей;
- 2) температуры валков вальцов;
- 3) начальные зазоры между валками и увеличение их в одно и то же время для каждой серии по мере введения наполнителей;
- 4) продолжительности операций пластикации и смешения;
- 5) порядок введения ингредиентов;
- 6) тщательное перемешивание смесей по мере введения ингредиентов;

- 7) толщину срезаемых с вальцов листов смеси;
- 8) необходимое охлаждение смеси перед вулканизацией.

В современной технологии вулканизация каучука серой обычно осуществляется с применением органических ускорителей и их активаторов. Порошкообразную серу вводили в каучук на вальцах в известной последовательности с ускорителями, активаторами и другими компонентами резиновой смеси, которые требуются для улучшения эксплуатационных свойств резины.

Точное соблюдение режима смешения обеспечивало высокое качество, однородность и постоянство свойств резиновых смесей и вулканизатов.

Резиновые смеси вулканизовались не ранее чем через 24 ч после их приготовления в определенном режиме. Для определения режима вулканизации были проведены реологические исследования резиновых смесей на основе каучука СКН – 26СМ на реометре “Монсанто”. Получена кинетическая кривая вулканизации, с помощью которой мы определили режим: $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин.}$ (таблица).

Таблица

Реометрические показатели вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКН-26СМ

Показатели	Коагулянт				Пояснения
	1	2	3	4	
	NaCl	NaCl	ПДМХ	ПДМХ	
M_1	66	20	24	15	снимали с реограммы
M_2	68	21	27	20	расчетный показатель
M_3	96,6	110	76,2	98,7	расчетный показатель
M_4	100	120	82	108	снимали с реограммы
τ_2 (сек.)	165	45	135	105	снимали с реограммы
τ_2 (сек.)	1110	750	1140	750	

Примечание: в случае 1 (NaCl), 3 (ПДМХ) – латекс каучуковый; в случае 2 (NaCl), 4 (ПДМХ) – латекс товарный.

M_1 (M_{\min}) – минимальный крутящий момент (вязкое течение без вулканизации);

M_2 - крутящий момент начала вулканизации; M_3 (M_{90}) – момент оптимума вулканизации;

M_4 (M_{\max}) - максимальный крутящий момент (стабилизация, реверсия или дальнейшее структурирование); τ_2 (τ_{90} , с.) – время начала вулканизации; τ_3 ($\Delta\tau$) – время оптимума.

Расчеты:

$$M_3 = M_1 + 0,9 (M_4 - M_1); \quad M_2 = M_1 + 0,05 (M_4 - M_1).$$

τ_2, τ_3 – соответственно определяются экстраполяцией на ось (x) от этого значения.

Системы 2 и 4 характеризуются замедлением скорости вулканизации на конечном этапе и выходом на «плато», оптимум достигается через одно и то же время (750 с).

Системы 1 и 3 – постоянно структурирующиеся системы с небольшим замедлением скорости – «плато» не обнаруживается, выходят на оптимум также практически в одно и то же время (1110 – 1140 с), тем более что для них оптимум достаточно условный.

Система 1 характеризуется отсутствием индукционного периода и резким началом структурирования. Реологические кривые позволили определить режим вулканизации: $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 25$ мин. Заготовки вырезали из листа резиновой смеси с учетом направления вальцевания, которое отмечалось на пластинке. Формы для вулканизации были гладкими и не имели дефектов на поверхности. Толщина вулканизованных пластин $1 \pm 0,2$ мм. Вулканизация серии образцов осуществлялась в одном и том же прессе, на одной и той же плите.

Через 6 часов после вулканизации производили заготовку образцов. Толщину образцов замеряли контактным микрометром не менее чем в трех местах рабочего участка. Расчетной величиной является среднее арифметическое из результатов всех замеров.

Образцы, составляющие серию для каждого испытания, имели одинаковую форму и размеры, чтобы исключить влияние масштабного фактора на результаты испытаний.

Аналогичные испытания проводили с такими же образцами после термоокислительного старения. Для этого вырубленные лопатки с маркировкой помещали в сушильный шкаф на 72 ч при $t = 100 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На основе полученных данных был построен график (рисунок), из которого следует, что образцы, полученные с помощью ПДМХ, более прочные, чем образцы, выделенные неорганической солью NaCl, как до, так и после термоокислительного старения. Результаты также показали, что образцы в присутствии ПДМХ до и после термоокислительного старения имеют бо-

лее высокое относительное удлинение по сравнению с образцами, полученными с применением NaCl. Однако после термоокислительного старения наблюдается снижение относительного удлинения, но увеличивается прочность на разрыв.

Следует отметить, что химический состав каучуков, выделенных с помощью ПДМХ, мало отличается от состава контрольных образцов каучука. Можно лишь обратить внимание на практически полное отсутствие в них солей органических кислот (по-видимому, за счет их связывания с ПДМХ) [2].

По величине показателей контролируемого комплекса свойств вулканизаты на основе каучуков, выделенных из латекса катионными полиэлектролитами, не уступали по свойствам контрольному образцу. Однако резиновые смеси на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса с помощью ПДМХ, вулканизовались быстрее. Роль ускорителей вулканизации, как было показано в работах [7, 8], выполняют остающиеся в каучуке после коагуляции полимерная четвертичная соль аммония и продукты ее взаимодействия с компонентами эмульсионной системы.

Были исследованы пленки, отлитые из бутадиен-нитрильного латекса СКН – 26 СМ без добавки ПДМХ, с малыми добавками ПДМХ, а также малыми добавками NaCl. Причем концентрации добавок были рассчитаны так, чтобы не было достигнуто пороговое значение коагуляции (ПК). В ходе работы обнаружили, что в присутствии продуктов взаимодействия ПДМХ до и после термоокислительного старения возрастают модуль (M_{100} , M_{200} , M_{300} и т.д.), прочность на разрыв и относительное удлинение по отношению к пленкам без добавок и пленкам в присутствии NaCl.

В процессе термоокислительного старения в пленках в присутствии ПДМХ образуются редкие поперечные связи. В результате чего отмечено улучшение эластических свойств, рост прочности и относительного удлинения. По этим признакам данный коагулянт подходит для производства маканых изделий. Кроме того, он обладает высокими антисептическими свой-

ствами, что позволяет рекомендовать применение ПДМХ в тех случаях, когда это необходимо.

В данной работе было проведено исследование полученных пленок на водостойкость и маслостойкость. Для этого одну часть образцов помещали в емкость с водой, другую помещали в емкость со

смесью толуола с октаном в соотношении 30:70. Продолжительность набухания в обоих случаях была 24 ± 2 ч при температуре 20 ± 2 °С. Обработку результатов испытания проводили по ГОСТ 9.030-74, при этом взвешивали образцы не позднее 30 с после извлечения их из испытательной среды.

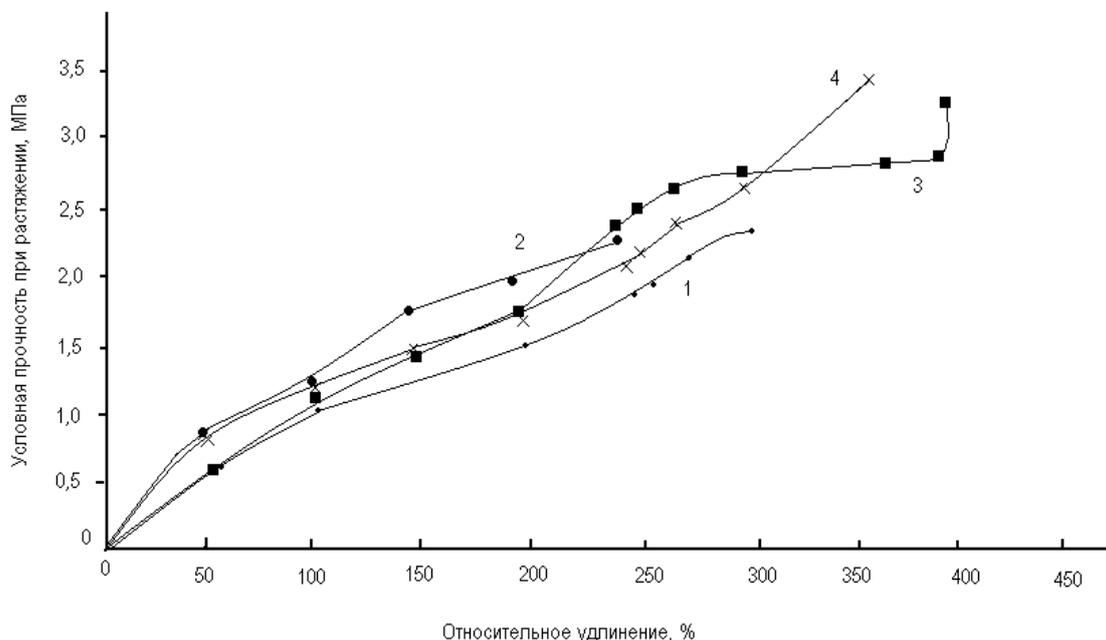


Рисунок. Влияние природы коагулянта на вид кривых «напряжение-деформация» вулканизатов: 1, 2 – NaCl; 3, 4 – ПДМХ; 1, 3 – до термоокислительного старения; 2, 4 – после термоокислительного старения

Потерю массы каучука при сушке определяли по ГОСТ 19338 – 90. Полученные результаты свидетельствовали о том, что все образцы устойчивы к растворению и набуханию.

Однако замечено, что пленки, полученные в присутствии ПДМХ, набухали меньше, чем пленки, приготовленные в присутствии NaCl, то есть они более устойчивы.

Выводы

При изучении физико-механических свойств каучука найдено, что природа коа-

гулянтов оказывает на вид кривой деформации для вулканизатов и пленок на основе СКН – 26СМ следующее влияние: в присутствии катионного полиэлектролита ПДМХ во всех случаях - до и после термоокислительного старения наблюдается увеличение модуля (M_{100} , M_{200} и т.д.), прочности и относительного удлинения при разрыве, улучшение эластических свойств. Химический состав каучука отличается практически полным отсутствием связанных органических кислот.

Список литературы

1. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.Ю. Химия и технология синтетического каучука. - Л: Химия, 1987. – 424 с.
2. Выделение каучука из латекса СКС - 30 АРК с помощью полимерного флокулянта поли- N-диметиламиноэтилметакрилата / В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, Т.Н. Пояркова,

Ю.К. Гусев // Материалы III Всерос. конф. «Физико - химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». – Воронеж. - 2006. - Т. 2. - С. 716.

3. Вережников В.Н., Минькова Т.В. Флокуляция бутадиенстирольного латекса полимерными аммониевыми солями N, N – диметиламино-этилметакрилата и минеральных кислот // ЖПХ. - 2004. - Т. 77, № 5. - С. 835-839.

4. Вережников В.Н., Вострикова Г.Ю. Флокуляция латексов катионным полиэлектролитом // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2003. - Т. 5, № 4. - С. 322 - 386.

5. Синтез сополимеров N, N – диметиламино-этилметакрилата и N – винилкапролактама и особенности их поведения в процессах комплексообразования и флокулирующего действия / Г.В. Шаталов, В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, В.А. Кузнецов, А.В. Яньшина // ВМС, А. - 2006. - Т. 48, № 6. - С. 1-6.

6. Effect of cationic polyelectrolyte molecular mass on the flocculation kinetics and efficiency of polymer precipitation from latexes / V. N. Verezhnikov, S.S. Nikulin, T. N. Poyarkova, V. M. Misin // Essential results in chemical physics and physical chemistry. – A. Goloschapov, G. Saikov, V. Ivanov, Editors. – NY: Nova – New York, 2005. – P. 123 – 134.

7. Взаимодействие полидиметилдиаллиламмонийхлорида с компонентами эмульсионной системы в процессе коагуляции латексов / А.П. Гаршин, С.С. Никулин, А.А. Рыльков и др. // Производство и использование эластомеров. - 1996. - № 5. - С. 8 – 10.

8. Влияние продуктов взаимодействия поли - N, N – диметил - N, N - диаллиламмонийхлорида (ПДМХ) с эмульгаторами на свойства каучука и вулканизатов / А.П. Гаршин, С.С. Никулин, З.Д. Слукина и др. // Производство и использование эластомеров. - 1994. - № 9. - С. 14 – 19.

*Воронежский государственный
университет, Россия*

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

СТАРЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ ГЛУБОКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Исследованы образцы ионообменных материалов, обессоливающих природные воды разного качества в промышленных ионообменных установках. Установлено, что ухудшение физико-химических и эксплуатационных свойств обусловлено не только блокированием ионогенных групп высокомолекулярными веществами гумусового характера, но и воздействием воды, находящейся в равновесии с кислородом воздуха. Отмечено ухудшение кинетических параметров и увеличение вклада внутридиффузионного этапа в массоперенос.

Эффективность хроматографических процессов, экологические и экономические показатели сорбционных установок в значительной степени зависят от эксплуатационных характеристик ионообменных материалов, прежде всего от их кинетических характеристик и обменной емкости. Отмечено, что с увеличением длительности эксплуатации стандартных гелевых анионитов она падает, при этом увеличивается количество необходимых для регенерации реагентов и воды на отмывку от продуктов десорбции. Изменение физико-химических свойств ионитов и мембран в литературе называют старением или отравлением. Представлялось полезным исследовать причины и последствия изменения физико-химических свойств ионитов.

В конце 50-х годов прошлого века в Голландии технологи ионообменных обессоливающих установок впервые обнаружили, что сильноионизированные аниониты после контакта с водой, содержащей гумусовые соединения, теряют основность и приобретают амфотерные свойства [1]. Позднее авторы выделили 4 типа загрязнений ионообменных смол, которые могут быть ответственны за этот эффект: присутствие грубодисперсных примесей (ГДП), насыщение органическими веществами, необратимые загрязнения, смешение различных ионообменных смол (катионитов и анионитов).

Долгое время априори считалось, что отравлению органическими веществами природных вод подвергаются только аниониты. Поэтому вопрос старения катионитов

возник гораздо позже того, как была сформулирована эта проблема в отношении анионообменников. Нами обнаружено, что при фильтрации по схеме: АУ → КУ-2-8 → АВ-17-8 на активном угле (АУ) задерживается ~ 40 % примесей от исходного количества, катионит поглощает 10 % и анионит - 30 %. Факт сорбции органических веществ катионитами установлен по высокой окисляемости кислого регенерата [2]. Сорбция катионитами окрашенных (гумусовых) веществ отмечена также в [3].

Для оценки состояния катионита после нескольких лет промышленной эксплуатации исследованы образцы из фильтров 1-ой ступени установки деионизации воды, содержащей 0,1 и 1,8 мг/дм³ гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), а также из фильтров 1-ой ступени и ФСД (фильтр смешанного действия, в который загружены катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8) в схеме обессоливания речной воды, содержащей в среднем 1,2 и 12,5 мг/дм³ ГК и ФК.

При длительной работе катионит становится из желтого коричневым. Установлено, что независимо от места расположения фильтра в технологической цепочке и качества сырой воды снижение его рабочей обменной емкости (до проскока катионов $C/C_0=0,03$) невелико. Однако прослеживается изменение соотношения внутри- и внешнедиффузионного этапов кинетики, которое обнаруживается при сорбции ионов Ca^{2+} (рис. 1).

Классическая выходная кривая при внешнедиффузионном механизме кинетики, когда имеет место размытие начальной ее части (кривая 1), превращается в кривую

(рис. 1, кривая 2) с явно выраженными признаками значительного влияния внутридиффузионной стадии массопереноса на скорость обменного процесса: обострение начала кривой и ее размытие при увеличении степени заполнения ионита сорбтивом.

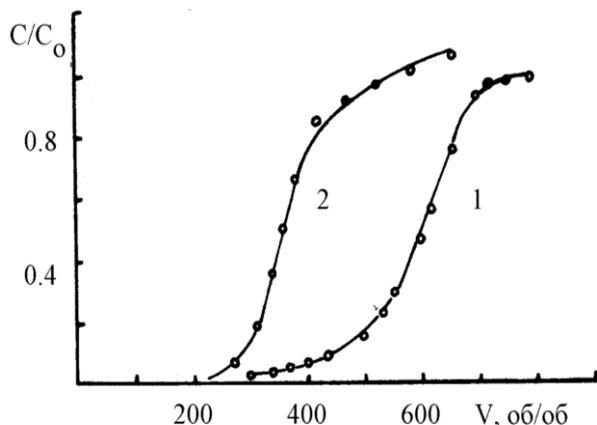


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Ca^{2+} катионитом КУ-2-8 товарным (1) и работавшим в ФСД.

V – объем фильтрата в объемах загрузки ионообменника. C/C_0 – отношение концентрации иона в фильтрате к исходной концентрации в воде

Получены ИК спектры этого образца катионита КУ-2-8 на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 (рис. 2). Имеются полосы поглощения, присущие сульфокатионитам: плоскостные валентные колебания связи C-H (3050 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ ($1600, 1500, 1450 \text{ см}^{-1}$) бензольного кольца, а также полосы, обусловленные валентными колебаниями $\text{S}=\text{O}$ в неионизированной ($1240-1160 \text{ см}^{-1}$) и ионизированной ($1045-1010 \text{ см}^{-1}$) сульфогруппе. Кроме того, в ИК спектре товарного образца имеются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ (1753 и 1708 см^{-1}) карбоксильной группы [4, 5]. Возрастает интенсивность полос $1665, 1635, 1600, 1458$, которая может расцениваться как увеличение содержания ароматических соединений в работавшем образце катионита, что можно объяснить внедрением в матрицу ионообменника гумусовых кислот. Полученные результаты дают основание полагать, что выявленные кинетические затруднения обусловлены присутствием в зерне катионита ГК и ФК, оказы-

вающих диффузионное торможение массопереносу минеральных ионов в ионите.

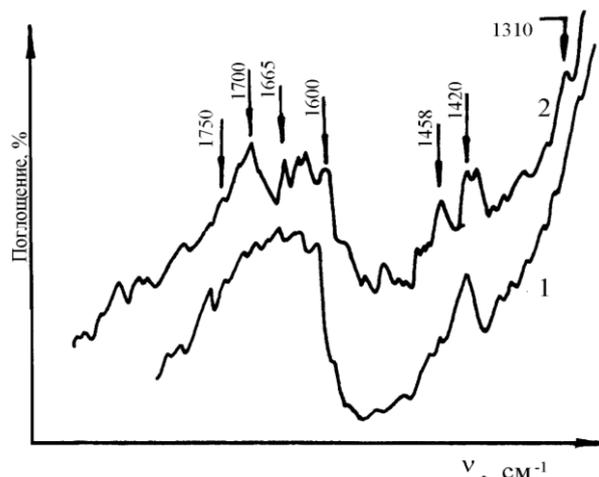


Рис. 2. ИК спектры катионита КУ-2-8 товарного (1) и работавшего в ФСД в течение двух лет (2)

Проведено исследование примесей, извлеченных из работавшего катионита. Объект - катионит КУ-2-8 после восьми лет эксплуатации в установке обессоливания артезианской воды, содержащей $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ГК и $1,0 \text{ мг/дм}^3$ ФК. Задача состояла в извлечении из работавшей смолы органических примесей и их идентификации. Катионит обрабатывали в течение 15 и 30 суток растворами $10\% \text{ NaCl}$; $2\% \text{ NaOH}$ в $10\% \text{ NaCl}$; $5\% \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $7\% \text{ HCl}$; $2\% \text{ NaOH}$ в $2\% \text{ NH}_4\text{OH}$, а также водными растворами ацетона (1:1), диметилсульфоксида (1:4), этанола (1:5), то есть выдерживали в тех жидких средах, в которых ГК и ФК хорошо растворяются. Оказалось, что к наибольшему эффекту очистки катионита приводит его обработка сощелочной смесью.

Окрашенные органические вещества, извлеченные из катионита сощелочным раствором, идентифицировали методом восходящей бумажной хроматографии в смеси бутанол-уксусная кислота - вода (4:1:5). Разгонке подвергались пробы до и после гидролиза в запаянных ампулах в среде $6 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$. Проявитель - $0,5\%$ раствор нингидрина.

ФК и ГК имеют боковые алифатические цепочки, в состав которых входят различные вещества, в том числе аминокисло-

ты. При гидролизе сложные структуры разрушаются. Их фрагменты можно выявить методом хроматографии. Установлено наличие 10 аминокислот.

Присутствием ГК и ФК объясняются трудности послерегенерационной отмывки смол. Поглощенные гумусовые кислоты вносят в катионит некоторое количество карбоксильных и аминогрупп. В процессе регенерации аминогруппы образуют соли типа $Cl \cdot H_3N \cdot R \cdot COOH$, которые при подаче воды гидролизуются, удлиняя процесс отмывки катионита (рис. 3.)

Так, необработанный сощелочным раствором образец катионита отмыть от HCl не удалось даже при затратах 200 объемов воды в объемах загрузки (об/об), в то время как для отмывки товарного образца достаточно 10 об/об. Катионит, обработанный раствором, отмыт 140 объемами воды. То есть даже частичное удаление из фазы катионита ФК и ГК сократило объем отмывочной воды на 30 %. Снижение степени загрязнения катионита гумусовыми кислотами следует также из вида их ИК спектров до и после обработки сощелочным раствором.

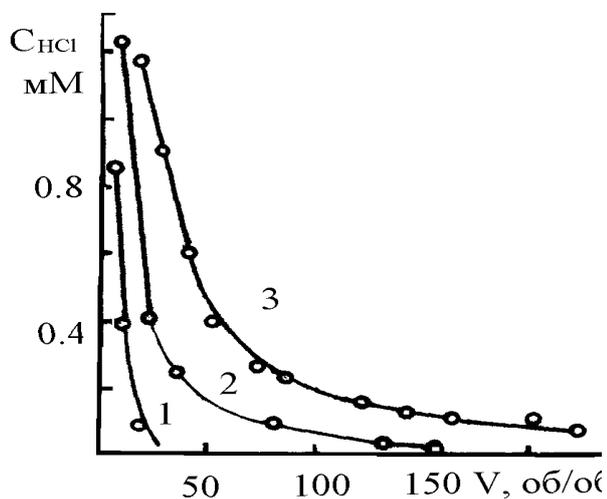


Рис. 3. Кривые отмывки от HCl образцов катионита КУ-2-8 товарного (1) и работавшего до (3) и после обработки сощелочным раствором (2)

На рис. 4 показано, что с углублением очистки катионита от гумуса снижается интенсивность ряда полос поглощения, характерных для гуминовых и фульвокислот, или они полностью исчезают.

В табл. 1 приведена величина относительной интенсивности полос поглощения (по отношению к полосе 826 см^{-1}). В результате обработки катионита КУ-2-8 сощелочным раствором извлечены фрагменты гумусовых кислот, содержащие алифатические и ароматические аминокислоты, бензольные ядра с различным количеством заместителей, альдегидные группировки. При этом снизилось количество метильно-метиленовых групп, входящих в алифатические боковые цепочки в молекулах кислот. То есть сощелочной обработкой из катионита удалены длинноцепочечные фрагменты гумусовых кислот.

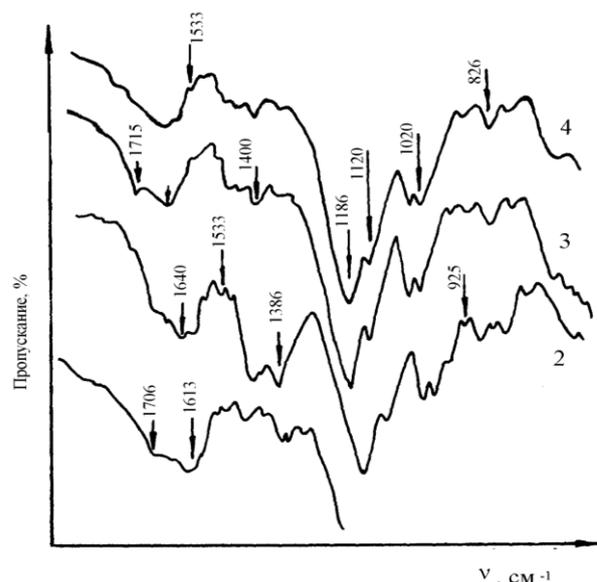


Рис. 4. ИК спектры поглощения катионита КУ-2-8 товарного (1), работавшего в фильтре (2-4) до (2) и после (3, 4) обработки в течение 15 (3) и 30 (4) суток раствором $NaCl$ в $NaOH$

В качестве факторов, вызывающих старение анионитов, называют планктон, синтетические детергенты, продукты распада катионитов; ионы железа, попадающие в анионитовый фильтр не только с H -катионированной водой, но и с регенерирующим раствором щелочи; кремниевые кислоты; действие окислителей - свободного хлора и озона; разрушение ионогенных групп бактериями; необратимую сорбцию органических веществ, вымываемых из катионообменных смол и т.д. [1, 6-7]. Однако большинство исследователей считает основной причиной старения аниони-

ТОВЫХ СМОЛ ИХ ОТРАВЛЕНИЕ ГУМУСОВЫМИ КИСЛОТАМИ.

Таблица 1

Относительная интенсивность полос поглощения в ИК спектрах работавшего катионита КУ-2-8 до и после десорбции примесей

Частоты (см ⁻¹) и параметры отнесения полос поглощения	Относительная интенсивность полос		
	Катионит до обработки	Обработка 15 суток	Обработка 30 суток
1760, ν C=O в димерах COOH	4,0	3,0	Отсут.
1690, ν C=O в ароматических кислотах	15,0	14,0	10,0
1673, ν C=O в кислотах	16,0	Отсут.	Отсут.
1560, ν_{as} C=O в COO ⁻	5,0	4,0	Отсут.
1533, то же	3,5	Отсут.	Отсут.
1470, ρ_{as} в C-H в CH ₂	15,0	8,0	5,0
1400, ν C=O в COO ⁻	18,5	7,0	5,0
1346, ν C-H	4,5	1,0	1,0
1300, ρ_s NH ₃ в солях аминокислот	1,5	Отсут.	Отсут.

В анионитовые фильтры, работающие на 1-ой и 2-ой ступенях обессоливания, поступает вода, в которой еще содержится большое количество органических веществ, снижающих эксплуатационные характеристики анионита. Но в ФСД обрабатывается фильтрат с незначительной концентрацией примесей органической природы. Тем не менее, даже в таких условиях, его физико-химические свойства изменяются.

Исследованы пробы анионита из фильтра смешанного действия. Важной задачей при обессоливании воды является удаление HSiO₃⁻ -ионов. При длительной эксплуатации высокоосновных анионитов типа АВ-17-8 эффективность обескремнивания воды снижается. И это несмотря на то, что вода, поступающая в ФСД, как правило, незначительно загрязнена примесями.

Таблица 2

Физико-химические свойства анионита АВ-17-8 из ФСД

Расход раствора NaOH на регенерацию, об/об	Время эксплуатации	Удельн. объем набухшего ионита, см ³ /г	Абсолютная набухаемость, см ³ /г	Влажность, г H ₂ O/г
100	Свежий	2,18	1,42	1,40
100	1 год	2,14	1,29	1,38
100	3 года	2,04	1,13	1,27
5	Свежий	1,95	1,17	1,12
5	1 год	1,86	0,98	1,09
5	3 года	1,76	0,86	0,95
0	Свежий	1,65	0,84	0,80
0	1 год	1,60	0,73	0,75
0	3 года	1,53	0,65	0,68

Исследованы: свежий анионит АВ-17-8 и образцы, работавшие в промышленном ФСД один и три года. Глубокая регенерация проведена раствором 1 моль/дм³ NaOH из расчета 100 об/об, частичная - 5 об/об, что соответствует расходу 200 кг/м³ набухшего анионита. Оказалось, что уже в течение первого года эксплуатации анионит АВ-17-8 утрачивает свои первоначальные кинетические характеристики (рис. 5). Причем в большей степени ухудшение кинетических свойств проявляется при сорбции кремниевой кислоты - в очень важном процессе, который завершает глубокое обессоливание воды, прошедшей предварительную подготовку и деминерализацию по первой ступени.

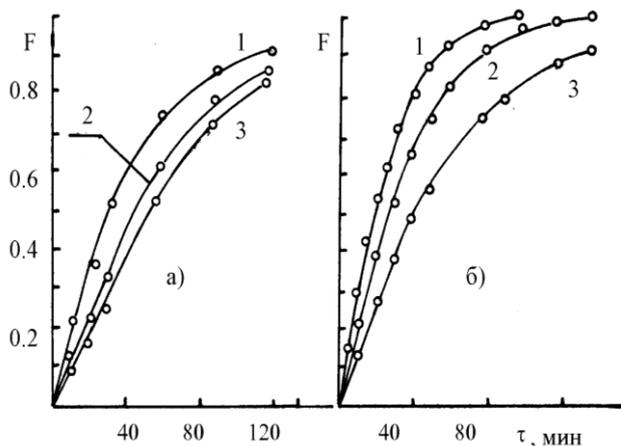


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции анионитом АВ-17-8 HSiO₃⁻ (а) и Cl⁻-ионов (б) товарным (1), после года (2) и трех (3) лет эксплуатации

Константы рассчитывали в пределах наиболее вероятных концентраций примесей по уравнению [8]:

$$\frac{1-\sigma}{\sigma} = K \frac{1-\varphi}{\varphi},$$

где K - концентрационная константа обмена; $\sigma=S/S_0$ - содержание насыщающих ионов в ионите при равновесных долях от полной обменной емкости; $\varphi=C/C_0$ - концентрация насыщающих ионов в растворе при равновесии в долях от начальной концентрации. Значения K даны в табл. 3.

Кинетические свойства анионита АВ-17-8 оценивали по времени установления равновесия в реакциях основной формы анионита с HCl и H₂SiO₃.

В первой системе момент установления равновесия определяли по электропроводности раствора, во второй - аналитическим определением содержания HSiO₃⁻ ионов в растворе.

Необходимые для расчета кинетического коэффициента концентрационные константы обмена найдены из изотерм сорбции хлорид- и силикат-ионов (рис. 6).

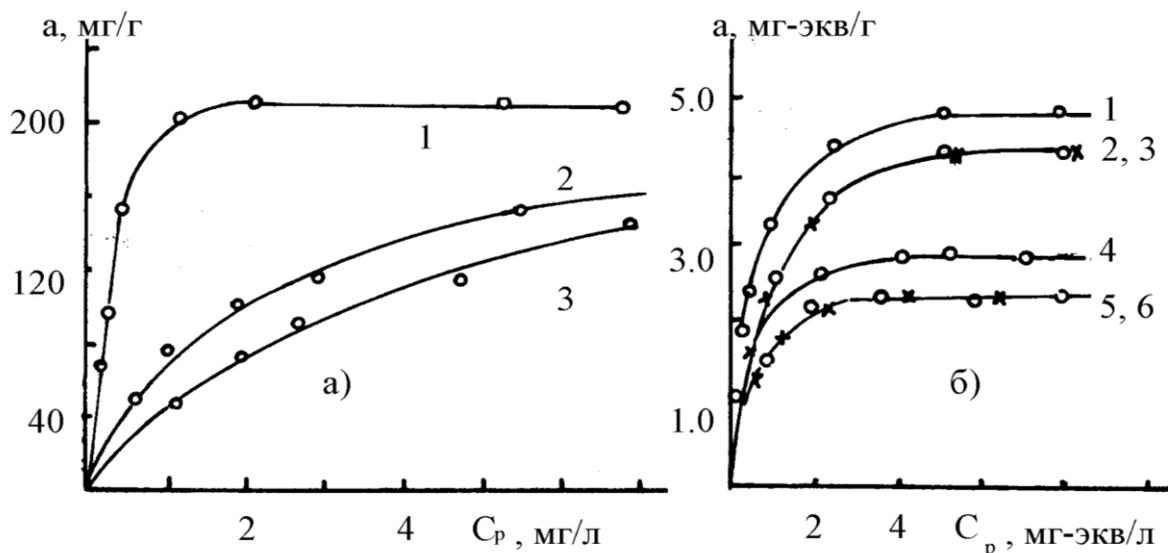


Рис. 6, а. Изотермы сорбции кремниевой кислоты анионитом АВ-17-8 в OH- форме свежим (1), после одного (2) и трех (3) лет работы.

Рис. 6, б. Изотермы десорбции Cl⁻-ионов анионитом АВ-17-8 из растворов HCl (1-3)

и NaCl (4-6) свежим (1, 4), после года (2, 5) и трех (3, 6) лет работы

Таблица 3

Концентрационные константы обмена ионов на анионите АВ-17-8

Реакция	Длительность эксплуатации образца		
	Свежий	1 год	3 года
R-OH+HCl	8,4	5,7	3,8
R-OH+NaCl	3,7	3,5	2,8
R-OH+H ₂ SiO ₃	2,6	1,5	1,2

Как видно из данных табл. 3, важная характеристика ионита - концентрационная константа обмена OH⁻ - ионов на Cl⁻ и HSiO₃⁻-ионы уменьшается при увеличении времени его эксплуатации.

Значения коэффициентов массопереноса β найдены по уравнению [8]:

$$\delta_v = \frac{u}{\beta} \cdot \frac{1+K}{1-K} \cdot \ln \frac{1-\sigma}{\sigma} \cdot (Q/h),$$

с использованием значений K_{OH, SiO_3} ионов, вычисленных из изотерм сорбции. С увеличением длительности эксплуатации товарного анионита до 1 и 3 лет установлено снижение кинетического коэффициента β от 0,65 до 0,35 и 0,31 с⁻¹ соответственно. Этим объясняется изменение формы выходной кривой сорбции HSiO₃⁻ - ионов работавшим анионитом (рис. 7, кривая 2).

Таким образом, при длительном использовании анионита АВ-17-8 для обессоливания даже малозагрязненной гумусовыми кислотами воды происходят значительные изменения его физико-химических и технологических свойств. В вышеописанных экспериментах исследовалось влияние на анионит потока воды при незначительном присутствии окрашенных органических веществ. Представлялось необходимым проведение экспериментов с заведомо большим количеством органических примесей в воде.

Проведено 15 циклов сорбции-десорбции гумата натрия анионитом АВ-17-8. Его обменная емкость по HCl, NaCl и H₂SiO₃ представлена в табл. 4, из данных которой следует, что обменная емкость по

минеральным ионам практически не изменилась. Однако емкость поглощения гуматов анионитом в следующих циклах сорбции заметно снизилась.

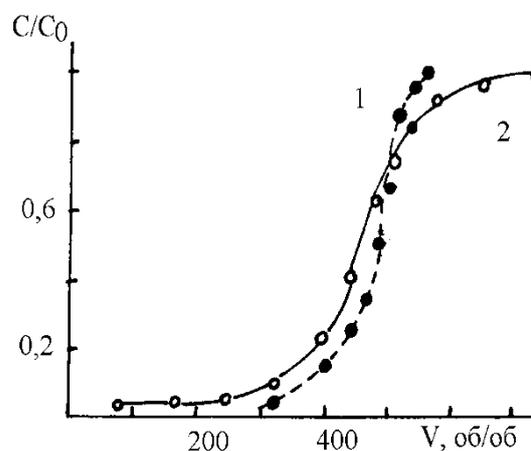


Рис. 7. Выходные кривые сорбции кремниевой кислоты анионитом АВ-17-8 товарным (1) и работавшим 3 года (2)

На наш взгляд, снижения обменной емкости анионита не произошло потому, что большие молекулы гумата натрия в силу стерических причин заняли поверхностные слои зерна анионита, что не явилось препятствием для диффузии минеральных ионов меньшего размера в ионит. Но даже при незначительном загрязнении анионита фульвокислотами ($a=11,7$ мг/см³) значительно ухудшился процесс его отмывки от щелочи (рис. 8).

Таблица 4

Обменная емкость анионита АВ-17-8 по минеральным ионам после 15 циклов сорбции-десорбции гумата натрия

Образец анионита	Емкость ($\pm 0,03$), мг-экв/см ³ анионита		
	По HCl	По NaCl	По H ₂ SiO ₃
Исходный	1,14	0,79	0,54
После 5 циклов	1,18	0,84	0,54
После 10 циклов	1,18	0,80	0,54
После 15 циклов	1,16	0,74	0,56

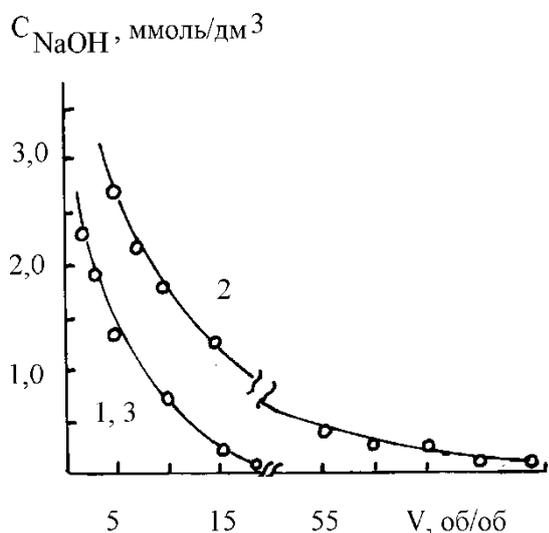


Рис. 8. Изменение концентрации NaOH в воде при отмывке анионита АВ-17-8 товарного (1), насыщенного гуминовыми (2) и фульвокислотами (3)

Расход воды увеличился в 5 раз. Такого явления не наблюдается при насыщении смолы гуминовыми кислотами. Это объясняется рядом причин: ГК имеют в 2-3 раза меньше количество функциональных групп, чем ФК; большие молекулы ГК адсорбируются в меньшей степени в связи со стерическими затруднениями. Содержание карбоксильных групп в ФК различно. Так, выделенные нами ФК из воды Невы, Усманки и озера Юлемисте, которыми “отравляли” анионит, имели емкость связывания КОН от 5,5 до 8,8 мг-экв/г. Закрепившись на матрице ионита, молекулы ФК выступают в качестве носителей функциональных групп (COOH), которые превра-

щают анионит в амфолит. При регенерации последними растворами NaOH удерживаемые анионитом ФК замещают свои Н-ионы ионами натрия. Соль сильного основания и слабой кислоты гидролизуеться:



с образованием OH-ионов. Поэтому промывная вода имеет сильнощелочную реакцию. Очевидно, отмывка заканчивается тогда, когда медленно идущий процесс гидролиза фульвата натрия завершится. Из положения и вида кривых рис. 8 следует, что в присутствии в анионите фульвокислот расход воды на отмывку возрастает с 20 до 100-120 об/об анионита.

На практике с целью улучшения эксплуатационных характеристик ионитов применяют методы, направленные на извлечение из ионита гуминовых и фульвокислот, железа, кремнекислоты и других примесей, которые, по мнению технологов, становятся причиной падения емкости ионообменников. Для восстановления первоначальных характеристик высокоосновных смол исследователи ищут пути удаления из них органических веществ. Однако полностью восстановить емкость не удается. В связи с этим представлялось интересным оценить влияние не только ГК и ФК на физико-химические свойства анионита АВ-17-8, но и факторов, неизбежных при его эксплуатации: механического и химического воздействия воды, содержащей кислород, а также регенерирующего раствора щелочи.

С этой целью исследовано влияние потока дистиллированной воды, находящейся в равновесии с кислородом воздуха, на физико-химические свойства анионита АВ-17-8.

Через колонки с анионитом (фракция зернением $0,42 \div 0,63$ мм) пропускали дистиллированную воду со скоростью потока 15 м/ч. Максимальное количество пропущенной воды составило 100000 приведенных объемов (кратных объему загрузки), что соответствует примерно его годовой эксплуатации в ФСД в промышленной установке. Через каждые 2000 объемов анионит регенерировали раствором 1 моль/дм³ NaOH (5 об/об) и отмывали дистиллированной водой (50 об/об). В одной из колонок ионит не подвергали регенерации (контрольный опыт, в котором исключено действие на анионит щелочи).

Определяли следующие физико-химические свойства анионита: гранулометрический состав зерен методом мокрого рассева; влагоемкость высушиванием навесок анионита после отделения адгезионной жидкости центрифугированием; полную обменную емкость потенциметрическим титрованием навески в ОН-форме; количество высокоосновных групп - по раствору 0,1 моль/дм³ NaCl в статических условиях. Результаты исследования образцов анионита АВ-17-8 представлены в табл. 5.

Как видно из представленных данных, степень разрушения анионита пропорциональна длительности эксплуатации и числу его регенераций. Обращает на себя внимание тот факт, что доля рабочей фракции снизилась на 14,2 % даже в холостом опыте, а в анионите, обработанном щелочным раствором 50 раз, она стала еще на 20 % меньше.

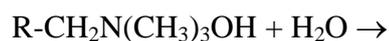
Таблица 5

Физико-химические свойства анионита АВ-17-8

Пропущено воды, об/об	Число регенераций	Доля разрушенных гранул смолы, % (d<0,4мм)	Коэффициент влагоемкости, г H ₂ O/г (±0,02)	Емкость, мг-экв/г (±0,01)	
				полная	по сильноосновным группам
0	0	0	1,47	3,89	3,15
25000	12	7,1	1,40	3,71	2,99
50000	25	12,2	1,34	3,46	2,74
100000	50	34,0	1,22	3,16	2,38
100000	0	14,2	1,19	3,12	2,34

Следовательно, ионит измельчается как за счет осмотических явлений, так и вследствие действия воды с растворенным в ней кислородом. Авторы [9] после 15 лет наблюдений установили, что физические нагрузки приводят к разрушению 2 % гранул ионита, осмотические - 20 %, а их совместное влияние - 40 %, причем если гелевые иониты за 25 тестовых циклов разрушаются на 12-13 %, то макропористые на те же 12-13 %, но уже за 50 циклов.

Влагоемкость анионита уменьшается с увеличением количества пропущенной воды, причем влияния щелочных регенераций на этот показатель не обнаружено. Из данных табл. 5 следует, что снижение ПОЕ смолы обусловлено уменьшением содержания высокоосновных групп при постоянном количестве групп низкой основности. Происходит дезаминирование анионита, возможно, по реакции [10]:





Таким образом, под действием потока находящейся в равновесии с кислородом воздуха воды, свободной от примесей, которые могут быть причиной старения, емкость анионита снизилась на 20 %.

Как следует из данного эксперимента, невозможность полного восстановления исходных характеристик работавших анионитов обусловлена не только блокированием гуминовыми и фульвокислотами функциональных групп, но и дезаминированием последних в процессе эксплуатации.

Список литературы

1. Ianssen C. Vollentsalzung und organische Substanzen // Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer. - 1959. - Bd. 60. - S. 172 - 178.
2. Wiktorowski S. Wykorzystanie przemysłowych i stalaczu jonitowego odsalania do Padama organicznych składników wody // Gosp. Wod. - 1980. - Vol. 40, № 8-9. - P. 267-270.
3. Kruithof J.C. Removal of organic contaminants from drinking water // Aqua. - 1985. - №. 2. - P. 89-99.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: ИИЛ, 1963. - 590 с.
5. Наканиси Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965. - 216 с.
6. Dickels Karl. Die Beseitigung von Huminsäure, Eisen und Öl aus Ionenaustauschern // Energie (BRD). - 1961. - Bd. 13, № 9. - S. 391.
7. Мазо А.А., Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. О требованиях к чистоте реагентов для ионообменного обессоливания воды на предприятиях электронной техники // Электронная техника. Сер. 7. Технология и организация производства, оборудование. - М.: ЦНИИ "Электроника". - 1987. - № 6. - С. 47-50.
8. Рустамов С.Б. Динамика ионообменной сорбции разновалентных ионов при стационарном режиме // Теория ионного обмена и хроматографии. - М.: Наука, 1968. - С. 129-141.
9. Marchevska W. Moszynski Jan. Wyniki badań zdolności wymiennej anionitów metodą Martinoli // Przem. Chem. - 1970. - Vol. 49, № 2. - P. 98-102.
10. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

Российский университет кооперации, Россия, Москва

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТЫХ ДИСПЕРСИЙ И ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ВВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК

Изучен механизм действия полимерных добавок на сорбционные свойства глинистого сырья, используемого для производства керамических изделий. Дана термодинамическая оценка влияния влажностного фактора на формирование структуры глинистых дисперсий.

В современных условиях большое практическое значение приобретают способы управления процессами формирования структуры изделий, в первую очередь на стадиях массоподготовки и формования. Управление этими процессами осуществляется за счет регулирования минералогического и гранулометрического составов формовочных смесей и ее влажностного состояния, введения химических добавок, применения механических, тепловых и электромагнитных воздействий. Применение химических добавок в технологии керамических изделий получило широкое применение, поскольку является наиболее простым и доступным способом регулирования свойств формовочной смеси и готовых изделий.

В связи с этим углубленное изучение формирования структуры и свойств сырья на этапах подготовки шихты и формования керамических изделий с использованием химических добавок является актуальным.

В технологии керамических материалов на стадии подготовки и формования изделий определяющим является сорбционное взаимодействие сырьевых компонентов с водой или водными растворами. В зависимости от вида изделий сырьевой состав может быть представлен следующими видами глинистых минералов: каолинит, монтмориллонит или гидрослюда.

Сорбционная активность глинистых материалов прежде всего определяется строением структурных пакетов глин, их пористостью, удельной поверхностью [1]. Так, структура каолинита может быть представлена в виде двух слоев – кислородного тетраэдрического с катионом

кремния в центре и кислородно-гидроксильно октаэдрического с катионом алюминия в центре. Оба слоя образуют пакет, в котором гидроксильные группы размещены с одной стороны. Два пакета примыкают друг к другу слоями из атомов кислорода и гидроксильных групп за счет образования водородных связей [2]. Поэтому каолин почти не набухает и обладает малой адсорбционной способностью.

В основе монтмориллонитовых глин лежит трехслойный пакет, состоящий из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических слоев и одного промежуточного алюмокислородно-гидроксильно октаэдрического слоя. Пакеты примыкают друг к другу атомами кислорода. Эта связь очень слабая и легко нарушается при внедрении в межслоевое пространство молекул воды. Поэтому монтмориллонитовые глины отличаются большой адсорбционной способностью и сильно набухают.

Гидрослюда занимает промежуточное положение между каолинитом и монтмориллонитом по сорбционной способности.

Таким образом, сорбционная способность формовочной массы для производства керамических изделий будет определяться присутствием определенного вида глин. Наиболее часто в технологии производства строительной керамики используют гидрослюды, а так же каолины, отличающиеся небольшой степенью набухания.

В производстве строительной керамики широкое распространение получили технологические линии полусухого прессования, формования из масс с влажностью 6-8 % и с использованием относительно высокого давления. Формовочные свойства данных масс определяются толщиной

водных прослоек между частицами твердой фазы.

Теплоту смачивания - $\Delta H_{см}$ глинистого сырья определяют калориметрическим методом [3]. По теплоте смачивания рассчитывается количество воды, перешедшей из свободного состояния в связанное. При этом образуется полимолекулярные слои связанной воды. Однако по мнению многих ученых образование только мономолекулярного слоя сопровождается большим выделением теплоты. В калориметрических исследованиях тепловой эффект смачивания рассчитывается по первому наибольшему скачку температур, так как в дальнейшем она изменяется незначительно.

По показателю теплоты смачивания можно оценить количество адсорбционно-связанной влаги по уравнению (1) и величину эффективной удельной поверхности, которую занимает адсорбционный слой влаги, включая трещины и капилляры, по уравнению (2).

$$A = (\Delta H_{см} \cdot \rho \cdot h / q) \cdot 100, \% \quad (1)$$

где $\Delta H_{см}$ - теплота смачивания 1 г глины, Дж/г; ρ - плотность адсорбционной воды, равная $(1,2 - 1,3) \cdot 10^6$ г/м³; q - теплота смачивания 1 м² поверхности глины, не зависит от дисперсности порошка, рав-

ная 0,116 Дж/м²; h - толщина слоя воды, в среднем $- 2,7 \cdot 10^{-10}$ м.

$$S_{уд} (эфф.ект.) = \Delta H_{см} / q, м^2/г \quad (2)$$

При адсорбции жидкостей, имеющих различную свободную поверхностную энергию (σ), из чисто термодинамических соображений можно считать, что чем выше поверхностное натяжение среды (воды), тем меньше она будет способна к адсорбции по сравнению со средой, поверхностное натяжение которой меньше.

В данной работе определяли калориметрическим методом теплоты смачивания глин, наиболее часто применяемых в качестве исходного сырья в технологии строительной керамики: каолина глуховецкого месторождения, бентонита воробьевского месторождения, каолино-монтмориллитовой глины латнинского месторождения; пресс-порошка, используемого для производства облицовочной плитки на Воронежском керамическом заводе. На основе полученных данных по теплотам смачивания были рассчитаны количество адсорбционно-связанной воды по формуле (1) и эффективная удельная поверхность исследуемых глин по формуле (2). Результаты определения сорбционных характеристик различных видов глинистого сырья представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбционные характеристики глин

Вид испытуемого материала	Теплота смачивания, Дж/г	Количество адсорбционно - связанной воды A, % по массе	Эффективная удельная поверхность, $S_{уд}, м^2/г$
Каолин - вода	5,71	2,08	49,2
Бентонит - вода	36,6	13,25	315,5
Латнинская глина	22,8	8,95	196,5
Пресс-порошок - вода	19,9	7,20	172,2

Расчет показал, что величина эффективной удельной поверхности, покрытой адсорбционным слоем влаги, для каолина имеет минимальное значение, у бентонита – максимальное, а у каолино-монтмориллитовой глины - занимает промежуточное

значение, что соответствует представлениям об их структуре.

Влияние влажностного фактора на процессы структурообразования различных дисперсных и дисперсно-зернистых систем имеет огромное значение и его особенно необходимо учитывать при формировании

структуры керамических материалов, изготавливаемых методом полусухого прессования порошкообразных масс, пластического формования глиняного теста или литьем.

Энергетическое состояние дисперсно-зернистой системы существенно зависит от степени ее "обводнения" [4, 5]. Процессы формирования пленочной (адсорбционной) воды, а так же возникновение при определенной степени "обводнения" расклинивающего пленочного и стягивающего капиллярного давлений, области их преобладающего действия рассматривались с позиций основных положений термодинамики.

Влажные формовочные массы представляют собой трехфазные системы, состоящие из твердой фазы – частиц глин, жидкой – воды и газообразной – паров воды и воздуха. Молекулы воды, ориентированные вокруг заряженной глиняной частицы, образуют пленку адсорбционно-связанной воды, которая находится в ином физическом состоянии, чем капельно-жидкая влага. На поверхности частиц образуются граничные фазы пленочной влаги, по структуре и вязкости, отличающейся от свободной воды. Толщина пленок может изменяться от 1 до 10 нм, что соответствует 4÷40 молекулярным слоям воды. Адсорбционные слои воды не способны увеличивать подвижность влажной дисперсии и создают дополнительное сопротивление при уплотнении.

Связывание воды в дисперсных системах, особенно если она находится в виде граничных слоев, существенно влияет как на ее свойства, так и на свойства системы.

При описании термодинамических свойств веществ (компонентов) [6], находящихся в фазе, используют парциальную молярную энергию Гиббса – \hat{G}_i (μ_i) компонента n_i , выраженную следующим уравнением:

$$G_i = \mu_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i(p_i), \quad (3)$$

где n_i – число молей компонента i в фазе; p_i – парциальное давление компонента i в фазе.

Условием любого равновесия является равенство химических потенциалов

компонента, находящегося в разных фазах: μ_i (пар) = μ_i (пленки).

В состоянии равновесия

$$\mu_i(\text{пар}) - \mu_i(\text{пленки}) = \Delta\mu_i = 0, \quad (4)$$

преобразуя

$$RT \ln p_i(\text{пар})/n_i(\text{пленки}) = \Delta\mu_i = \Delta G = 0, \quad (5)$$

Уравнение (5) показывает, что равновесие наступает тогда, когда молярные доли влаги в пленке и в паре станут одинаковыми, то есть влагообмен происходит до наступления состояния термодинамического равновесия в заданных условиях.

В процессе увлажнения системы n_i (пленка) > n_i (пар), тогда

$$RT \ln n_i(\text{пар})/n_i(\text{пленки}) = -\Delta\mu_i = -\Delta G, \quad (6)$$

Переход из жидкой фазы в газообразную идет самопроизвольно до наступления равновесия о чем свидетельствует уменьшение изобарно-изотермического потенциала. Силы абсорбции молекул воды в пленках уменьшают давление пара над ней (испарение молекул затрудняется). Чем меньше давление пара над пленкой, тем крепче силы, которые связывают молекулы воды с поверхностным слоем адсорбента (по донорно-акцепторному механизму за счет водородных связей).

Рассмотрим влияние влажностного фактора на самоорганизацию свободноуплотненной структуры каолино-водной дисперсии (рис. 1).

При низких значениях В/Т-отношения до 0,03÷0,04 идет монослойная адсорбция влаги, растет расклинивающее пленочное давление, плотность глиняной дисперсии уменьшается.

В порошковых капиллярных системах могут быть два рода пор: мелкие поры, пронизывающие каждую частицу и поры, образующиеся между отдельными частицами. При более высоких значениях В/Т – отношения от 0,04÷0,3 содержание влаги в системе повышается. В порах в результате слияния водных слоев, образовавшихся на стенках капилляров вследствие адсорбции молекул воды, происходит образование во-

гнутых менисков и одновременно начинается капиллярная конденсация или пленочный перенос влаги с плоской поверхности частиц дисперсной фазы в капилляры.

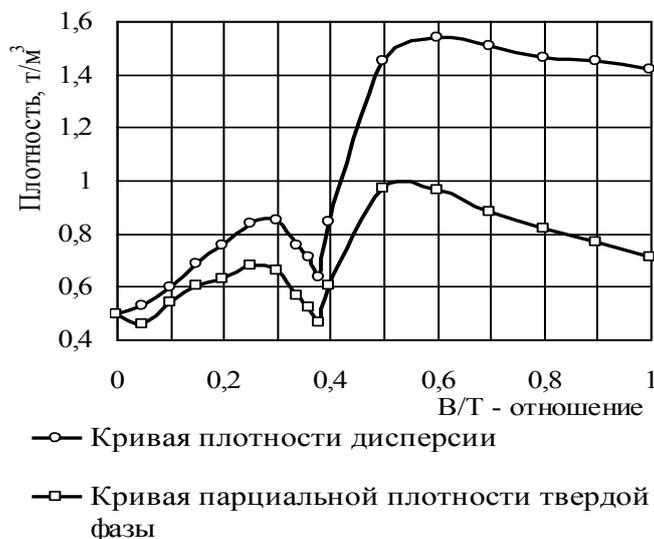


Рис. 1. Изменение плотности каолино-водной дисперсии в зависимости от содержания воды

Давление пара ($P_{\text{вогн.}}$) над вогнутой поверхностью жидкости ниже, чем над плоской ($P_{\text{плоск.}}$), следовательно при капиллярной конденсации:

$$[\mu_i(\text{вогн.}) - \mu_i(\text{плоск.})] = - \Delta \mu_i$$

$$\Delta \mu_i = RT \ln P(\text{вогн.})/P(\text{плоск.}) = - \Delta \dot{G}. \quad (8)$$

Так как $P_{\text{вогн.}} < P_{\text{плоск.}}$, то $\Delta \dot{G} < 0$, следовательно, капиллярная конденсация идет самопроизвольно до полного заполнения всех пор и выпрямления менисков.

Связь давления насыщенного пара над вогнутой поверхностью с радиусом ее кривизны выражается уравнением Томсона-Шиллера (9):

$$\ln P(\text{вогн.})/P(\text{плоск.}) = RT\rho r/2\sigma M, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение; r – радиус кривизны мениска, ρ – плотность.

Уравнение показывает, что давление пара над вогнутой поверхностью тем меньше, чем меньше радиус кривизны ме-

ниска, следовательно, сначала заполняются капилляры с меньшим радиусом, затем более крупные, при этом радиус кривизны менисков жидкости увеличивается.

Пленочный перенос влаги сопровождается возникновением стягивающего капиллярного давления, что приводит к самоуплотнению системы, плотность ее возрастает до $0,85 \text{ т/м}^3$ (рис. 1). Наличие стягивающего капиллярного давления способствует агрегации частиц глиняной дисперсии и появлению новых межчастичных капилляров. Это ведет к понижению плотности системы. При увеличении В/Т-отношения до 0,4 начинается второй этап пленочного переноса влаги и уплотнение системы до плотности $1,55 \text{ т/м}^3$. Выше значения В/Т-отношения 0,6 степень заполнения межзерновой пустотности близка к 100 %, что соответствует прекращению стяжения. При дальнейшем повышении влажности каолино-водная система становится практически двухфазной ("твердое-жидкость"), что приводит к снижению плотности дисперсии до $1,42 \text{ т/м}^3$.

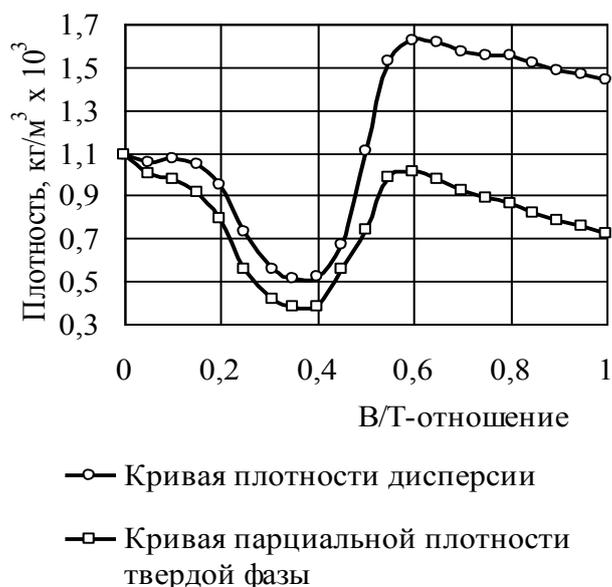


Рис. 2. Изменение плотности бентонито-водной дисперсии в зависимости от содержания воды.

Влияние влажностного фактора на самоорганизацию структуры свободноуложенной бентонито-водной дисперсии представлено на рис. 2. По типу своей структуры минерал предрасположен к сильному набуханию. При небольшом В/Т-отношении 0,08 - 0,10 происходит некоторое уплотнение дисперсии, но при дальнейшем возрастании В/Т-отношения до 0,4 идет разуплотнение системы вследствие увеличения доли пленочной влаги и появления капельно-жидкой воды, которая менее прочно связана с поверхностью частиц. Все эти факторы вызывают сильную раздвижку пакетов монтмориллонитовых глин. В результате расклинивающего давления пленок воды происходит "разлом" частиц глины, между ними появляются межзерновые поры. Начинается пленочный перенос воды, система уплотняется до В/Т-отношения 0,6. При дальнейшем увеличении В/Т-отношения идет полное насыщение влагой глиняной дисперсии, плотность ее понижается.

Таким образом, при увлажнении глин протекает ряд явлений, изменяющих физико-химические свойства как глин, так и воды. В глинистых дисперсных системах формируется определенная структура, изменяются структурно-механические свойства системы — плотность, пластичность,

упругость.

Одним из наиболее распространенных методов регулирования гидрофильности дисперсных систем является использование растворов полимерных добавок, которые оказывают существенное влияние на изменение формовочных свойств глин. Полимерные добавки уменьшают поверхностное натяжение системы, поэтому в результате величина эффективной удельной поверхности, которую занимает адсорбционный слой влаги, возрастает. Таким образом, добавки значительно увеличивают количество связанной воды, что приводит к повышению сорбционной способности глин.

Рассматривалось влияние следующих видов добавок: продуктов конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом (С-3), триэтаноламиновой соли алкилсульфата (Пеностром), метилсиликоната натрия (ГКЖ-11). Для сравнения добавок в исследованиях использовалась неионогенная добавка ПАВ — оксиэтилированный фенол (ОП-8).

Структура формовочных масс определяется исходным минералогическим составом сырьевых компонентов. Традиционно в состав шихты входят нескольких видов глин, отошающих компонентов и плавней. Глинистая составляющая этих композиций представлена в основном ми-

нералами каолинита – 50÷60 %, монтмориллонита - 5÷10 % и гидрослюды - 4÷6 %.

В связи с тем, что большая часть глинистых компонентов в шихте представлена каолиновыми глинами, то целесообразно рассмотреть изменение микроструктуры каолинита при введении гидрофилизирующих и гидрофобизирующей добавок.

На микрофотографии (рис. 3) видно, что частицы каолина соединены точечными контактами и образуют ультрамикроагрегаты. Размер ультрамикроагрегатов изменяется от долей до нескольких микрометров. Ультрамикроагрегаты объединены в микроагрегаты. Данную микроструктуру

каолина можно характеризовать как неравномерно агрегированно - коагулированную.

Образование данного вида микроструктуры с позиций коллоидной химии связано с особенностями адсорбции воды частицами каолина на своей поверхности. При ее адсорбции частицы приобретают отрицательный заряд, образуя сольватно-пленочный слой воды [7]. Соединяясь с ионами водорода воды, глинистые частицы нейтрализуют свой электрический заряд и укрупняются, образуя отдельные агрегаты. Глинистая коллоидная частица с гидратной оболочкой и адсорбированными катионами образует "сорбированный комплекс":

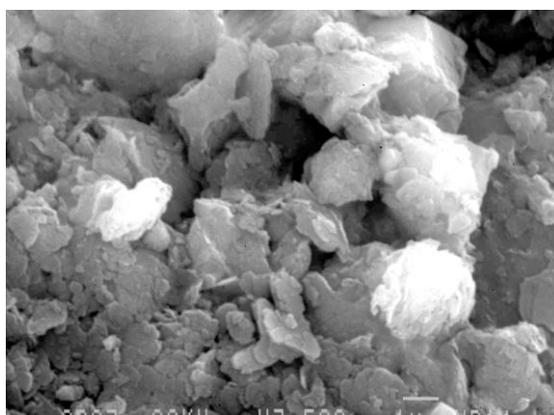
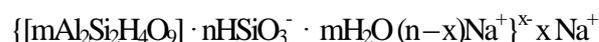


Рис. 3. Микроструктура каолина (увеличение x 7500)

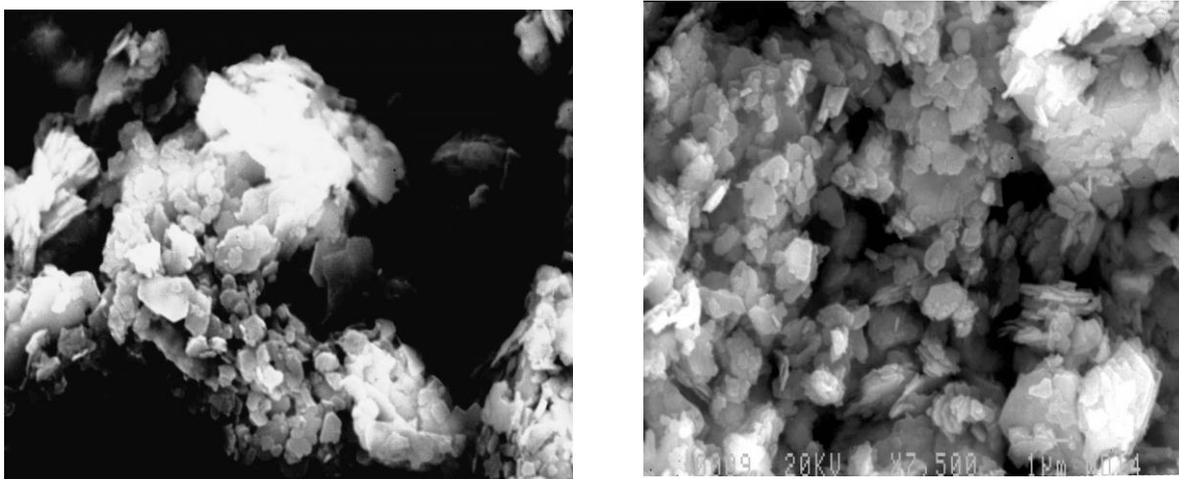
При добавлении растворов анионоактивных добавок в глинистые дисперсии (рис. 4) происходит ионный обмен между "сорбированным комплексом" глин и катионом добавок. Анионоактивные добавки обычно представляют собой соли слабых органических кислот, диссоциирующих в водной среде с образованием сложных органических анионов типа: $R - OSO_3^-$ и катиона Na^+ .

Известно, что катионы щелочных металлов обладают наименьшей коагулирующей способностью и вследствие этого замена иона H^+ ионом Na^+ в "сорбированном комплексе" вызывает значительную диссоциацию ионогенной поверхности час-

тицы. Часть ионов натрия переходит в слой противоионов, и глинистая частица восстанавливает отрицательный заряд, частицы отталкиваются друг от друга:



Введение в каолиновую дисперсию гидрофилизирующих добавок: неионогенной - ОП-8 (рис. 4, а) или ионогенных С-3, «Пеностром» (рис. 4, б) приводит к разрушению микроагрегатов и изменению площади контакта отдельных частиц каолина. В результате образуется диспергированно-коагулированная микроструктура глинистых частиц.



а) б)
Рис. 4. Фотография микроструктуры дисперсии каолина (увеличение x7500) с гидрофилизирующими добавками: а) неионогенной, б) ионогенной

При увеличении массовой доли ионогенной добавки (то есть при повышении концентрации ионов натрия) происходит коагулирование (слипание) глинистых частиц. Это объясняется тем, что увеличение концентрации ионов натрия в растворе способствует переходу натрия из диффузного слоя в структуру глинистой частицы. Электрический заряд глинистой частицы нейтрализуется, частицы слипаются, образуя агрегаты типа:



Вытесненный ион водорода связывается органическим анионом в слабодиссоциирующую органическую кислоту типа $R - OSO_3H$ и в дальнейшем не оказывает коагулирующего действия на систему.

При введении гидрофобизирующей добавки - метилсиликоната натрия в дисперсию каолина происходит перезарядка части глинистых частиц, образование агрегированно-коагулированной микроструктуры (рис. 5).

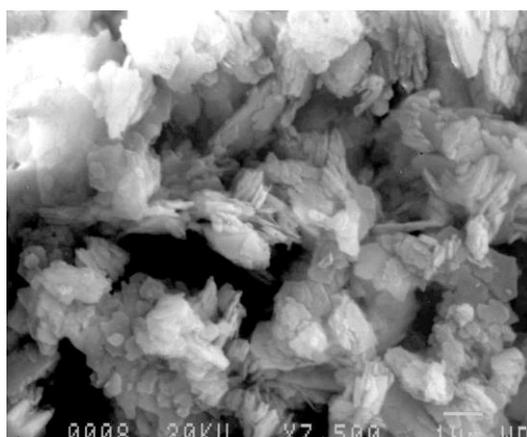


Рис. 5. Микроструктура дисперсии каолина с гидрофобизирующей добавкой метилсиликонат натрия (увеличение x 7500)

Таким образом, на процесс формирования микроструктуры сырца каолиновых глин с химическими добавками определяющее влияние оказывают вид и количе-

ство диссоциирующих в воде ионов.

Представленные теоретические положения изменения микроструктуры каолина с помощью химических добавок подтвер-

жжены на прессованных образцах сырца из многокомпонентной шихты для производства облицовочных керамических плиток. Состав шихты включает (% по массе): берлинскую глину (БР-2) – 31; латненскую глину (ЛТПК) – 22; кварцевый песок – 20; доломит – 15; бой плитки – 12 и сверх 100 % - бентонит – 2.

Как видно из микрофотографии (рис. 6), после прессования (давление 20 МПа) микроструктура образцов сырца без добавок достаточно неоднородна.

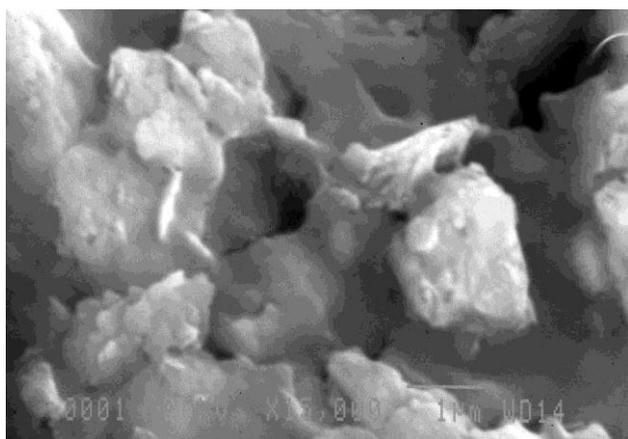


Рис. 6. Микроструктура прессованного образца из пресс-порошка без добавок (увеличение x15000)



Рис. 7. Микроструктура прессованного образца из пресс-порошка с гидрофилизующей добавкой (увеличение x15000)

То же самое наблюдается в дисперсии пресс – порошка с гидрофобизирующей добавкой (рис. 8). Образуются микроагрегаты с прочной внутренней связью, что приво-

дит к увеличению плотности дисперсной системы при прессовании и росту прочностных показателей.

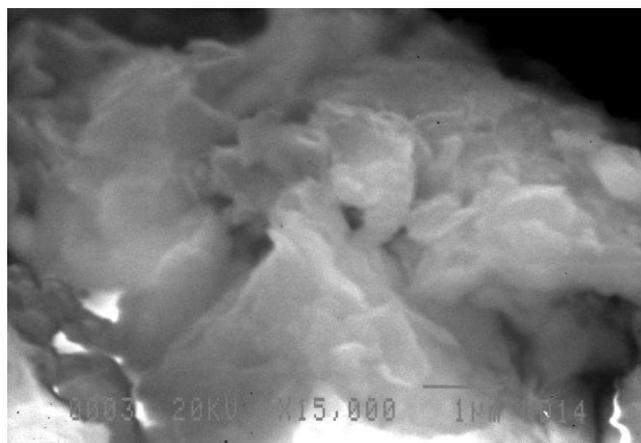


Рис. 8. Микроструктура отформованного образца из пресс-порошка с гидрофобизирующей добавкой (увеличение x15000)

Формовочные свойства глиносодержащих шихт для производства керамических изделий определяются толщиной водных прослоек между частицами твердой фазы [9]. Поэтому регулирование толщины сольватных оболочек глинистых частиц за счет использования ионогенных добавок открывает дальнейшие возможности повышения эффективности управления процессами формования структуры сырца.

В производстве строительной керамики широкое распространение получили технологические линии полусухого прессования, формования из масс с влажностью 6÷8 % и с использованием относительно высокого давления. При формировании

структурно-текстурных особенностей формовочных масс на основе глинистых минералов велика роль направленного давления. При одностороннем давлении частицы деформируются в направлении, перпендикулярном направлению наибольшего давления. Образуются текстуры с характерной закономерной ориентировкой частиц, что обуславливает анизотропию физико-механических свойств сырца.

Для пресс – порошка по теплоте смачивания было рассчитано количество адсорбционно-связанной влаги в зависимости от массовой доли добавок. Результаты расчета представлены на рис. 9.

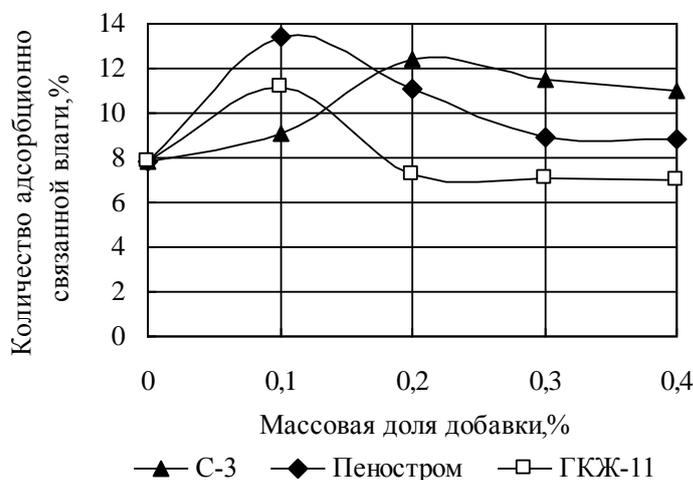


Рис. 9. Количество адсорбционно-связываемой воды в пресс-порошке при введении различных видов ионогенных добавок

Количество связанной влаги наибольшее при концентрации ионогенных добавок: Пеностром - 0,1 %, а С-3 - 0,2 %, что соответствует значениям их ККМ. При данной концентрации добавок свободная поверхностная энергия системы «пресс-порошок – вода» уменьшается для Пенострома с $72,57 \cdot 10^{-3}$ Н/м до $(29 \div 32) \cdot 10^{-3}$ Н/м, а при введении С-3 - до $(29 \div 31) \cdot 10^{-3}$ Н/м. При более высоких концентрациях добавок свободная поверхностная энергия жидкости остается без изменения. Избыточное количество молекул добавок, образующих полислои на границе раздела фаз, не изменяют поверхностную энергию. Максимальное значение эффективной удельной поверхности твердой фазы, по-

крытой адсорбционным монослоем воды, достигается при концентрации добавок, близкой их критической концентрации мицеллообразования (ККМ). С увеличением количества адсорбционной воды начинают заполняться более мелкие поры и трещины с переходом пленочной воды в капиллярную. Это сопровождается возникновением стягивающего капиллярного давления и приводит к самоуплотнению глинистой дисперсной системы и повышению ее плотности [9]. В результате формовочные свойства сырьевой массы улучшаются.

Исследования влияния добавок ПАВ на изменение прессового давления (рис. 10) выявили возможность его снижения. Снижение прессового давления при использо-

вании добавок ПАВ объясняется уменьшением поверхностного натяжения на границе фаз «твердое - жидкость» и как следствие -

понижением внутреннего трения в дисперсной системе.

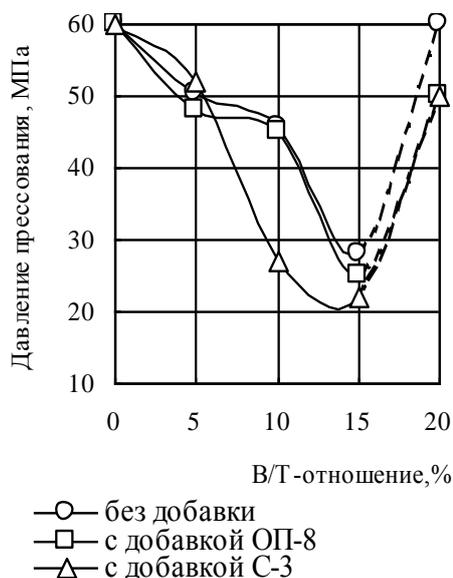


Рис. 10. Изменение давления прессования формовочной массы пресс-порошка в зависимости от В/Т-фактора и вида ПАВ (пористость 30%)

С повышением формовочной влажности количество капиллярной воды возрастает, средняя плотность сырца увеличивается. Повышение средней плотности сырца

приводит к интенсификации спекания керамических изделий и обеспечивает повышение физико-механических показателей (табл. 2).

Таблица 2
Свойства шихты и физико-механические свойства сырца и керамических образцов, отпрессованных при давлении 20 МПа и формовочной влажности 6 и 8 %

Вид добавки	Массовая доля добавки, %	Количество адсорбционно-связанной воды, %	Средняя плотность сырца, кг/м ³ *	Предел прочности при изгибе, МПа	
				сырца	после обжига T = 1000 °C
Без добавки	0	8	2051 / 2113	0,42 / 0,54	14,5 / 16,5
ОП-8	0,4	8	2085 / 2130	0,58 / 0,72	16,1 / 17,2
Пеностром	0,1	14	2128 / 2185	0,60 / 0,68	16,5 / 18,2
С-3	0,2	12,2	2079 / 2127	0,55 / 0,81	16,8 / 18,1
ГКЖ-11	0,1	11,5	2095 / 2194	0,56 / 0,57	18,2 / 18,1

Примечание: * в числителе - при формовочной влажности 6 %, в знаменателе – при 8 %.

Выводы:

1. Изучено изменение адсорбционной способности глин различного минералогического

состава от вида и массовой доли применяемых полимерных добавок. Количество адсорбционно-связанной влаги в

глиносодержащей шихте увеличивается, что способствует повышению формовочных свойств пресс-порошка в интервале влажности от 5 до 10 %.

2. Установлено, что формовочные свойства глиносодержащих шихт для производства керамических изделий определяются толщиной водных прослоек между частицами твердой фазы.

3. Дана термодинамическая оценка влияния влажностного фактора на формирование структуры керамических дисперсных масс.

4. Экспериментально подтверждено, что введение ионогенных добавок в много-

компонентную каолинсодержащую шихту позволяет повысить прочность обожженных изделий на 30 %. На основании результатов электронной микроскопии показано, что повышение прочности сырца и обожженных изделий обеспечивается в процессе формования за счет увеличения числа контактов между частицами твердой фазы.

5. Данные по увлажнению глинистого сырья, полученные в работе, могут быть использованы при формовании сырца керамических материалов, получаемых методами полусухого прессования, пластического формования или литьем.

Список литературы

1. Галабутская Е.А. Система глина-вода. Учеб. пособие. – Львов: Изд-во Львовского политехн. ин-та, 1962. – 212 с.
2. Осипов В.И., Соколов В.И., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород / Под ред. Е.М. Сергеева. - М.: Недра, 1989. – 211 с.
3. Книгина Г.И., Завадский В.Ф. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов. - М. : Стройиздат, 1987. - 145 с.
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев.: Изд-во АН УССР, 1989. – 384 с.
5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашов В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
6. Фридрихсберг Д.Н. Курс коллоидной химии. – С.-Пб.: Химия, 1995. – 399 с.
7. Осипов Ю.Б., Понаморев В.В., Соколов Б.А. Текстуальный анализ глин. – М.: Недра, 1989. - 120 с.
8. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Физическая химия кремния / Под. общ. ред. О.К. Ботвинкина. – М.: Гос. изд-во лит., 1950. – 288 с.
9. Суслов А.А., Шмитько Е.И. Оценка вклада внутренних сил дисперсной глинистой системы в процесс полусухого прессформования изделий // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы пятых акад. чтений РААСН / Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. арх. - строит. акад. - Воронеж, 1999. - С. 458-461.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 541.13

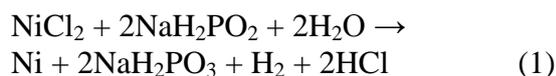
О.В. Слепцова, Б.А. Фофанов, А.Н. Шальнев, К.А. Соловьев

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

В настоящей работе рассмотрены факторы, влияющие на скорость процесса химического никелирования, а также состав и свойства образуемых никель-фосфорных покрытий. Установлено, что при температуре 90 °С достигается наиболее высокая скорость осаждения покрытия на изделиях при условии достаточной стабильности уксуснокислого электролита никелирования. Скорость осаждения покрытия и его качество зависят от природы покрываемого металла (медь, различные марки стали). Определена взаимосвязь между толщиной, пористостью и коррозионной устойчивостью покрытий на стали.

Качество машин и механизмов, их надежность и долговечность определяются в значительной степени эффективностью защитных покрытий деталей. Износостойкость деталей достигается, как известно, путем нанесения на их поверхность слоя металла, защищающего от коррозии и обладающего целым рядом других ценных свойств.

Широко распространенным способом нанесения металлов является электрохимический (гальванический) способ, который наряду с бесспорными достоинствами имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение (неодинаковая толщина покрытия, его высокая пористость, невозможность покрытия узких и глубоких отверстий и т.д.). Весьма перспективным является химический способ нанесения металлопокрытий без наложения электрического тока [1-6], который обеспечивает получение плотных слоев металла независимо от профиля детали. В основе способа лежит реакция восстановления иона никеля до металла с помощью восстановителя. В электролите химического никелирования, содержащем в качестве восстановителя гипофосфит натрия, лежит окислительно-восстановительная реакция



В результате реакции происходит восстановление ионов Ni^{+2} до металлического никеля и ионов H^+ до газообразного водо-

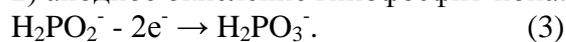
© Слепцова О.В., Фофанов Б.А., Шальнев А.Н., Соловьев К.А., 2007

рода, а также окисление гипофосфит-иона H_2PO_2^- до фосфит-иона H_2PO_3^- (степень окисления фосфора возрастает от $\div+1$ до $\div+3$). Таким образом в системе протекают параллельные электрохимические реакции:

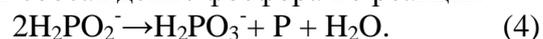
1) катодное восстановление ионов никеля и водорода:



2) анодное окисление гипофосфит-иона:



По мнению исследователей [1-4] лимитирующей стадией является анодное окисление гипофосфит-иона. Также отмечается, что совместно с осаждением никеля происходит соосаждение фосфора по реакции



Поэтому в результате химического осаждения получают аморфный наноструктурированный сплав Ni-P с содержанием фосфора $\approx 7\div 10\%$. Наличие фосфора придает покрытию большую по сравнению с чистым никелем коррозионную стойкость и меньшую пористость.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании скорости процесса химического никелирования, толщины и коррозионной устойчивости никель-фосфорных покрытий в зависимости от природы покрываемого металла.

Процесс химического осаждения никеля на изделия из стали и меди осуществляли из кислого электролита (pH=5,5), содержащего гипофосфит натрия NaNH_2PO_2 в качестве восстановителя, аминокислота глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в качестве комплексообразователя и ацетат натрия CH_3COONa

в качестве буферизирующей добавки. Состав электролита:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	20 г/л,
NaH_2PO_2	-	25 г/л,
$\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	-	15 г/л,
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	10 г/л.

Реактивы имели исходную квалификацию «х.ч.» и «ч.д.а.». Уровень pH регулировали добавлением 10 %-ного раствора NaOH. Величина pH контролировалась с помощью иономера ЭВ-74 с точностью определения $\pm 0,05$. Покрываемые образцы предварительно очищали от механических загрязнений, обезжиривали и травили. Сталь травили в смеси соляной кислоты и воды в соотношении 2:1 в течении 1-2 мин. Медь травили в течении нескольких секунд в смеси азотной и серной кислот (в соотношении 1:1) с добавлением соляной кислоты в количестве 5 мл на 1 л раствора.

Для проведения опытов применяли термостойкие стаканы вместимостью 150 мл, в которые наливали электролит объёмом 125 мл. Температура в процессе осаждения поддерживалась с точностью ± 2 °С с помощью термостата «ИТИ». Температуру устанавливали в интервале от 60 до 95 °С. Подготовленные образцы помещали в горячий электролит на капроновых нитях. Для инициирования процесса на медных образцах их приводили в контакт со стальной проволокой. Время никелирования 10-60 минут. Промытые в воде и высушенные образцы взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0005$ г.

Толщину покрытия h (мкм) и скорость его осаждения V (мкм/ч) оценивали по увеличению массы образца согласно формулам:

$$h = \frac{m_2 - m_1}{78,5 \cdot 10^{-3} \cdot s}, \quad (5)$$

$$V = \frac{h}{\tau}, \quad (6)$$

где m_2 – масса образца после опыта, г; m_1 – масса образца до опыта, г; τ – время никелирования, ч; s – площадь покрываемой поверхности, дм^2 ; $78,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^2 \cdot \text{ч} = 1 \text{ мкм/ч}$.

Пористость покрытия на стали определяли путём выявления в нем пор с помощью реактивов, взаимодействующих с покрываемым металлом с образованием окрашенных соединений. Исследование проводили методом погружения [6], для чего использовали раствор следующего состава:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	0,25 г
Спирт этиловый	-	25 мл
Желатин пищевой	-	3 г
H_2SO_4 0,5 н	-	1,25 мл
H_2O (дистиллированная)	-	98,8 мл

Температура раствора $25 \div 35$ °С, время погружения 5 минут. После истечения 5 мин образцы извлекали из раствора и осушали в подвешенном состоянии. Затем подсчитывали количество пор, соответствующее числу синих точек на каждом образце, и рассчитывали среднее число пор N_{cp} :

$$N_{\text{cp}} = \frac{N_{\text{общ}}}{s}, \quad (7)$$

где $N_{\text{общ}}$ – число пор на контролируемой поверхности, s – площадь поверхности, см^2 .

Коррозионные испытания проводили в условиях ускоренной коррозии при полном погружении образцов в 3 % раствор хлорида натрия NaCl. Испытания проводились гравиметрическим методом [7]. Образцы, на которых определяли пористость покрытия, очищали от желатиновой плёнки, опуская в дистиллированную воду, нагретую до температуры 40 – 50 °С. Затем их сушили и взвешивали на аналитических весах. Опыты проводили в закрытых стаканах во избежание атмосферного влияния и поддержания постоянной концентрации раствора NaCl. Объём раствора в каждом стакане -100 мл. Образцы подвешивали на середину слоя раствора. Через определённые промежутки времени (раз в сутки) образцы вынимали из раствора, промывали в дистиллированной воде, затем очищали от продуктов коррозии, сушили фильтровальной бумагой и взвешивали. Скорость

коррозии K ($\text{г/дм}^2\cdot\text{сут}$) определяли по формуле:

$$K = \frac{m_0 - m}{s \cdot \tau}, \quad (8)$$

где m_0 – первоначальная масса образца, г; m – масса образца после удаления продуктов коррозии, г; s – площадь покрываемой поверхности, дм^2 ; τ – время, сут.

Для оценки влияния температуры на скорость процесса химического никелирования покрытия осаждали на предварительно подготовленные образцы из стали марки Ст3. Данные исследований по толщине покрытия и скорости осаждения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость осаждения V и толщина h никель-фосфорных покрытий на стали Ст3 при различных температурах t

Температура, t , °С	Масса осажденного покрытия $m_2 - m_1$, г	Толщина покрытия h , мкм	Скорость осаждения V , мкм/ч
60	0,0109	1,13	2,26
70	0,0267	2,76	5,52
80	0,0324	3,35	6,69
90	0,0641	6,60	11,64

Видно, что с повышением температуры почти прямо пропорционально увеличивается как толщина покрытия, так и скорость его осаждения. Ожидаемой экспоненциальной зависимости скорости осаждения от температуры, имеющей место для большинства химических реакций [5], получить не удалось. Связано это, вероятно, с высокой чувствительностью стабильности электролита, скоростей побочных реакций к изменению температуры. Действительно, при повышении температуры выше 90 °С уже визуально наблюдается осаждение никеля не только на поверхности образцов, но и в объеме электролита и на стенках стаканов, в которых осуществляется процесс. Это приводит не только к уменьшению скорости целевого процесса, но и делает электролит непригодным для работы. Наиболее оптимальной из исследо-

ванного интервала является температура 90 °С. При данной температуре скорость осаждения покрытия наиболее высока при достаточной стабильности электролита. Все дальнейшие исследования проводились при данной температуре.

Для выяснения влияния природы металла на скорость химического никелирования и толщину осаждаемого покрытия процесс производили на образцах стали марки Ст3, Ст10 и меди. Использовались образцы одинаковой площади. Никелирование осуществляли из свежеприготовленного электролита в течении 30 мин при температуре 90 °С. Эксперимент показал, что природа покрываемого металла существенно влияет на характер течения процесса. Вероятно это связано с тем, что процесс химического никелирования по своему механизму является электрохимическим (хотя и осуществляется без протекания электрического тока в системе) и определяется величиной электродного потенциала покрываемого металла. Так, на стали ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$ В) процесс осаждения начинается сразу при опускании образца в нагретый электролит. У меди стандартный электродный потенциал имеет гораздо более положительную величину ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$ В), поэтому процесс необходимо было инициировать, касаясь медной поверхности стальным стержнем.

Если сравнить скорость осаждения покрытия (табл. 2), то на меди она несколько выше, чем на стали Ст3 и Ст10.

Таблица 2

Зависимость толщины покрытия h и скорости осаждения V от природы металла

Природа металла	Толщина покрытия h , мкм	Скорость осаждения V , мкм/ч
Сталь Ст10	8,01	13,65
Сталь Ст3	5,72	11,40
Медь	8,70	17,40

Кроме того, существенно отличается качество осаждаемого никель - фосфорного покрытия на меди и стали. На меди покрытие более равномерное и блестящее. Причина заключается в том, что медные образ-

цы подвергаются более качественному травлению в смеси серной и азотной кислот; сталь в таких условиях пассивируется, покрываясь оксидной пленкой, поэтому её травят в разбавленной соляной кислоте. При сравнении поведения сталей Ст3 и Ст10 наблюдается также некоторое различие в скорости осаждения и толщине получаемого покрытия. Судя по данным табл. 2, на стали Ст10 осаждение покрытия происходит с более высокой скоростью, что позволяет при одинаковом времени получать покрытия с большей толщиной. Очевидно, связан этот факт с различным содержанием углерода в этих сталях. Ст10 содержит 0,1 % углерода, а Ст3 – 2,3 %.

Процесс химического никелирования обычно используется для нанесения на металлическое изделие покрытий с целью защиты их от коррозии. Тем не менее при нарушении покрытия или наличии пор в присутствии агрессивной окружающей среды возможно протекание электрохимической коррозии, сопровождающейся образованием микрокоррозионных гальванических элементов.

Если покрываемый металл – сталь, то никелевое покрытие будет катодным ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В), то есть будет выполнять роль катода в коррозионных микрогальванических элементах. В таком случае при нарушении целостности покрытия должен разрушаться покрываемый металл (Fe).

Если покрываемый металл – медь, то никелевое покрытие будет анодным, т.е. будет выполнять роль анода в коррозионном гальваническом элементе ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В, $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ В).

В случае анодного покрытия при нарушении его целостности или при наличии пор в покрытии должно разрушаться само покрытие (Ni). Такие покрытия используются как функциональные.

Рассмотрим, как поведут себя полученные образцы с различной толщиной никелевого покрытия на стали Ст3 в водном растворе NaCl, т.е. в присутствии активатора коррозии хлорид-иона (Cl⁻). Толщину покрытия варьировали, изменяя время никелирования. Как следует из рис. 1, толщи-

на покрытия закономерно увеличивается по мере увеличения времени нахождения образцов в электролите никелирования.

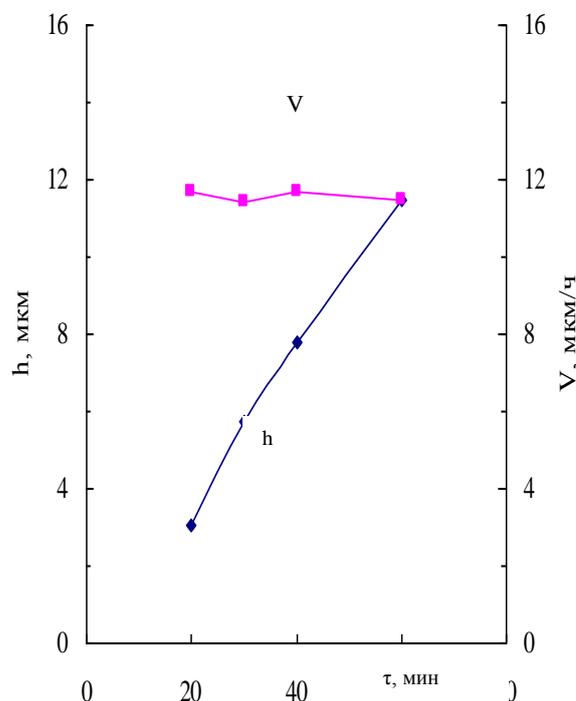


Рис. 1. Толщина покрытия h (1) и скорость его осаждения V (2) на стали Ст3 в зависимости от времени никелирования τ

Скорость осаждения при этом несколько снижается вследствие истощения расходуемых компонентов раствора и развития нецелевых процессов, например осаждения сплава никель-фосфор в объеме электролита.

Коррозионные испытания (рис. 2) показали, что число пор в никель-фосфорных покрытиях на стали Ст3, определенных методом погружения, существенно уменьшается по мере увеличения толщины покрытия.

При достижении толщины покрытия ≈ 8 мкм число пор практически не меняется. В результате скорость коррозии при дальнейшем увеличении толщины покрытия существенно не изменяется. Таким образом, для получения коррозионно-устойчивых покрытий их толщина должна быть как минимум 8 мкм. При этом в результате снижения пористости покрытия скорость коррозии стали достигает своего минимального значения.

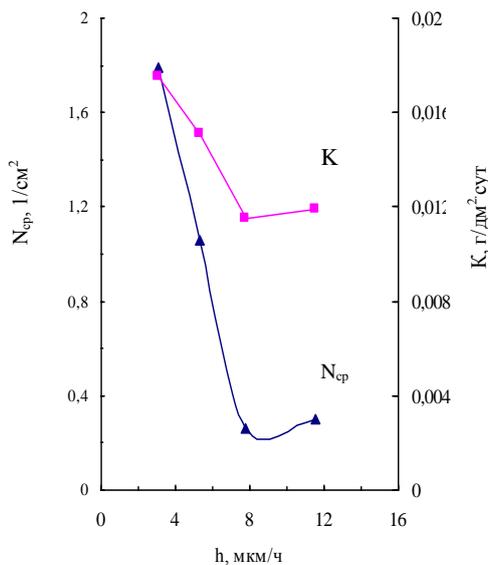


Рис. 2. Количество пор N_{cp} (1) в никель-фосфорном покрытии на стали Ст3 и скорости коррозии K (2) образцов в зависимости от толщины покрытия h

Из рис. 1 можно определить время никелирования, необходимое для получения

таких покрытий. При проведении процесса в уксуснокислом электролите при скорости никелирования 10-12 мкм/ч необходимо осуществлять осаждение покрытия в течении 40 мин.

Проведенные исследования показали, что для процесса химического никелирования не наблюдается экспоненциальной зависимости скорости процесса от температуры вследствие нецелевого процесса осаждения сплава никель-фосфор в объеме электролита, приводящего к снижению его стабильности. Внешний вид и качество получаемых покрытий зависят от природы покрываемого металла и способа предварительной подготовки покрываемой поверхности. Обнаруженная взаимосвязь между скоростью коррозии стали с никель-фосфорным покрытием и его толщиной и пористостью позволяет проводить количественную оценку коррозионной устойчивости покрытия по его пористости.

Список литературы

1. Лататуев В.И., Ганай Г.Н., Денисов А.Д. Металлические покрытия химическим способом. – Барнаул: Алт. кн. изд-во, 1986. – 208 с.
2. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико – химические основы процесса химического никелирования. – М.: Изд-во Ан СССР, 1960. – 65 с.
3. Грилихес С. Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
4. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. – Минск: Изд-во Минского гос. ун-та, 1987. – 270 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.
6. Бахчисарайцьян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. – Л: Химия, 1990. – 304 с.
7. Мельников П.С. Справочник по гальваностегиям в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1991. – 384 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВОЗДУШНОЙ ПОРИСТОСТИ ПЕНОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИИ

Рассмотрены процессы воздухововлечения и формирования пор при перемешивании мешалками турбинного типа в условиях движения дисперсно-зернистой среды в атмосфере воздуха, факторы, влияющие на процессы воздухововлечения, формирования газовой фазы, ее стабильности, а также реологические и энергетические характеристики этих процессов.

Роль газовой фазы в процессах формирования структуры материалов, ее влияние на физико-механические свойства бетонов общеизвестна. Целенаправленное управление пористостью бетонов путем регулирования количества вовлекаемого воздуха, позволяющее придать бетонам и конструкциям из них определенные свойства, представляется важной технологической задачей и является предметом наших исследований. Как правило, введение в смесь газовой пористости повышает дисперсность систем, т. е. газонаполненные бетонные смеси, в которых дисперсной фазой представлены не только частицы цемента и песка, но и воздушные пузырьки, обладают всеми признаками многофазных микрогетерогенных систем. Раннее формирование структуры таких систем обусловлено в основном межфазным и межчастичным взаимодействием, определяемым, главным образом, капиллярно-пленочными явлениями, дисперсностью и физико-механическими свойствами поверхностей раздела фаз. До настоящего времени нет универсального критерия воздухововлекающей способности ПАВ. Поэтому для оценки воздухововлекающей способности ПАВ использовались самые разнообразные как физико-химические, так и практические критерии: изменение поверхностного натяжения - $\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma$; косинус краевого угла - $\Delta\cos\theta$; критическая концентрация мицеллообразования - ККМ; критерий диспергирующего действия ПАВ

$W = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C}$. В исследованиях были применены наиболее распространенные и достаточно эффективные анионные ПАВ, такие как натрий алкилсульфат (АОС, АОС 14-12), триэтаноламиновые соли алкилсульфатов (ТЭАС, Морпен, «Пионер», «Стройбат») и неионогенные ПАВ (оксипропилированный фенол ОП-11) и др. Использование в исследованиях разноплановых по диссоциации ПАВ позволило полнее раскрыть механизм воздухововлечения. Установлено, что с ростом показателей критерия диспергации $\Delta\sigma/C_p$, характеризующего способность ПАВ увеличивать межфазные границы, показателя S_∞ , отвечающего за их устойчивость, показателя толщины пленок δ , определяющего их упругость, пенообразующую способность ПАВ и стойкость пен повышаются. Исследования влияния основных технологических факторов подтвердили определяющую роль температуры и рН водной среды. Так, повышение температуры способствует росту пенообразования (рис. 1), а повышение рН через введение в раствор гидрата окиси кальция снижает его (рис. 2), сохраняя показатель устойчивости пены. Гидроксид кальция играет роль некоторого стабилизатора, который «нивелирует» воздействие температуры на пенообразование, что связано, вероятно, с образованием труднорастворимых комплексов - $(SO_3)_2Ca$ «бронирующих» пленки. Такой характер упрочнения пленок сходен с их упрочнением тонкодисперсными материалами, отмечаемым неоднократно. Свойства водных растворов ПАВ изменяются при

введении в них тонкодисперсной твердой фазы. Это влияние обусловлено в первую очередь их растворимостью в воде, хемосорбционными и адсорбционными взаимодействиями. Если влияние кварцевого песка и золы почти не отмечается, то влияние цемента существенно. Так, пенообразование при введении в раствор цемента снижается в 1,5 и более раз. Есть основания полагать, что именно переход ионов Ca^{2+} в «первый период» контакта цемента с водой и последующее их взаимодействие с анионной добавкой ТЭАС через образование труднорастворимого $-(SO_3)_2Ca$ снижает пенообразование. Говоря о «первом периоде» контакта с водой имеем в виду период, характеризующийся интенсивным тепловыделением с последующим наступлением индукционного периода, изученным в работах Ш.М. Рахимбаева. Добавка цемента оказывает влияние на важные характеристики водных растворов анионных ПАВ (ТЭАС, «Пионер»), как например снижение энергии адсорбции и пленочного давления.

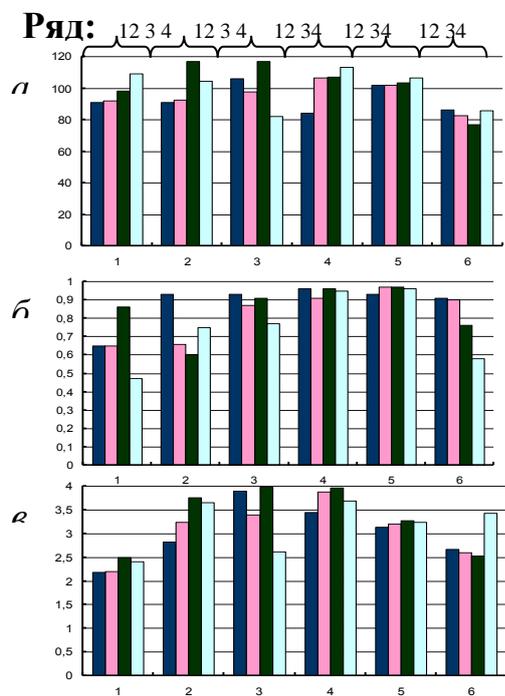


Рис. 1. Зависимость пенообразующей способности ПАВ (а), устойчивости (б) и кратности пены (в) от температуры в системах «ПАВ+вода»:

ПАВ: 1 – ТЭАС; 2 – Пионер 128;
3 – Пионер 118М2; 4 – Пионер 118М3;
5 – Стройбат У; 6 – Стройбат М;
температура (ряд):

Отмечено влияние мицеллообразования на процессы адсорбции. Присутствие в растворах коллоидных частиц с заряженным поверхностным слоем оказывает влияние на кинетику твердения и прочностные характеристики бетонов. Можно предположить, что возникающий электростатический заряд влияет на электрические поля частиц цемента, которые, как известно, возникают при его взаимодействии с водой. Установлено, что введение воздухововлекающих ПАВ в количествах, обеспечивающих превышение ККМ, может приводить к снижению прочности поризованного бетона до 50 % [1]. Следует отметить, что механизм влияния воздухововлекающих ПАВ на процессы гидратации существенно отличается от известного механизма торможения реакций гидратации, протекающего в системах с добавками пластифицирующих ПАВ и характеризующегося экранирующим действием добавок.

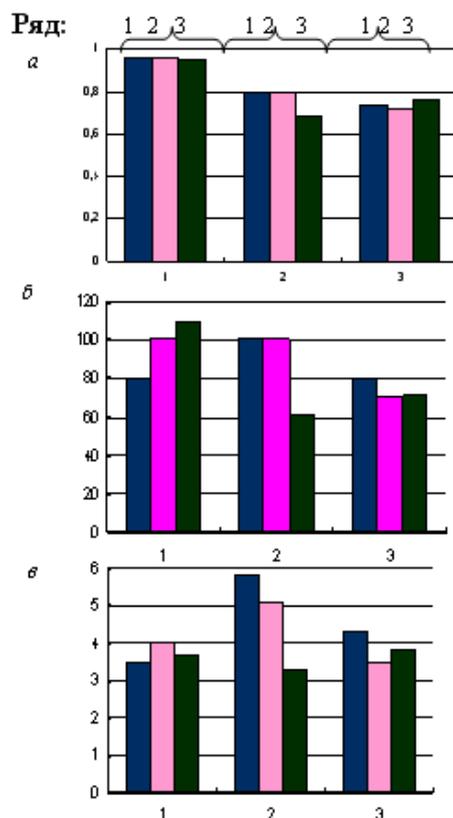


Рис. 2. Зависимость пенообразующей способности (а), устойчивости (б) и кратности пены добавки «Пионер» в системах «ПАВ+вода» от температуры и рН: температура: 1 – 15 °С; 2 – 36 °С; 3 – 50 °С; рН (ряд): 1 = 7; 2 = 10; 3 = 13

Формирование пористости газонаполненных систем во многом определяется физико-химическими процессами, обусловленными адсорбционными явлениями на границах раздела жидкой и газообразной фаз. Вместе с тем представляют практическую значимость данные о влиянии воздухововлекающих ПАВ на процесс адсорбции на межфазных границах твердого тела и жидкости. Совместный анализ закономерностей изменения изотерм поверхностного натяжения и краевого угла смачивания для исследуемых систем при изменении концентрации добавки ПАВ показал, что в системах «кварцевый песок+вода» и «цемент+вода» наблюдается первичность адсорбции воды на поверхности твердой фазы [2], что согласуется с известным правилом «уравнения полярностей» Ребиндера. Вместе с тем, находящиеся в растворе молекулы ПАВ оказывают влияние на энергию взаимодействия между молекулами воды и твердого тела, что приводит к росту поверхностного натяжения $-\sigma_{Т-Ж}$. Максимальных значений $\sigma_{Т-Ж}$ достигает при ККМ.

Основными силами, определяющими формирование газовой фазы (замкнутых пузырьков) при диспергации (поризации), являются силы связи воды в дисперсно-зернистых системах и силы поверхностного натяжения.

Силы связи в этом случае определяются в первую очередь силами капиллярно-пленочного взаимодействия. Для случая свободноуложенных систем нами уже рассмотрена зависимость, отражающая связь между силами пленочного расклинивающего и капиллярного стягивающего взаимодействий и показывающая интервалы их сосуществования для различных значений влажности и дисперсности твердой фазы. Совместное рассмотрение зависимости плотности свободноуложенной системы и плотности поризуемых систем (рис. 3) позволило предположить следующий механизм формирования газовой пористости [3]. Процесс воздухововлечения начинается практически с периода преобладания капиллярных сил. В этой области силы поверхностного натяжения становятся сравнимы с силами связи воды в систе-

ме и достаточными для образования пузырьков газовой фазы. По мере увеличения обводнения системы действие сил связи воды в системе уменьшается, что и приводит к дальнейшему росту воздухововлечения. Может вызвать некоторые сомнения правомерность сравнения свойств поризованных систем, проявляющихся в условиях динамических воздействий (воздухововлечение осуществляется при перемешивании) и свойств свободноуложенных систем, определяемых в статическом пределе. Однако результаты исследований зависимостей пустотности свободноуложенных систем и этих же систем при вибрационном воздействии от В/Т – отношения подтверждают правомерность наших сравнений. Так, области доминирования пленочного расклинивания и капиллярного стяжения у свободноуложенных и вибрируемых систем практически совпадают (рис. 4).

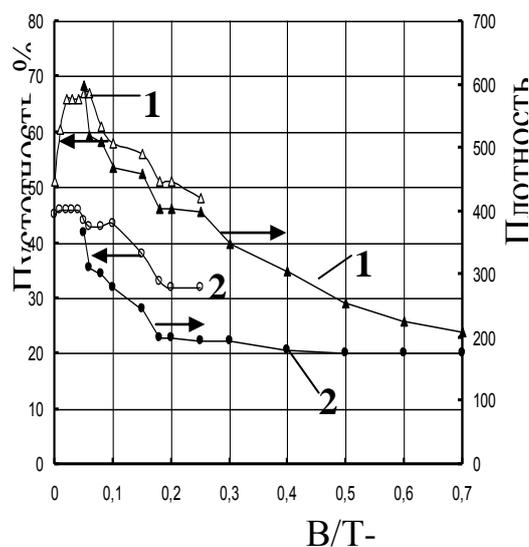


Рис. 3. Зависимость плотности поризованных и пустотности непоризованных систем от В/Т-отношения и дисперсности твердой фазы: системы «кварцевый песок+вода+«Пионер»:
 1 – удельная поверхность песка 350 м²/кг;
 2 – то же, 7 м²/кг;
 системы «кварцевый песок+вода»:
 1* - удельная поверхность песка 350 м²/кг;
 2* - то же, 7 м²/кг

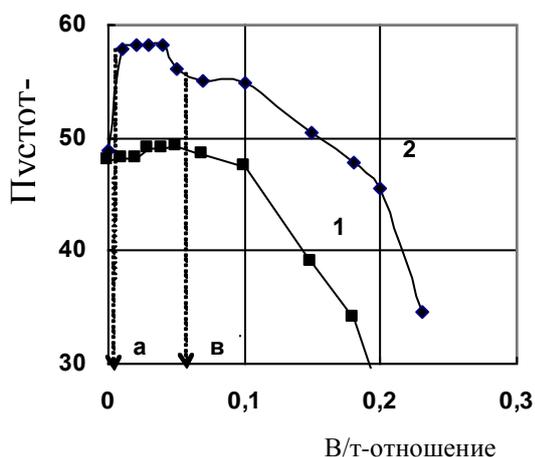


Рис. 4. Зависимость пустотности системы «песок+вода» от В/Т-отношения:

- 1 – вибрированная система;
- 2 – невибрированная система

В наших исследованиях рассматривались процессы воздухововлечения и формирования пор при перемешивании мешалками турбинного типа в условиях движения дисперсно-зернистой среды в атмосфере воздуха. Расчет мешалок принципиально не отличается от общепринятой методики расчета мешалок турбинного типа. Вместе с тем существуют особенности, которые были выявлены в процессе исследований. Так, воздухововлечение при перемешивании обводненных дисперсно-зернистых систем вследствие массопереноса газовой фазы может осуществляться в общем случае за счет молекулярной и турбулентной диффузий. Диффузия же воздуха в обводненную дисперсно-зернистую среду, вероятно, очень незначительна из-за малой растворимости воздуха в воде, а также поверхностной пленки, образующейся при адсорбции ПАВ на границе раздела «газ-жидкость». Поэтому воздухововлечение осуществляется в основном за счет межфазной турбулентности и адсорбции газа на постоянно обновляющейся поверхности. Предполагая, что средняя скорость обновления поверхности постоянна на всех участках и вероятность смены того или иного участка поверхности в заданный момент времени не зависит от его возраста оценка массопереноса газовой фазы при перемешивании обводненной дисперсно-зернистой системы, в первом

приближении, была получена с помощью уравнения для скорости физической адсорбции

$$q = \sqrt{D_{\text{э}}} \cdot s(C_A - C_{A_{\infty}}) \quad (1)$$

где s - частота смены элементов поверхности, постоянная по всей поверхности раздела; $D_{\text{э}}$ - коэффициент диффузии; C_A - концентрация газовой фазы.

Устойчивость вовлеченной газовой фазы в дисперсно-зернистой системе обеспечивается многочисленными факторами. В общем случае к ним относятся способность ПАВ к максимальному снижению поверхностного натяжения, увеличение вязкости систем, наличие тонкодисперсных твердых веществ, «бронирующих» поверхность пленок, химических стабилизаторов и т.д.

К особенностям процесса получения газонаполненных дисперсно-зернистых сред следует отнести тот факт, что при воздухововлечении наблюдается увеличение потребляемой мощности по сравнению со средами без воздухововлечения. Представление об этом дает теоретическая зависимость работы внутренних сил дисперсных систем полученная при условиях несжимаемости несущей фазы.

$$A = \tau_{\mu}^{kl} e^{kl} + A_r + A_v + A_o, \quad (2)$$

где $\tau_{\mu}^{kl} e^{kl}$ - работа вязких сил в относительном движении твердой фазы, A_r - работа вязких сил при радиальном деформировании газовой фазы, A_v - работа вязких сил в относительном поступательном движении газовой фазы, A_o - работа на образование пузырьков газовой фазы. Экспериментально полученные совместные зависимости средней плотности газонаполненного бетона и мощности, потребляемой при его поризации, от времени процесса и скорости вращения ротора смесителя показали следующее: рост скорости вращения и соответственно скорости сдвига вызывает увеличение пористости системы, а так-

же повышение энергозатрат на процесс главным образом за счет деформирования пузырьков газовой фазы (рис. 5-7).

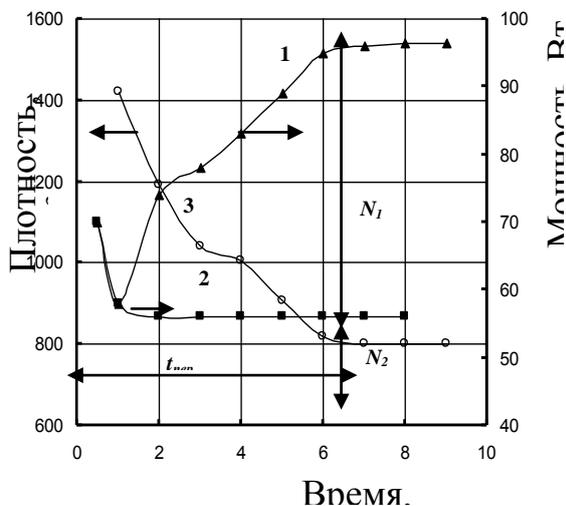


Рис. 5. Изменение плотности и мощности при поризации бетонной смеси:

При достижении определенных сдвиговых скоростей наблюдается снижение пористости системы в результате разрушения газовых пузырьков. Установлено, что значительное влияние на устойчивость пузырьков газовой фазы оказывают режимы работы и конструктивное устройство смесителей. В смесителе устойчивость пленок пузырьков обусловлена кинетическими факторами, вызывающими деформацию пленок, изменение структурно-механических свойств адсорбционных слоев [4, 7]. Механические воздействия на поверхность газовых пузырьков вызывают их деформацию и локальные изменения толщины пленки, приводящие к локальному снижению концентрации ПАВ и соответственно повышению поверхностного натяжения в деформируемых участках и возможному разрушению. Выполненный ана-

лиз показал, что разрушение газовых пузырьков в данных условиях может происходить из-за так называемой неустойчивости Кельвина – Гельмгольца, характеризуемой числами Вебера – $We = \frac{2r\rho_0v^2}{\sigma}$, где

r - радиус пузырька, ρ_0 - плотность газа, v - относительная скорость, σ - поверхностное натяжение. Полученная экспериментальная зависимость относительной величины устойчивости газовых пузырьков от критерия Рейнольдса, учитывающего соотношение вязких и инерционных сил (рис. 8), позволяет определить область неустойчивого сосуществования пузырьков при поризации газонаполненных бетонов в смесителях турбинного типа.

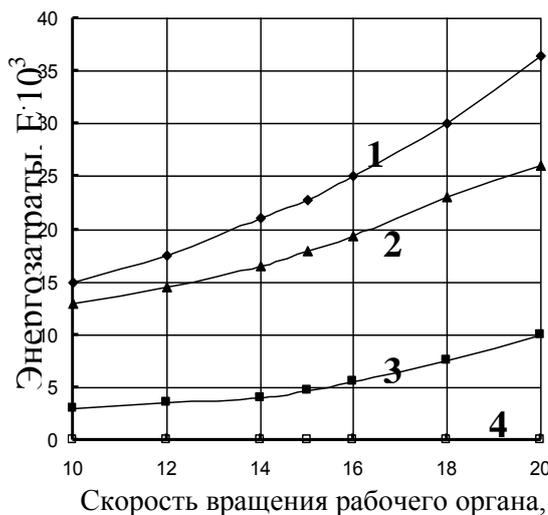


Рис. 6. Энергетические соотношения при поризации бетонных смесей:

Энергозатраты: 1 – общие; 2 – на относительное движение; 3 – на деформацию газовой фазы; 4 – на образование пузырьков; П:Ц=2:1; В/Ц=0,55; $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$

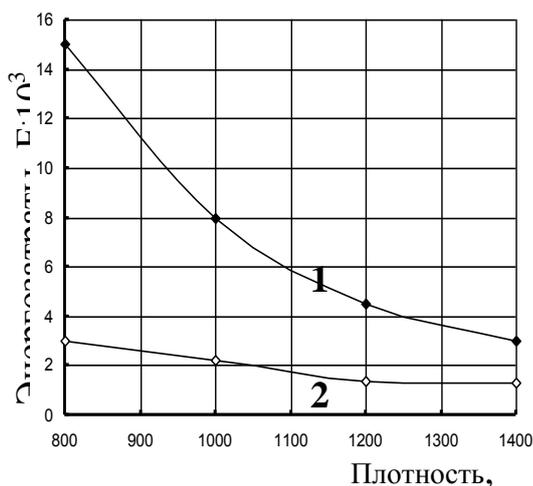


Рис. 7. Зависимость энергозатрат на поризацию бетонной смеси от ее плотности:

энергозатраты: 1 – общие; 2 – на деформацию газовой фазы; П:Ц=2:1; В:Ц=0,55; $n = 10^{-1}$

Процесс воздухововлечения в дисперсно-зернистых системах при перемешивании во многом обусловлен их реологией. Известно, что реология этих систем определяется структурными изменениями при их течении в результате межфазных и межчастичных взаимодействий. В классической реологии такое взаимодействие исследуется путем установления связи между напряжением и деформацией, дающей возможность получения качественной оценки изменяющейся структуры. В то же время количественные показатели структурно-реологических свойств дисперсно-зернистых систем, в том числе и газонаполненных, имеют большое значение в оптимизации технологии процессов, проектировании машин для их реализации и управления ими. Современные исследования в области реологии, выполненные с привлечением положений статистической физики, коллоидной химии, фрактальной геометрии позволили расширить наши представления по изучаемой проблеме. Показано, что проявление нелинейности в зависимости вязкости от скорости сдвига является следствием формирования и разрушения фрактальных агрегатов или кластеров [5]. В нашей работе для изучения структурно-реологических свойств систем применялась математическая модель (3), характерная для фрактальных кластеров с сильным взаимодействием внутри агрега-

тов и с допущением, что вязкой диссипацией внутри жидкой фазы можно пренебречь, и кластеры ведут себя подобно частицам твердой фазы в вязкой жидкости

$$\frac{\eta_A(\varphi, \tau)}{\eta_0} = \frac{1 - \varphi_A}{\left(1 - \varphi_A / \varphi_0^*\right)^2} \quad \text{при}$$

$$\varphi_A \approx \varphi \left[1 + \left(\frac{\tau^*}{\tau} \right)^m \right]^{3-D}, \quad (3)$$

где $\eta_A(\varphi, \tau)$ – эффективная вязкость кластерной суспензии; η_0 – вязкость несущей жидкой фазы; φ – концентрация твердой фазы; φ_A – эффективная концентрация кластеров; φ_0^* – критическая концентрация кластеров; τ^* – предельное напряжение сдвига, при котором происходит разрушение кластеров; D – фрактальная размерность. Конкретный вид (3) был получен при компьютерном моделировании и экспериментальных исследованиях, выполненных с применением методов ротационной вискозиметрии. Первоначально исследования, проведенные на системах «песок+вода» и «цемент+вода», подтвердили известные теоретические положения. Показано, что при течении в условиях сдвига кластеры могут расти до достижения максимально устойчивого размера, соответствующего динамическому равновесию между формированием и распадом агрегатов. Разрушению кластеров способствует снижение вязкости систем и рост напряжения сдвига в них. Чем выше концентрация твердой фазы в системах, тем выше и концентрация кластеров (рис. 9).

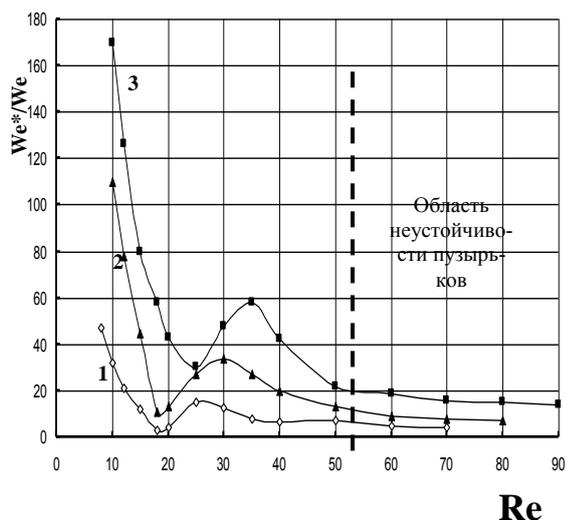


Рис. 8. Зависимость относительной величины критерия устойчивости газовых пузырьков от критерия Рейнольдса.

Плотность бетонной смеси:
 1 – 400 кг/м³; 2 – 600 кг/м³; 3 – 800 кг/м³

С ростом концентрации твердой фазы повышается показатель фрактальной размерности системы - D . При этом увеличение показателя D системы происходит за счет количества кластеров, а их тип и вид остаются неизменными.

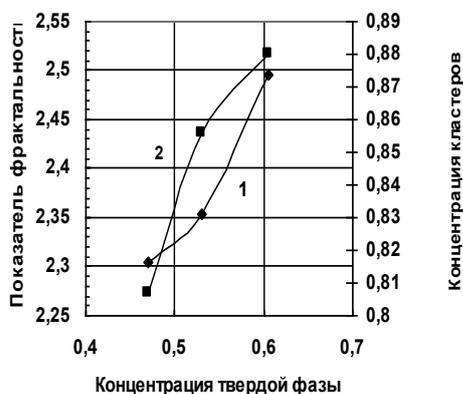


Рис. 9. Зависимость свойств кластеров системы «песок+вода»

от концентрации твердой фазы:

1 – показатель фрактальности;
 2 – концентрация кластеров

Такой подход был реализован и при исследовании влияния газовой фазы на структурно-реологические свойства газонаполненных систем [6]. У газовых пузырьков принципиальным является обра-

зование пленки с электрическим потенциалом, образуемым в результате адсорбции и диссоциации молекул ПАВ и ориентированных молекул воды и ионов. Это предопределяет особенности межчастичного взаимодействия пузырьков, заключающегося в проявлении сил отталкивания при сближении. Указанное обстоятельство дает основание отнести газовые пузырьки, как и частицы цемента, песка к дисперсной фазе, но отличающиеся от твердых частиц способностью деформироваться. Очевидно, что на механизмы межфазных и межчастичных взаимодействий в системах существенное влияние оказывает степень их газонаполнения. Как и следовало ожидать, введение газовой фазы не изменило S-образный вид реологической кривой. Однако даже незначительное воздухововлечение (~ 10 %) вызвало резкое снижение предельного напряжения сдвига и эффективной вязкости. Эти реологические проявления определяются структурными изменениями в системах (рис. 10).

Так, с уменьшением средней плотности систем при прочих равных условиях снижается концентрация кластеров и показатель фрактальности. То есть приведенные выше представления о роли замкнутых газовых пузырьков как дополнительной дисперсной фазы на первый взгляд противоречат ранее полученным результатам (рис. 9). Вместе с тем, именно такой характер изменения структурных характеристик газонаполненных систем подчеркивает важность участия воздушных пузырьков в межчастичных взаимодействиях. Чем меньше плотность системы, тем больше газовые пузырьки насыщают ее структуру.

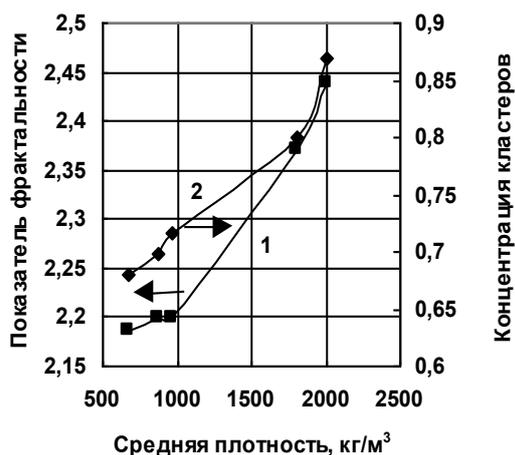


Рис. 10. Зависимость свойств газонаполненных цементно-песчаных растворов от их плотности:

- 1 - показатель фрактальности;
2 – концентрация кластеров

Усиливающиеся при этом межчастичные и межфазные взаимодействия снижают уровень динамического равновесия между формированием и распадом агрегатов. Устойчивость кластеров уменьшается. Следует отметить, что в случае представления газовых пузырьков как дисперсных частиц, часто реализуемого при моделировании ячеистых бетонов, необходимо учитывать особый случай их взаимодействия, отражающийся на структурных характеристиках в целом.

Полученные результаты исследований формирования структуры газонаполненных систем нашли практическое применение при проектировании и создании оборудования, а также при управлении процессом приготовления пенобетонных смесей.

Список литературы

1. Перцев В.Т., Шмитько Е.И., Крылова А.В. Исследование влияния воздухововлекающих ПАВ на прочность поризованного бетона // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. - Ч. 2. - Пенза: ЧП, 2000. - С. 43-46.
2. Колесник О.В., Перцев В.Т., Барсукова Л.Г., Тарановская С.И. Исследование межфазных процессов при формировании структуры газонаполненных дисперсно-зернистых систем // Современные проблемы строительного материаловедения. Четвертые академ. чтения РААСН. – Пенза. - 1998. - С. 178-179.
3. Перцев В.Т., Шмитько Е.И., Барсукова Л.Г., Тарановская С.И., Колесник О.В. Межфазные процессы при формировании структуры газонаполненных бетонов // Изв. вузов. Строительство. - N 5. - 1999. - С. 52-55.
4. Перцев В.Т. Устойчивость газовой фазы при приготовлении смесей газонаполненных бетонов // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. - Ч. 2. - Пенза: ЧП, 2000. - С. 46-48.
5. Перцев В.Т., Головинский П.А., Алексеева Е.В. Реология агрегированных дисперсных систем в условиях сдвиговых деформаций // Современные проблемы строительного материаловедения. Пятое академ. чтения РААСН. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос.- архит.-строит ун-та. - 1999. - С. 329-332.
6. Перцев В.Т., Головинский П.А., Алексеева Е.В. Исследование реологических свойств газонаполненных бетонов // Современные проблемы строительного материаловедения. Шестые академ. чтения РААСН. - Иваново: ИГАСА, 2000. - С. 382-385.
7. Ткаченко Т.Ф., Крылова А.В., Перцев В.Т. К вопросу о развитии научно-практических основ получения газонаполненного бетона // Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века. X111 Междун. семинар АТАМ. - Новосибирск: Сибстрин. – Т. 1. - 2006. - С. 167-170.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА ДИФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРИЗОВАННЫХ БЕТОНОВ

Рассмотрены методы количественной оценки степени дифильности соединений ПАВ, используемых для приготовления поризованных бетонов низкой плотности. Установлено, что наиболее современным методом количественной оценки степени дифильности соединений ПАВ является метод априорного расчета коэффициента распределения вещества в системе вода - октанол (ClogP).

Результаты исследований в области коллоидной химии позволяют утверждать, что для обеспечения наилучшего воздухо-вовлекающего действия водных растворов соединений ПАВ, применяемых в технологии приготовления поризованного бетона, необходима относительная уравновешенность (баланс) гидрофильных и гидрофобных частей молекул ПАВ с некоторым дисбалансом в пользу неполярной части. Априорная количественная оценка степени дифильности соединений ПАВ может проводиться с помощью различных методов.

Традиционным методом, применяемым для определения степени дифильности соединений ПАВ, используемых в производстве строительных материалов, является метод определения гидрофильно-липофильного баланса по шкале Д. Дэвиса (ГЛБ) [1]. Она базируется на знании статистических условных групповых чисел, характеризующих степень взаимодействия с водой отдельных функциональных групп: гидрофильных (Г) и гидрофобных (Л), в составе молекулы ПАВ. Расчеты проводятся в соответствии с уравнением:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = \sum (\text{ГЛБ})_{\text{Г}} + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{Л}} + 7, \quad (1)$$

где $\sum (\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$ – сумма условных чисел всех гидрофильных функциональных групп в составе молекулы ПАВ;

$\sum (\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$ – сумма условных чисел всех липофильных (гидрофобных) функциональных групп в составе молекулы ПАВ.

К недостаткам этого метода относится то, что он не учитывает число $-\text{CH}_2-$ групп,

входящих в состав полиоксиэтильных групп молекул, и дает систематические отклонения (особенно если сопоставляются соединения ПАВ разных классов). Шкала разработана для достаточно узкого интервала от 0 до 40. Кроме того, в настоящее время не для всех соединений ПАВ, которые могут применяться в технологии производства поризованного бетона, определены условные групповые числа функциональных групп их молекул.

Другим методом оценки степени дифильности соединений ПАВ является метод расчета упрощенного критерия гидрофобности Шатца (Н). Он основан на статистических данных о том, что размеры молекул ПАВ определяются, в первую очередь, числом атомов углерода, а снижение гидрофобности ПАВ, при введении в его молекулу полярной функциональной группы, определяется не столько специфической гидрофильностью группы, сколько самим фактом ее наличия. Упрощенный критерий Шатца определяется выражением [2]:

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f}, \quad (2)$$

где n_h – число элементарных гидрофобных фрагментов (сумма атомов углерода) в молекуле ПАВ;

n_f – число полярных групп в молекуле ПАВ.

Этот метод удобен легкостью расчета, что немаловажно для специалистов не химического профиля.

Наиболее современным методом количественной оценки степени дифильности соединений ПАВ является метод априорно-

го расчета показателя $ClogP$ (метод определения коэффициента распределения в системе октанол-вода). Этот метод запатентован корпорацией BioByte и реализован на электронно - вычислительной машине (ЭВМ). Оригинальный алгоритм расчета $ClogP$ основан не на статистических данных, а на квантово-химических моделях. В нем учитывается возможность образования внутримолекулярных водородных связей, индуктивный и другие электронные эффекты, влияющие на гидрофобность соединения. Он базируется на 222 уже известных атомных вкладышах, вычисленных по экспериментальным данным для 1868 молекул. Метод активно используется в фармацевтической химии, токсикологии, при оценке экологической опасности соединений, в биохимии [2].

Выполненный с использованием этих методов сравнительный анализ показателей степени дифильности известных анионоактивных и неионогенных ПАВ, применяемых в цементных системах, показал, что каждый из рассмотренных априорных методов в определенной мере может использоваться для количественной оценки степени дифильности исследованных соединений ПАВ, хотя ряды ПАВ, постоевые по возрастанию гидрофобности или гидрофильности, не совпадают между собой для одних и тех же веществ, но для большого массива данных наблюдается значимая корреляция между ГЛБ, Н и $ClogP$. Примечательным является то, что если методы расчета критериев ГЛБ и Шатца базируются на статистических данных и их применение для оценки степени дифильности новых соединений ПАВ является проблематичным, то метод априорного расчета $ClogP$ лишен отмеченных недостатков и является наиболее современным и перспективным. Он, в отличие от методов ГЛБ и Шатца, реализован на ЭВМ и позволяет вычислять показатель $ClogP$ не только для существующих, но и разрабатываемых соединений ПАВ, молекулы которых могут содержать водород, кислород, азот, серу, галогены, атомы фосфора и др. Поэтому представляется целесообразным использовать его в качестве базового метода количественной оценки степени дифильности

соединений ПАВ, применяемых в технологии производства поризованного бетона.

Результаты расчетов на ЭВМ показателей степени дифильности для типовых анионоактивных соединений ПАВ (АОС-1214, ТЭАС, Пеностром и ПО-3НП), используемых в производстве поризованного бетона, показали (табл. 1), что соединение «Пеностром» по показателю $ClogP$ (3,29) обладает лучшими гидрофобными свойствами (наибольшей пенообразующей способностью) по сравнению с соединениями АОС-1214 ($ClogP=1,21$), ТЭАС ($ClogP=2,45$) и ПО-3НП ($ClogP=2,11$). Проведенные экспериментальные исследования непосредственно на поризованном бетоне подтвердили адекватность полученных априорных оценок.

О том, насколько эффективно использование показателя $ClogP$ в технологии бетонов, можно судить по данным, приведенным в табл. 2. Эти данные представляют результаты, как наших собственных исследований, так и других авторов [3].

Из табл. 2 следует, что самые высокие значения показателей $ClogP$ присущи высокогидрофобным соединениям ПАВ. Уменьшение величины показателей $ClogP$ отражает изменение свойств и основного эффекта действия соединений ПАВ: из класса высокогидрофобных они при $ClogP < 0,5$ переходят в класс гидрофильных.

Таким образом, полученные нами результаты могут быть использованы для априорной классификации и целенаправленного подбора соединений ПАВ, применяемых в технологии приготовления поризованных бетонов и прогнозирования свойств новых ПАВ. При этом реализация потенциальных возможностей соединений ПАВ может быть обеспечена в технологическом процессе путем целенаправленного влияния через жидкую фазу гидратирующегося цемента на кинетику структурообразования твердеющей поризованной бетонной смеси.

Оценочные характеристики гидрофобных свойств наиболее известных в бетоне анионоактивных ПАВ

Наименование	Химическая формула	Число атомов С в радикале R.	Значение показателя ClogP	Свойства соединения ПАВ
Натриевая соль вторичных алкилсульфатов "ПО-ЗНП"	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{OSO}_3\text{Na} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	6	1,32	Низкогидрофобные
		8	1,63	
		10	1,79	
Триэтанол-аминовая соль "ТЭАС"	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{OSO}_3^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---OH} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---OH} \\ \\ \text{---OH} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{---OH} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---OH} \end{array}$	9	1,71	Низкогидрофобные
		12	2,45	Среднегидрофобные
Альфоолефин-сульфонат натрия "АОС-1214"	$\text{R} - \text{HC} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	8	0,84	Низкогидрофобные
		9	1,029	
		10	1,21	
Смесь триэтанол-аминовой соли и альфоолефин-сульфоната натрия "Пеностром":	$\text{R} - \text{HC} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	12	3,29	Среднегидрофобные
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{OSO}_3^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---OH} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---OH} \\ \\ \text{---OH} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \quad \text{---} \quad \begin{array}{c} \text{---OH} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---OH} \end{array}$		

Таблица 2

Прогнозируемые свойства бетонных смесей в зависимости
от показателя ClogP соединений ПАВ

Значения критерия ClogP	Свойства соединений ПАВ	Особенности влияния дифильных свойств соединений ПАВ на поризуемые бетонные смеси
> 6	Высокогидрофобные	Получение жизнеспособных поризованных бетонных смесей и бетонов с высокими гидрофобизирующими свойствами
2...6	Среднегидрофобные	Обеспечение пластифицирующих свойств бетонных смесей и эффекта их поризации
0,5...2	Низкогидрофобные	Обеспечение пластифицирующего эффекта бетонных смесей и умеренного воздуховлечения в них
< 0,5	Гидрофильные	Усиление пластифицирующего эффекта (свойств) бетонных смесей

Список литературы:

1. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. - М.: Химия, 1975. - С. 20.
2. Рудаков О.Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления дисперсные системы. - М.: Химия, 1982. - С. 288-293.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 541.13

Е.М. Чернышев, Н.Д. Потамошнева, О.Р. Сергуткина, О.Б. Кукина

ДИАГНОСТИКА И ТЕСТИРОВАНИЕ СЫРЬЯ КАК ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены методологические принципы диагностики и тестирования природного и техногенного сырья, позволяющие спрогнозировать его наиболее эффективное использование в строительном производстве на примере техногенного карбоната кальция, являющегося отходом производства нитроаммофоски.

С начала 90-х годов научные исследования сотрудников кафедры химии и Проблемной лаборатории силикатных материалов и конструкций были направлены на решение проблем комплексной переработки природного и техногенного сырья в целях использования его в технологиях производства строительных материалов. К тому времени в нашем вузе были достигнуты значительные результаты в решении данных вопросов [1-4]. Была создана концепция, опирающаяся на принцип территориальной и межотраслевой системной организации комплексов безотходных и малоотходных взаимосвязанных технологий производств целевых продуктов и технологий глубокой переработки побочных, попутных техногенных отходов. В рамках концепции реализуется прием оценки потенциала соответствующего техногенного продукта, для чего строится «дерево» материалов, которые могут быть изготовлены из отхода. «Дерево» формируется по принципу генезисного преобразования техногенного продукта в строительные материалы на соответствующих стадиях его переработки; объединение потенциалов каждого из техногенных продуктов позволяет предложить систему взаимосвязанных безотходных и малоотходных производств, в которую и может «встраиваться» отрасль строительных изделий как главный потребитель («переработчик») техногенных отходов.

Вопросы комплексной оценки техногенных продуктов с целью использования их для производства строительных материалов давно находятся в поле зрения исследователей [5-11]. Разнообразие химического, минерального, дисперсного составов и аг-

регатных состояний, неочевидность способов трансформации техногенных продуктов в пригодные для применения материалы и прочие причины определяют сложность решения научных и практических задач их утилизации. Решение данных задач возможно на основе фундаментальных методологических принципов с определённым уровнем обобщённости и системности.

Основной задачей исследований было создание системы методологических и методических принципов оценки природного и техногенного сырья.

Центральным моментом методологии при обосновании принципов оценки техногенного продукта и принятия решений по его использованию в технологии строительных материалов является выбор определяющего критерия. Обобщение научных данных показывает, что таким критерием должна быть структурообразующая роль сырьевого компонента при получении систем твердения в процессе синтеза и конструирования структур строительных композитов.

Общим методологическим принципом был установлен принцип технологического соответствия, согласно которому должно обеспечиваться соответствие параметров химико-технологических процессов параметрам основных самопроизвольно протекающих физико-химических явлений. Применительно к проблеме создания строительных материалов это означает, что необходимы согласованные исследования как механических, физических, химических характеристик сырьевых компонентов, так и механических, физико-химических и механо-химических процессов структурообразования строительных материалов.

Методологический принцип организации экспериментальных исследований

основан на соотношении общего и частного, в нашем случае: характеристик конечного продукта (общее) и сырья (частное). При планировании исследований в общих чертах известно, каким требованиям должно удовлетворять сырьё, т.к. состав, структура, свойства и состояние строительных материалов задают необходимые характеристики сырья. Следовательно, планирование исследований основано на переходе от общего к частному. С другой стороны, каждый конкретный эксперимент начинается с изучения свойств сырья. А затем решается вопрос о возможности производства на его основе строительного материала с определёнными характеристиками, т.е. этап проведения исследований соответствует переходу от частного к общему.

Совокупность экспериментальных исследований по оценке свойств сырья мы назвали тестированием и диагностикой. Диагностика ставит целью выбор наиболее эффективного направления использования сырья в строительном производстве, тестирование же даёт всестороннюю его характеристику, а также технологические условия реализации структурообразующей роли.

Методические принципы предполагают, что в результате тестирования и диагностики исследователь должен получить следующие данные по сырью:

- его генезис;
- полную совокупность характеристик по составу и свойствам;
- механизм участия в структурообразовании;
- изготовленные в условиях лаборатории образцы материалов и изделий;
- систему рекомендаций по переработке техногенного сырья в строительный материал.

Предложенная в таком контексте концепция и логика системного подхода позволяет обозначить комплекс целенаправленных действий, в составе которых исследователь может произвести тестирование характеристик техногенного продукта и осуществить его диагностику с точки зрения наиболее эффективного использования в строительном производстве. Организационно такие действия включают сле-

дующие необходимые взаимосвязанные этапы:

- этап 1. Анализируется генезис техногенного продукта, определяющий его состав, структуру, состояние и свойства. В ходе этого анализа рассматривается последовательность механо- и физико-химических превращений от исходного природного сырья до получения целевого и «отходного» материала. На основе систематизации и изучения процессов генезиса объясняется и устанавливается «природа» происхождения техногенного продукта с присущими ему агрегатно-фазовым, химическим, минералогическим и дисперсным составом, термодинамическим состоянием; параллельно с этим определяется объем «выхода» продукта;

- этап 2. В условиях исследовательской лаборатории осуществляется первичное тестирование представительных проб продукта современными методами, то есть выполняется количественная оценка указанных характеристик. Полученный комплекс данных подвергается статистическому анализу с целью определения вероятностной вариативности и меры стабильности характеристик и свойств изучаемого продукта;

- этап 3. Результаты комплексного тестирования используются для выработки общего прогноза по предпочтительным направлениям утилизации техногенного продукта, и определяющим при этом является фактор ожидаемой структурообразующей его роли в технологическом процессе получения строительного материала. В результате, на третьем этапе обосновывается и выделяется ограниченная область материалов и технологий, в которых продукт может рассматриваться в качестве потенциального сырья. В ходе выработки прогноза результаты лабораторного тестирования сопоставляются с нормативными требованиями к традиционному сырью, используемому для определенного вида строительного материала. В том случае, если параметры техногенного продукта удовлетворяют в основных чертах предъявляемым нормативным требованиям, наступает этап тестирования и диагностики непосредственно структурообразующих процессов;

- этап 4. На данном этапе моделируются процессы синтеза соединений, которые могут быть получены в результате технологических процессов структурообразования материала. Для этого составляются «модельные смеси» из характерных для техногенного продукта минеральных фаз и из необходимых других целевых сырьевых компонентов. После осуществления процессов отвердевания модельных смесей комплексно исследуются характеристики состава, структуры, свойства продуктов синтеза и принимаются решения по возможным режимам получения строительного материала. Данный этап является основой для осуществления этапа технологического тестирования с получением образцов реального материала;

- этап 5. Технологическое тестирование и диагностика осуществляются в рамках системы «сырье - технологические процессы структурообразования - строительный материал», исходя из того, что характеристики техногенного продукта диктуют принципы технологии, режимы и параметры которой, в свою очередь, должны быть адекватны механическим, физическим и химическим его свойствам [12]. Таким образом, если первичное лабораторное тестирование - это фиксирование наличия или отсутствия у техногенного продукта определенных (в качественном и количественном рассмотрении) характеристик, то технологическое тестирование - это определение условий подготовки и переработки этого продукта с учетом установленной в модельных экспериментах структурообразующей его роли;

- этап 6. Организация пилотных (полузаводских или заводских) технологических испытаний с целью оптимизации технологических режимов получения строительных материалов, отвечающих нормативным требованиям. Осуществление этого этапа исходит из того, что задача тестирования и диагностики может считаться выполненной, если для заводских условий предложены обоснованные решения технологического регламента, отражающие требования к техногенному продукту как сырьевому компоненту, режимы его переработки и все рецептурно-технологические параметры изготов-

ления на его основе строительных материалов.

Рассмотренные организационные этапы, таким образом, составляют и отражают определенную методологическую систему (рисунок).

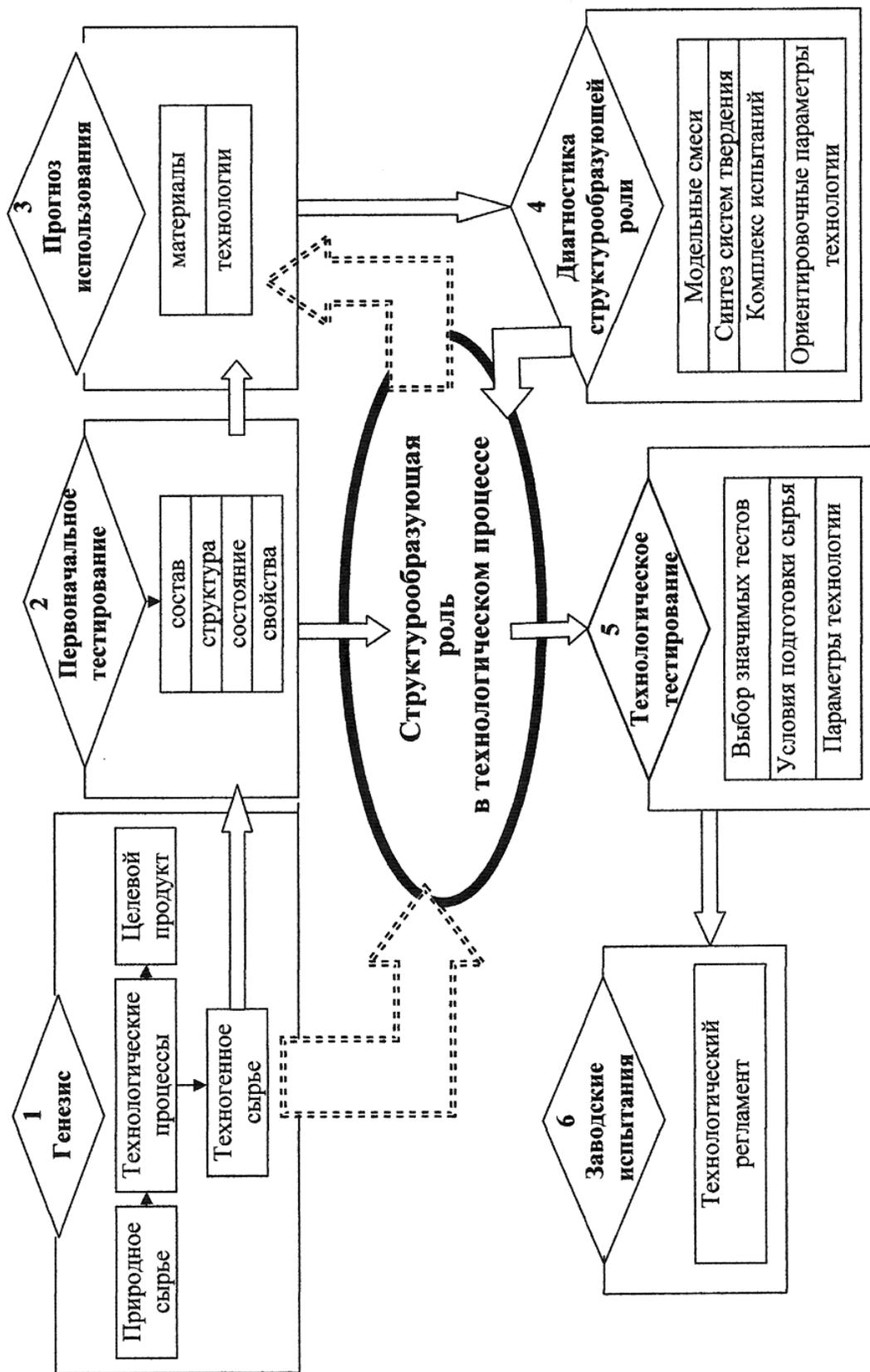
По предлагаемому алгоритму осуществлена комплексная оценка **техногенного карбоната кальция (отхода производства нитроаммофоски)**.

Генезис продукта. Нитроаммофоска производится из апатитового концентрата путем разложения его азотной кислотой, в результате чего образуются нитраты и фосфаты кальция, алюминия, железа, магния, стронция, редкоземельных элементов, фосфорная кислота и фтор в виде фторводородной кислоты. Затем из азотнокислотной вытяжки часть нитрата кальция выделяется вымораживанием в кристаллическом виде, а маточный раствор нейтрализуется аммиаком и перерабатывается в нитроаммофоску. Выделенный вымораживанием нитрат кальция обрабатывается карбонатом аммония, в результате чего образуется осадок карбоната кальция, который идет в отход.

Таким образом, попутно получаемый карбонат кальция относится к известнякам химического происхождения и содержит в своем составе около 86 % CaCO_3 , а также нитраты, фосфаты, соединения железа, алюминия, стронция, редкоземельных элементов, избыточный аммиак.

Первичное тестирование. В рамках первичного лабораторного тестирования использовались химический, петрографический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, электронномикроскопический, калориметрический методы анализа. Для представленных проб из отвала получены данные об удельной и насыпной плотности, пористости, влажности, дисперсном составе, форме частиц, размалываемости, химическом и минералогическом составе, теплоте смачивания.

Прогноз по направлениям использования. Результаты первичного лабораторного тестирования позволили прогнозировать возможное использование карбонатных отходов в качестве сырья для обжига на известь, в качестве компонента для цементных и силикатных бетонов, а также минерального порошка для асфальтобетонных смесей.



Система выбора технологий переработки техногенных продуктов

Диагностика структурообразующей роли. На модельных системах изучена структурообразующая роль техногенного карбоната кальция при получении строительных материалов известково-карбонатного состава. Форма и тип кристаллов CaCO_3 свидетельствуют о том, что параметры его кристаллической решетки имеют близкие значения к параметрам решетки кристаллов портландита.

В работах Тимашева В.В. и Бенштейна Ю.И. показано, что возможно срастание кристаллов портландита и кальцита по структуроподобным плоскостям с равными или кратными параметрами кристаллической решетки. Поэтому и были осуществлены модельные экспериментальные исследова-

ния, в которых техногенный карбонат кальция рассматривался в качестве наполнителя и кристаллической подложки в процессе наращивания кристаллов гидроксида кальция на кальцит.

Технологическое тестирование. В результате модельных и технологических экспериментов из смеси $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ был получен водостойкий искусственный композиционный материал с прочностью до 9-11 МПа.

Системно организованные исследования позволили предложить технологические условия получения композиционного материала из кристаллов портландита и техногенного карбоната кальция.

Список литературы

1. Чернышев Е.М., Попов В.А., Потамошнева Н.Д. О потенциале попутно-добываемого нерудного сырья и побочных продуктов железорудной промышленности КМА в производстве строительных материалов и изделий // Комплексное использование вторичных ресурсов, внедрение малоотходных, безотходных технологий на предприятиях и стройках Воронежской обл.: Тез. научн.-практ. конф. – Воронеж, 1984. - С. 75-78.
2. Чернышев Е.М., Потамошнева Н.Д. Использование отходов горнообогатительных комбинатов для строительных целей // Монография «Основы рационального освоения недр КМА». - Воронеж: Изд. Воронеж. ун-та. - 1991. - С. 58-78.
3. Чернышев Е.М., Потамошнева Н.Д. Изготовление силикатных автоклавных материалов с использованием отходов обогащения железистых кварцитов КМА // Строительные материалы. - № 11. - 1992. - С. 4.
4. Чернышев Е.М., Потамошнева Н.Д. Химико-технологические предпосылки формирования комплекса малоотходных взаимосвязанных производств на базе Россошанского АО «Минудобрения» // Проблемы химии и химической технологии центрального Черноземья Российской Федерации: Тез. докл. 1-ой регион. науч.-практ. конф. - 1993. - С. 51-52.
5. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. - М.: Стройиздат, 1969. - 392 с.
6. Иванов И.А. Легкие бетоны на основе зол электростанций. - М.: Стройиздат, 1972. – 128 с.
7. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учеб. пособие. - М.: Изд-во АСВ, 1994. - 264 с.
8. Галибина Е.А. Автоклавные строительные материалы из побочных отходов ТЭЦ. - Л.: Стройиздат, 1986. - 128 с.
9. Арбузова Т.Б., Чумаченко Н.Г. Проблемы стройиндустрии и возможные варианты решений // Строительство. - 1995. - №3. - С. 37-40.
10. Соломатов В.И., Коренькова С.Ф., Чумаченко Н.Г. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии // Строительные материалы. - 1999. - №7- 8. - С. 12-13.
11. Лесовик В.С. Снижение энергоемкости производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: Автореф. дис. ...д-ра техн. наук. - М., 1997.
12. Чернышев Е.М., Сергуткина О.Р., Потамошнева Н.Д. Система диагностики неорганических техногенных продуктов ЦЧР и направления их утилизации в технологиях строительных материалов // Высокие технологии в экологии: Труды 3-ей Междунар. научн. техн. конф. – Воронеж. - 2000. - С. 316-323.

Ю.Б. Потапов, Ю.М. Борисов, Д.Е. Барабаш

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПРОЕКТИРОВАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОДИЕНОВ

Рассмотрены отличительные признаки жидких олигомеров, обладающих уникальным комплексом физико-химических характеристик, позволяющим проектировать на их основе разнообразные композиции. Представлены основные положения по рациональному проектированию эффективных композиционных материалов на основе каучуковых связующих путем направленной модификации последних на всех стадиях производства. Указаны пути совершенствования технологии приготовления композитов сообразуясь с представлениями о ее физико-химической природе.

В настоящее время решение антикоррозионной проблемы идет несколькими путями, причем одним из наиболее эффективных представляется путь создания на основе полимерного сырья широкого спектра высокоэффективных коррозионно-стойких материалов и конструкций. Однако на пути разработки указанных материалов возникает множество проблем, способных по значимости сравниться с достигнутыми успехами.

Камнем преткновения становится технология получения разнообразных изделий из каучукового сырья - так называемая «горячая» серная вулканизация, которая не соответствует традиционным строительным технологиям. В строительной области предпочтение отдается композициям, способным отверждаться «холодным» способом, то есть без привлечения дополнительных энергетических затрат. В направлении получения эффективных полимерных композиций, отверждающихся «холодным» способом, проведено множество исследований, тем не менее львиную долю используемых в настоящее время полимеров составляют традиционные эпоксидные, полиэфирные и карбамидные смолы.

Для рационального проектирования эффективных композиций на основе полимерных и в частности каучуковых связующих необходимо правильное понимание процессов, происходящих при синтезе, наполнении, модификации и структурировании этих композитов.

Прежде всего, необходимо опреде-

лить отличительные черты синтетических полимеров. Их важнейшим достоинством является возможность проектирования макромолекул с предсказуемым комплексом свойств материала на их основе. Это стало реальным благодаря применению принципа аддитивности Хаггинса, на основе которого Ван-Кревелен [1] и А.А. Аскадский [2] разработали практические методы расчета всех технических свойств полимеров по их химическому строению и компьютерного конструирования последних. Благодаря этому теоретически любое сочетание свойств, не противоречащее физическим и химическим законам, можно получить в одном полимере. И хотя возможности синтеза новых полимеров безграничны, технико-экономическая целесообразность ставит пределы его практической реализации, уступая место физико-химической и физической модификации (пластификации, легированию, сплавлению, наполнению, ориентации, УЗ-обработке и т.д.) [3].

Органические синтетические полимеры - это длинные линейные, разветвленные, сетчатые или другой топологии огромные цепные гибкие макромолекулы, причем связи между атомами вдоль цепей имеют ковалентную природу, то есть очень прочны и термостабильны. Энергия этих связей составляет 710 кДж/моль [3].

Однако связи между гибкими цепями, осуществляющие межмолекулярное взаимодействие, имеют другую природу - это водородные, ван-дер-ваальсовы, донорно-акцепторные связи, энергия которых более чем на порядок ниже ковалентных

(2÷50 кДж/моль). Они очень чувствительны к тепловому движению из-за термофлуктуационной природы. Единично они слабы, но при плотной упаковке молекул параллельно друг другу в кристаллизующихся и, особенно в ориентированных полимерах кооперативность межцепных связей обеспечивает высокую прочность и жесткость материала. В силу цепного строения макромолекул полимеры при одно- и двухосной вытяжке способны к переходу в высокоориентированное состояние. А для жидкокристаллических и жесткоцепных полимеров высокоориентированное состояние является и термодинамически выгодным. Например, жесткоцепные арамидные волокна имеют высочайшие значения модуля упругости и прочности при растяжении, а высококристаллический полиэтилен в ориентированном состоянии по прочности превосходит сталь. Поэтому конструкции, в которых материал работает на растяжение, предназначены для полимеров, и именно в них они могут успешно конкурировать с другими материалами. Кроме того, полимеры обладают присущим только им четвертым физическим состоянием конденсированного вещества - высокоэластичностью, обусловленной термодинамической гибкостью макромолекул. Эта способность к большим обратимым (до сотен процентов) деформациям широко используется в технике в изделиях из линейных эластомеров и резин, в частности в герметиках. Высокая технологичность полимеров при их переработке в изделия, при применении в строительстве и при эксплуатации обусловлена с одной стороны низкими температурами размягчения, плавления, а с другой - низкой плотностью в пределах 900÷1400 кг/м³.

Исследованиями многих ученых доказано, что в основе переработки и утомления, старения напряженных каучуковых композитов и их износа, блок-полимеризации и механического разрыва лежат одни и те же механохимические процессы, которые регулируются одними и теми же законами.

С точки зрения современных представлений смешение, пластикация, формирование, шприцевание, литье под давлением,

вулканизация, модификация, все виды старения являются физико-химическими процессами, то есть технология получения каучуковых композиций по своей сути является не механической, а физико-химической технологией.

При получении композиционных материалов следует иметь в виду, что каучуки, имеющие одинаковый химический состав, могут существенно отличаться по своему строению. Молекулярное строение каучуков, их надмолекулярная структура являются определяющими факторами при проектировании композиций с заданными свойствами. Вместе с тем, одним из важнейших постулатов физикохимии полимеров является следующее: в случае высокой гибкости макромолекул надмолекулярная структура, созданная при образовании твердого полимерного тела (в процессе синтеза, затвердевания расплава, при удалении растворителя из раствора), может быть в дальнейшем изменена на всех ее уровнях.

Поскольку при переработке происходит изменение надмолекулярной структуры и, соответственно, изменение свойств полимера, то получаемые из одного и того же полимера материалы и изделия могут значительно различаться по физическим характеристикам, если применяются различные приемы переработки. Кроме того, может различаться и стабильность физической структуры и свойств таких материалов и изделий. В связи с этим изучение закономерностей физического структурообразования в полимерных телах и возможностей управления ими является одной из важнейших проблем структурной и технической физики полимеров.

Из сказанного следует, что при проектировании полимерных композиций следует обращать пристальное внимание не только на компонентный состав, но и на технологии их приготовления. В связи с этим придание специальных характеристик указанным композициям является весьма актуальной материаловедческой проблемой, связанной как со структурными исследованиями каучукового сырья, так и с целенаправленным регулированием процессов синтеза, переработки, приготовления

ния, а в некоторых случаях и эксплуатации изделий на основе каучуковых связующих.

Направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием физических воздействий, является структурной модификацией. В отличие от химической модификации при структурной модификации химическое строение макромолекул сохраняется. Введение в полимер значительных количеств пластификатора, наполнителя, другого полимера широко используемое в промышленности, не является структурной модификацией, поскольку при этом изменение свойств системы обусловлено не только изменением ее физической структуры, но и состава.

В этой связи нами развивается представление о новом подходе к проектированию композиций на основе каучуковых связующих.

Классический алгоритм проектирования композиций состоит в следующем: на основе существующего базового каучука, для которого известны его физико-химические характеристики, составляются рецептуры, направленные на оптимизацию некоторых технологических или эксплуатационных параметров. Причем рецептуры составляются, как правило, при помощи

регрессионного анализа, то есть анализируется в основном процесс механического введения оптимального количества составляющих. Однако, как указывалось выше, процесс получения каучуковых композиций является физико-химической технологией. В связи с этим материаловедам необходимо проектировать требуемые качества композиции уже на стадии каучукового связующего, сознательно задавая те или иные особенности полимера. Например, наличие тех или иных реакционноспособных групп обуславливает ряд специфических свойств каучука, иными словами указанные группы являются носителями его определенных характеристик. Наличие таких групп сообщает каучуку комплекс необходимых свойств. Подбор рационального отвердителя, либо отверждающего комплекса будет способствовать образованию сетчатых структур с заданной плотностью.

Для иллюстрации этого положения составлена таблица, отражающая связь некоторых свойств каучуковых композиций с наличием реакционноспособных групп. Расширяющееся использование олигодиенов, имеющих, как правило, жидкую фазу, и в связи с этим весьма перспективное, требует систематизированного, научно обоснованного подхода к выбору «базового» каучука.

Таблица

Влияние концевых реакционноспособных групп на свойства каучуковых композиций

Концевые группы, в порядке убывания реакционной способности	Свойства, придаваемые композициям								
	способность к смешению	влагостойкость	адгезия	прочность при растяжении	ударная вязкость	теплостойкость	эластичность	морозостойкость	маслостойкость
эпоксидные	+		+	+	+				
гидроксильные	+	+	+	+			+		
карбоксильные		+	+	+	+	+	+	+	
сульфгидрильные	+				+	+			+
ксантогеновые					+				
аминные	+			+	+				
галогенсодержащие		+	+	+	+			+	+
альдегидные		+		+	+			+	

Требования к исходным качествам сырья определяются характеристиками готового продукта в соответствии с условиями эксплуатации. В связи с этим особую актуальность приобретают методы и методики, позволяющие обеспечивать исходным жидким каучукам заранее оговоренные характеристики путем модификации. В целом процесс проектирования эффективного композита на основе каучукового связующего можно представить в виде последовательности определенных действий, направленных на достижение поставленной цели путем воздействия на структуру и состав исходного сырья. Схематичный алгоритм таких действий представлен на рисунке. Анализируя представленную схему, можно выбрать наиболее рациональный путь получения заданных свойств каучукового связующего. В направлении проектирования эффективных антикоррозионных композиций на основе олигодиенов нами были проведены экспериментальные исследования как с олигомерами строго определенной функциональности, так и с олигомерами, содержащими реакционноспособные группы. Следует отметить, что в ряде случаев для придания композициям заданных свойств была проведена направленная модификация исходных олигомеров с прививкой реакционноспособных групп. В результате были получены связующие, способные при отверждении образовывать сетчатые структуры заданной густоты. Выбор способа модификации, вида прививаемых реакционноспособных групп и отвердителя (отверждающего комплекса) определяется, прежде всего, предполагаемыми условиями эксплуатации готового изделия. Определение наиболее значимых физико-механических характеристик композиций является приоритетной задачей материаловедов – проектировщика. Здесь необходимо найти компромисс между взаимоисключающими требованиями к материалу. Для иллюстрации этого достаточно привести несколько примеров. Основной технологической характеристикой полимерных композиций является вязкость, которая для обеспечения выравнивания под собственным весом должна быть не выше 80 Па*с. Снижение усадочных напряжений и придание

композициям высокой ударной вязкости и разрывной прочности достигаются введением разнообразных наполнителей. Процесс введения наполнителей неизбежно ведет к увеличению вязкости и снижению адгезионной прочности. Добиваясь оптимизации компонентного состава по какому-либо свойству, мы неминуемо проигрываем в другой характеристике, не менее важной, чем оптимизируемая. Целенаправленное регулирование процессов синтеза, переработки и приготовления изделий на основе каучуковых связующих – еще одна важная задача исследований. Так, например выбор рациональных режимов смешения компонентов каучуковых композиций способствует не только образованию гомогенных смесей, но и переходу указанных смесей в качественно новое состояние.

Поскольку процесс смешивания сыпучих и волокнистых компонентов с жидким каучуком является одним из видов деформирования, то в последнем могут возникать критические напряжения, негативно влияющие на смешение. При увеличении скорости вращения ротора мешалки (скорости деформации D), сопровождающемся повышением напряжений сдвига, в полимере не успевает развиваться релаксация и он теряет текучесть. В этих условиях смесь отслаивается от стенок мешалки и перемешивания не происходит. Критические напряжения, соответствующие критическим скоростям деформации при сдвиге, обычно лежат в диапазоне 0,1÷0,3 МПа и не зависят от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, однако они убывают по мере введения в систему растворителя (пластификатора). Критические скорости деформации D , напротив, очень чувствительны к молекулярному составу полимера, что на практике открывает возможности направленного регулирования критических условий деформирования. Критические случаи деформирования необходимо учитывать при интенсивных режимах переработки, когда повышение скорости деформирования приводит к прекращению течения и тем самым ограничивает возможность дальнейшей интенсификации процесса.

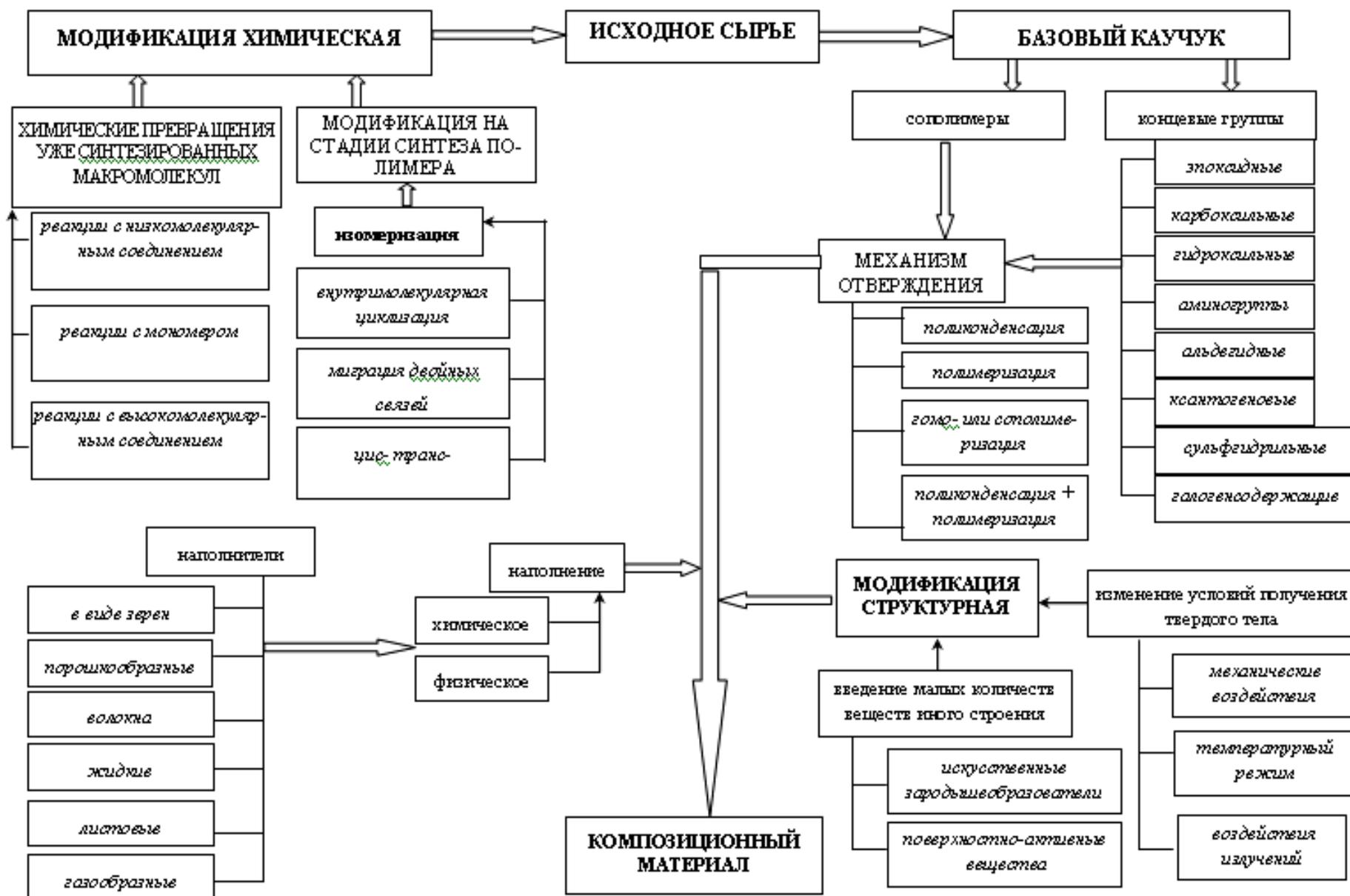


Рисунок. Алгоритм проектирования композиционных материалов на основе олигодиенов

Последнее обстоятельство особенно важно для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением, у которых критические явления часто наблюдаются при экструзии, вальцевании, смешении и других способах переработки. Таким образом очевидно, что наибольшая однородность смеси может быть достигнута только при определенной интенсивности процесса смешения, а изменение структуры полиме-

ра – превышением критических условий деформирования.

Как следует из всего сказанного, только исследование всего комплекса физических и химических воздействий на олигомеры с целью выбора наиболее рационального пути получения эффективных композиций обеспечит успех в этом направлении.

Список литературы

1. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М.: Химия, 1983. - 248 с.
3. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. - Казань: Дом печати, 2004. - 446 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

ВЫСОКОПРОЧНОЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ, ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

Рассматривается возможность использования эффективного материала на основе низкомолекулярного олигодиена в качестве защитного покрытия газопроводов в условиях Крайнего Севера. Приведены характеристики материала, позволяющие его эффективно использовать в суровых климатических условиях. Рассмотрена возможность утилизации пришедших в негодность автомобильных покрышек.

Суровые климатические и неблагоприятные инженерно-геологические условия Крайнего Севера заставляют предъявлять повышенные требования к защитным покрытиям эксплуатируемых сооружений. Особенно остро в настоящее время стоит проблема защиты от коррозионного разрушения магистрального трубопроводного транспорта, протяжённость которого в ОАО «Газпром» составляет более 180 тысяч километров, а основные газотранспортные артерии берут своё начало и имеют наибольшую протяжённость в северных широтах (рис. 1).

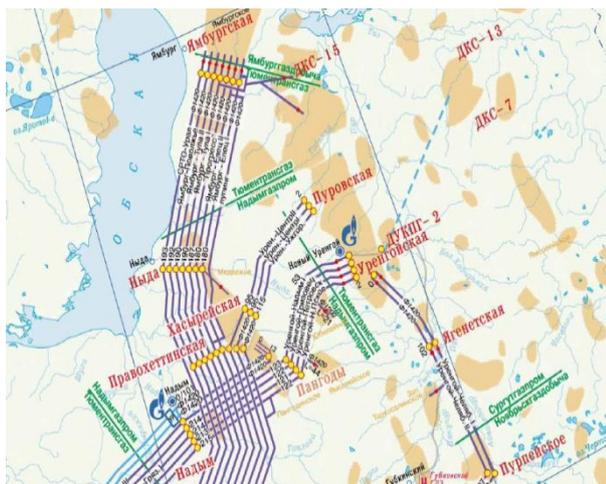


Рис. 1. Газотранспортные артерии Западной Сибири

По статистическим данным доля технологических отказов по причине коррозионного разрушения металла составляет 30%. По результатам диагностических обследований в среднем на 100 километров газопроводов приходится 4 стресс-коррозионных дефекта. Каждый из этих

дефектов – потенциальное место возникновения аварии (рис. 2).



Рис. 2. Последствия аварии на магистральном газопроводе

Средний ущерб от одной аварии на магистральном газопроводе составляет 45,6 миллионов долларов.

Для решения проблемы стресс-коррозионного разрушения в ОАО «Газпром» ежегодно ремонтируется 2000 ÷ 3000 километров магистральных газопроводов.

Производится переизоляция покрытия в трассовых (рис. 3) или заводских условиях, а также, по результатам диагностики, замена непригодных для дальнейшей эксплуатации участков труб на трубы с заводской изоляцией.



Рис. 3. Переизоляция газопровода в трассовых условиях

В настоящее время для защиты трубожного металла широкое распространение получили многослойные антикоррозионные покрытия. Такие покрытия имеют небольшой температурный диапазон эксплуатации и сложную технологическую схему нанесения, что сказывается на себестоимости продукции. Для их производства необходимо импортное сырьё. Соответственно, достаточно сложен и трудоёмок ремонт таких покрытий в условиях трассы.

Таким образом, существует необходимость совершенствования имеющихся и разработки новых эффективных покрытий, универсально-стойких к воздействию среды эксплуатации.

В Воронежском государственном архитектурно – строительном университете на основе синтетического каучука получен материал – «каутон» [1, 2], обладающий уникальным сочетанием физико-механических характеристик и универсальной химической стойкостью (табл. 1, 2).

Материал является универсально-химически стойким, гидрофобным диэлектриком, при этом обладающим высокими прочностными характеристиками. Значение среднего коэффициента линейного теплового расширения каутона $\alpha=1,35 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ находится на уровне КТЛР стали $1,25 \times 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$, что предотвращает разрушение материала покрытия при температурном расширении стали.

Таблица 1
Физико-механические характеристики каутона

Прочность при сжатии, МПа	60÷110
Прочность при растяжении, МПа	8÷20
Модуль упругости, $\times 10^4$ МПа	2,0÷3,5
Коэффициент длительности при сжатии	0,77÷0,78
Коэффициент Пуассона	0,18÷0,35
Теплостойкость,	90÷100
Морозостойкость, число циклов замораживания – оттаивания, не менее	500
Истираемость, г/см ²	0,15÷0,3
Водопоглощение, мас. %	0,05
Усадка, мм/м	0,17÷0,21

Таблица 2
Коэффициенты химической стойкости каутона

Вид агрессивной среды	Кх.с. через 1 год экспонирования
20 %-ный раствор серной кислоты	0,95
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,8
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,9
20 %-ный раствор едкого натрия	0,95
10 %-ный раствор едкого калия	0,8
Насыщенный раствор хлористого натрия	0,9
Дизельное топливо	0,95
Вода	1

Каутон получают вулканизацией каучукобетонной смеси при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Низкомолекулярный олигодиен	8 – 11
Тиурам	0,3 – 0,7
Оксид кальция	0,3 – 0,6
Сера	3,0 – 6,5
Оксид цинка	1,5 – 5,0
Заполнитель	остальное

Композит может быть заполнен органическими и неорганическими заполнителями природного и искусственного происхождения, отходами промышленности. Степень наполнения до 85 % по массе. Варьируя процентным соотношением компонентов и использованием различных заполнителей можно получить материал с заданным набором параметров, т.е. оптимизировать состав материала для максимально эффективной эксплуатации в определённых условиях. Во многих промышленных регионах Крайнего Севера существует проблема утилизации пришедших в негодность автомобильных покрышек. Как один из вариантов утилизации, возможно использование резиновой крошки, полученной в результате измельчения покрышек, в качестве наполнителя композита.

На основе каутона ведётся разработка эффективного защитного покрытия стальных трубопроводов, эксплуатирующихся в суровых условиях Крайнего Севера, с оптимизацией состава композиционного материала покрытия и установлением рациональных режимов внесения тепловой энергии при его структурообразовании.

В настоящее время получен состав каучуковой мастики удобоукладываемой консистенции (рис. 4), при вулканизации которой на стальной поверхности формируется покрытие, обладающее сочетанием высоких прочностных и эксплуатационных характеристик (рис. 5).

В настоящее время продолжают экспериментальные исследования по оптимизации состава каучуковой мастики и определению физико-механических и эксплуатационных характеристик покрытия на

основе низкомолекулярного олигодиена. Ведётся разработка технологии устройства высокопрочного коррозионностойкого покрытия на основе низкомолекулярного олигодиена в условиях трассы.



Рис. 4. Нанесение каучуковой мастики на стальную трубу при помощи кисти



Рис. 5. Внешний вид защитного покрытия после структурообразования каучуковой мастики

Список литературы

1. Потапов Ю.Б., Фиговский О.Л., Чернышов М.Е. Каутон – коррозионностойкий эффективный каучуковый бетон // Защита от коррозии и эксплуатационная долговечность строительных конструкций и оборудования: Аналит. обзор. Серия 15. – М.: ВНИИЭСМ, 1992. – Вып. 2. – 32 с.
2. Потапов Ю.Б., Борисов Ю.М., Пинаев С.А., Савченко Е.Н. Каутоны – новый класс коррозионностойких строительных материалов // Строительные материалы XXI века. – 2000. – № 9. – С. 9-10.

СВОДНЫЙ ОБЪЕМ КАК СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Впервые рассчитан суммарный объем пустот в растворах электролитов. Показана взаимосвязь способа организации раствора при растворении вещества, свободного объема в структуре воды и ее количества. Установлено, что изменение энтропии зависит от принципа расположения ионов в единой сетке водородных связей воды при растворении вещества

Взаимодействие любых двух атомов или молекул определяется балансом сил дальнего действующего притяжения и близкого действующего отталкивания [1]. В воде, например, последние превалируют на расстоянии примерно 0,3 нм между центрами молекул [2]. Величина межмолекулярного потенциала отталкивания является одним из факторов, определяющих размеры пустого пространства в простых жидкостях [3]: амплитуда колебаний ее молекул определяется размером свободного объема, который «предоставлен» данной частице ближайшими соседями. Анализ самого факта свободного объема позволил Берналу и Фаулеру впервые предположить тетраэдрический характер расположения молекул воды в пространстве, объясняющий рыхлость, ажурность ее структуры [4].

Они полагали, что по конфигурации последних можно судить о характере ближнего окружения любой частицы, и, в конечном итоге, об общем строении системы. Сочетание новейших методов исследования и компьютерного моделирования способствовало появлению методов описания формы незанятого пространства и созданию классификации пустот в моделях вещества в разных агрегатных состояниях. В настоящее время концепцию свободного объема используют при исследовании разных свойств системы в целом, а также для оценки поведения отдельной частицы. Представлялось полезным в дополнение к имеющейся информации не качественно, а количественно оценить свободный объем в растворах электролитов.

Объем свободного пространства (v_f) относят к одной молекуле вещества [5] или, например, к 1 г жидкости [3]. Этот параметр использован в [3] при рассмотрении

влияния свободного объема на степень беспорядка в расположении частиц жидкой системы. Я.И. Френкель для простоты рассуждений принял, что частицы не притягиваются друг к другу и ведут себя как твердые шарики определенного диаметра. При этом свободный объем жидкости не что иное, как избыток объема по сравнению с объемом этих частиц. В кристаллах имеет место равномерное распределение пустот, а в жидкостях свободный объем сосредотачивается неравномерно в виде отдельных микрополостей – «квантов» пустоты [3]:

$V_f = V - b$, где V_f - свободный объем, V - удельный объем жидкости, b - объем, занимаемый самими молекулами жидкости. То есть, судя по этому уравнению, величина V_f - это объем свободного пространства в 1 г жидкости. В данном аспекте более информативен показатель V_f - свободный объем, приходящийся не на некоторую массу, а на один моль вещества в растворе, включая и количество растворителя. Именно такую трактовку V_f можно найти в [6]. Этот параметр упоминается, но его величина в литературе не освещена, в отличие от среднего мольного объема V_M , который используется, например, как критерий правильности структуры растворов при их геометрическом моделировании [7].

По мнению авторов работы [8], чистая вода в сравнении с растворами имеет более ажурную структуру, поэтому в них пустот должно быть меньше, чем в чистой воде. Так ли это?

Величина V_f - это разность между объемом раствора V_p (см^3) и объемом всех находящихся в нем частиц v_Σ (см^3), отнесенная к общему содержанию компонентов

(C_{Σ} , моль): $V_f = (V_p - v_{\Sigma}) / C_{\Sigma}$. Для удобства проведения расчета величины V_f мы исходили из объема раствора $V_p = 1000 \text{ см}^3$:

$$V_f = \left[1000 - \left(C_{\text{раств}} v_{\text{раств}} + \sum_{i=1}^m C_i v_i \right) \right] / C_{\Sigma}$$

где $C_i, C_{\text{раств}}$ - содержание (моль), а $v_i, v_{\text{раств}}$ - геометрический объем частиц растворенного вещества и молекул растворителя, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Содержание растворенного вещества задается его концентрацией, количество растворителя в системе вычисляется по данным плотности раствора. Масса 1000 см^3 раствора равна $1000d$ граммов, где d - плотность раствора, $\text{г}/\text{см}^3$. Содержание растворенного вещества в этом объ-

еме раствора: $q_i = \frac{1000d}{100} \cdot c_i = 10dc_i \text{ г}$

или $C_i = \frac{10dc_i}{M_i}$ моль, где c_i - концентрация (%), а M_i - молярная масса вещества, $\text{г}/\text{моль}$.

Количество растворителя: $q_{\text{раств}} = (1000d - 10dc_i) = 10d(100 - c_i) \text{ г}$ или

$C_{\text{раств}} = 10d(100 - c_i) / M_{\text{раств}}$ моль, где $M_{\text{раств}}$ - молярная масса растворителя, $\text{г}/\text{моль}$.

После подстановки значений C_i и $C_{\text{раств}}$ уравнение для расчета значений V_f , например, бинарного раствора принимает вид:

$$V_f = \frac{1000 - \left[\frac{10dc_i}{M_i} \cdot v_i + \frac{10d(100 - c_i)}{M_{\text{раств}}} \cdot v_{\text{раств}} \right]}{\frac{10dc_i}{M_i} + \frac{10d(100 - c_i)}{M_{\text{раств}}}}$$

или

$$V_f = \frac{1000 - 10d \left[\frac{c_i}{M_i} \cdot v_i + \frac{(100 - c_i)}{M_{\text{раств}}} \cdot v_{\text{раств}} \right]}{10d \left[\frac{c_i}{M_i} + \frac{100 - c_i}{M_{\text{раств}}} \right]}$$

вещества и молекул растворителя, см; N_A - число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$).

Геометрический объем ($\text{см}^3/\text{моль}$) ионов растворенного вещества:

$$v_i = \frac{4}{3} \pi (r_{\kappa_i}^3 + r_{a_i}^3) N_A, \quad \text{растворителя:}$$

$v_{\text{раств}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{раств}}^3 N_A$, где $r_{\kappa}, r_{a}, v_{\text{раств}}$ - радиусы катиона и аниона растворенного

Пустоты в тетраэдрической сетке водородных связей воды могут заполнять не только молекулы воды, но и другие растворенные частицы [7]. Значение V_f^o воды зависит от температуры и степени заполнения пустот молекулами H_2O . В интервале

температур 273 ÷ 373 К величина V_f^o , как оказалось, изменяется в интервале 11,37 ÷ 12,16 см³/моль. Объем молекул воды ($r_{H_2O} = 1,38 \cdot 10^{-8}$ см = 0,138 нм) в одном ее моле постоянен: $v_{H_2O} = 6,63$ см³/моль. То есть, в данном интервале температур свободное пространство в структуре воды составляет от 63,2 до 64,7 %.

$$V_f = \frac{1000 - \left[\frac{10dc_i}{M_i} \cdot v_i + 3,683d(100 - c_i) \right]}{\frac{10dc_i}{M_i} + 0,555d(100 - c_i)}$$

При моделировании структуры водных растворов неорганических и органических веществ в [7] использовали взаимосвязь между средним молярным объемом раствора и способом расположения ионов в его структуре. При этом исходили из того, что ионы могут располагаться тремя путями: занимать вакантные полости в сетке водородных связей между тетраэдрами воды, замещать молекулы воды, а также располагаться в каркасном положении и одновременно занимать часть вакантной полости. Критерием правильности модели считали хорошее согласование экспериментального и рассчитанного среднего молярного объема раствора V_M . Он равен отношению объема раствора к содержанию всех веществ, включая и растворитель, см³/моль. Так как свободный объем раствора входит в эту величину, то и свободный средний молярный объем (V_f), очевидно, также является структурно чувствительным парамет-

Для расчета V_f водных растворов в результате подстановки значений $v_{раств} = v_{H_2O} = 6,63$ см³/моль и $M_{раств} = M_{H_2O} = 18,00$ г/моль получено выражение:

ром системы. По выведенному нами уравнению рассчитаны изотермы среднего свободного молярного объема галогенидов щелочных металлов по концентрационным зависимостям их плотности. Оказалось, что структура раствора может как менее, так и более ажурной в сравнении со структурой чистой воды, то есть объем свободного пространства, приходящийся на 1 моль вещества в системе, может быть как меньше, так и больше, чем в чистой воде (11,4 см³/моль при 293 К). Так, судя по положению кривых рис. 1, свободный средний молярный объем в растворах солей цезия больше, а в растворах солей натрия меньше, чем таковой в воде, причем независимо от вида аниона.

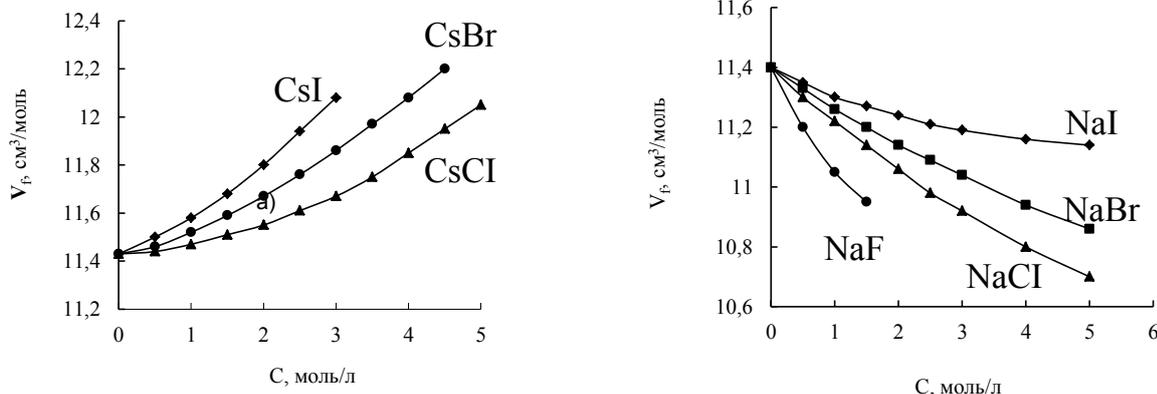


Рис. 1. Изотермы свободного среднего молярного объема в растворах солей цезия и натрия

Так как анионы в этих солях одинаковые, следовательно, такое расположение кривых зависимости $V_f - f(C_3)$ обуславливают катионы, которые входят в структуру воды вероятнее всего одинаковым способом, образуя либо структуру внедрения, либо структуру замещения. На 1 моль вещества в растворах цезия приходится больший суммарный объем полостей, чем в растворах солей натрия, несмотря на то, что эти катионы имеют заметную разницу в размерах: $r_{Cs} = 0,165$, а $r_{Na} = 0,098$ нм, поэтому логично было бы ожидать более плотную структуру как раз в растворах солей цезия, а не натрия.

Полученные зависимости можно объяснить, основываясь на том, что катионы натрия и цезия по разному размещаются в структуре воды. Известно, что полости между тетраэдрами H_2O имеют радиус 0,156 нм, поэтому только ионы меньшего размера, например, натрия, могут их занимать. Но такие пустоты недоступны ионам цезия, как и анионам Cl^- , Br^- , I^- , радиусы которых равны соответственно 0,181; 0,196 и 0,220 нм. Поэтому резонно допустить, что ионы натрия образуют структуры внедрения, а ионы цезия и все галоидные анионы - структуры замещения. Это легко можно проверить, сопоставив содержание воды в равных объемах чистой воды (C_w^0) и растворов данных электролитов (C_w^p).

Если образуются растворы по типу структур внедрения, то количество воды в растворе должно быть примерно таким же, как в чистой воде, то есть $C_w^0 \sim C_w^p$. Очевидно, вхождение иона натрия концентрацию воды в воде ($C_w^0 = 55,4572$ моль/л при 293 К) не изменит. Однако все перечисленные ионы должны вытеснять молекулы H_2O из сетки водородных связей, поэтому следует ожидать уменьшения количества воды в растворе в сравнении с чистой водой, то есть наличия неравенства $C_w^p < C_w^0$.

В растворах данных солей количество воды действительно меньше, чем воды в таком же объеме чистой воды, то есть $\Delta C_w = C_w^0 - C_w^p > 0$. Для удобства сопоставления величин ΔC_w в рассматриваемых системах отнесли возникающий дефицит воды к одному молю растворенного электро-

лита: $\Delta C_w / C_3$. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

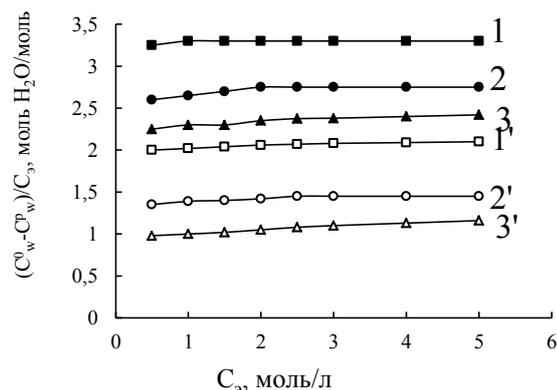


Рис. 2. Уменьшение количества воды в растворах электролитов разной концентрации в сравнении с чистой водой: 1 и 1' – CsI и NaI; 2 и 2' – CsBr и NaBr; 3 и 3' – CsCl и NaCl

Расположение кривых зависимости $\Delta C_w / C_3 = f(C_3)$ однозначно свидетельствует о том, что в растворах галогенидов натрия и цезия независимо от их концентрации сохраняется один и тот же принцип построения раствора. Так как ион натрия располагается в пустотах, то уменьшение количества воды в растворах в сравнении с чистой водой происходит в результате замещения большими ионами молекул воды в узлах единой трижды координированной сетки водородных связей. При этом количество замещаемых молей воды тем больше, чем больше размер иона-вытеснителя. Так, если при растворении в воде NaCl величина $\Delta C_w / C_3 \sim 1$, следовательно, 1 моль Cl^- - ионов вытесняет 1 моль воды (кривая 3'). При растворении 1 моля NaBr вытесняется $\sim 1,5$ (кривая 2'), а 1 моля NaI ~ 2 моля воды (кривая 1'). Так как ион натрия количества H_2O в растворе не изменяет, то, опираясь на эти данные, можно сделать вывод о количестве молей воды, которое вытесняется при размещении ионов цезия в ее структуре. Кривые 1-3 (рис. 2) отражают возникающий дефицит воды вследствие замещения каркасных молекул H_2O как ионами цезия, так и анионами. Поэтому, сопоставляя кривые 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3', можно заключить, что для размещения 1 моля ионов цезия необходимо вытеснить 1,3 – 1,4 моля воды или 3 моля ионов цезия раз-

мещаются в объеме, который занимали в

чистой воде 4 моля.

Таким образом, антибатный ход кривых на рис. 1 обусловлен тем, что катионы натрия занимают вакантные пустоты и тем самым уменьшают их суммарный объем, а ионы цезия замещают молекулы воды, не претендуя на пустоты. Из сказанного следует, что в растворах галоидных солей щелочных металлов количество воды зависит от способа размещения ионов в ее структуре (рис. 3).

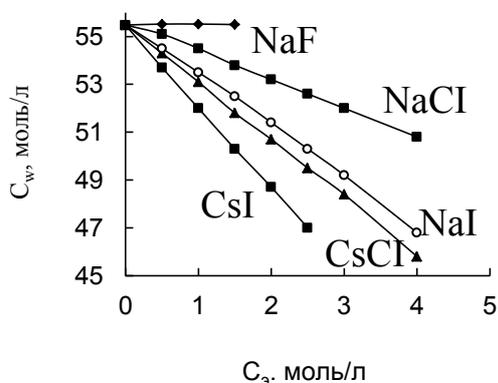


Рис. 3. Зависимость содержания воды в растворах хлоридов щелочных металлов от концентрации солей

Судя по рис.3, количество воды в растворах NaF такое же, как и в чистой воде. Это значит, что оба иона располагаются в вакантных полостях структуры воды. В растворах других натриевых солей воды меньше, чем в таком же объеме чистой воды, так как хлорид-и иодид-ионы вытесняют молекулы воды из каркасных положений. В растворах солей цезия количество замещающих ионов возрастает за счет ионов цезия, поэтому содержание воды в растворах еще меньше.

В приведенных примерах (рис. 1) решение вопроса о способе размещения ионов в структуре воды довольно однозначно, так как все ионы натрия занимают полости, а все галоидные анионы и ионы цезия – замещают молекулы воды. Однако в случае ионов калия такой

ясности нет. Несмотря на то, что радиус ионов калия ($r_K=0,133$ нм) меньше радиуса полостей (0,156 нм), происходит не только заполнение последних, но и вытеснение молекул воды из тетраэдрической каркасной сетки водородных связей. Наши расчеты показали, что даже в растворах KF только половина ионов калия оккупирует пустоты [9], а другая половина – вытесняет молекулы воды из каркаса.

Поэтому изотерма свободного среднего объема KCl занимает промежуточное положение между кривыми в растворах NaF так же, как CsCl, RbCl и LiCl, в NaCl. Это значит, что оба иона располагаются в вакантных полостях структуры воды, то в растворах других натриевых солей, водю меньше, чем в Vак.М⁰ же и объем воды в объеме, так как оксид калия и радиус иона в яслях в няюпумолекулнаводь в каркасных положений. В растворах солей цезия количество замещающих ионов возрастает за счет ионов цезия, поэтому содержание воды в растворах еще меньше.

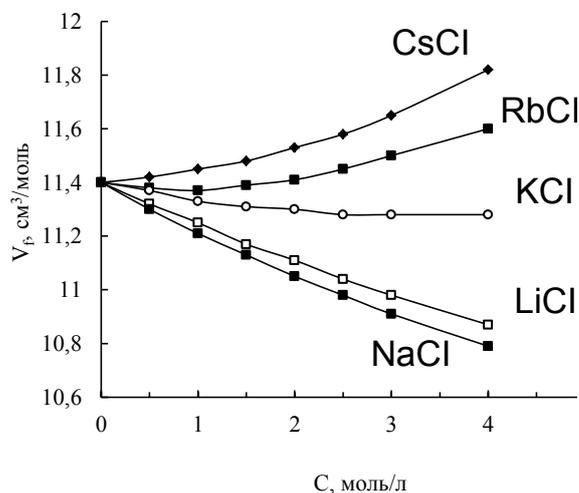


Рис. 4. Изотермы свободного среднего мольного объема растворов хлоридов щелочных металлов

Обращает внимание факт увеличения количества воды в растворе гидроксида натрия в сравнении с чистой водой. Причина в том, что оба иона (Na⁺ и OH⁻) занимают полости, что не уменьшает

количества воды при растворении в ней данного основания, кроме того в электрическом поле обоих ионов происходит электрострикция молекул воды, приводящая к увеличению ее содержания. Поэтому наблюдается некоторый рост количества воды в растворе с концентрацией. Из этого обстоятельства можно сделать вывод, что OH-ионы, как и ионы натрия, внедряются в пустоты, тем более что размеры OH-иона этому не препятствуют ($r_{OH}=0,143$ нм).

В растворе KOH количество воды с ростом содержания электролита уменьшается, поэтому есть основание считать, что часть ионов калия замещает молекулы воды в ее структуре при растворении KOH.

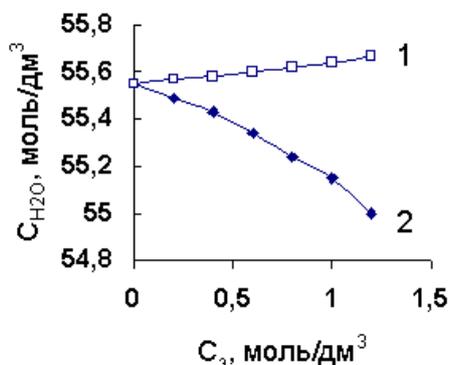


Рис. 5. Зависимость содержания воды в растворах NaOH (1) и KOH (2) от концентрации

При вхождении ионов в воду происходит их гидратация, в результате которой структура растворителя не может не претерпевать определенных деформаций. Обычно отмечают нарушение взаимной упорядоченности молекул воды, которая характерна для чистой воды. Этот эффект безусловно приводит к росту энтропии (эффект разупорядочения). С другой стороны, взаимодействие заряженного иона с диполями воды сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Общий эффект от таких разнонаправленных тенденций зависит от того, какой эффект – разупорядочивающий или упорядочивающий структуру преобладает. Изменения энтропии, связанные с разупорядочивающими структурными деформациями во-

ды (ΔS_{II}), тем больше, чем больше размер иона. Так, этот параметр для анионов Cl⁻, Br⁻, I⁻ равен соответственно: 1,5; 6,6 и 13,1; для катионов K⁺, Rb⁺, Cs⁺: 8,2; 12,5 и 14,1 Дж/(моль·К) [8]. В этом же порядке увеличивается возникающий дефицит воды при растворении данных ионов в воде. То есть, чем больше молекул воды будет вытеснено, тем сильнее изменится ее структура.

Ионы, которые входят в пустоты, характеризуются отрицательными значениями изменения энтропии. Для ионов Li⁺, Na⁺, F⁻ и OH⁻ это величины -13,3; -1,3; -16,6; -20,8 Дж/(моль·К). Поэтому LiOH, NaOH, LiF, NaF структурируют воду, располагая оба иона в пустотах между молекулами воды. При усложнении молекулы вещества изменения в содержании воды раствора еще значительнее. Так, растворение (NH₄)₂CO₃, NH₄ClO₄, NH₄C₂H₃O₂ приводит к потере от 3,5 до 4 молей воды. При растворении 1 моля аминокислот – глицина, аланина, валина, лейцина, фенилаланина – из континуума воды вытесняется 2,5; 3,5; 5,2; 6,0 и 6,8 молей H₂O (рис.6).

Таким образом, рассчитывая величину свободного среднего молярного объема и количество воды в системе можно судить о способе организации раствора при вхождении в воду раст

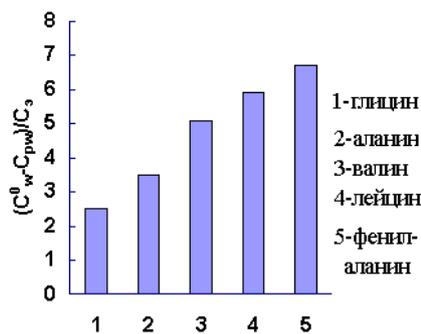


Рис. 6. Количество воды (моль), вытесняемой из чистой воды при растворении одного моля аминокислоты

Список литературы

1. Эйринг К., Лин С.Г. Основы химической кинетики. М.: Мин, 1983. 526 с.
2. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Казань, 1944. - 358 с.
4. Бернал Д., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // Успехи физ. наук. 1934. Т.14. № 5. С.584-644.
5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. - М.: Мир, 1976. - 485 с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных реакций. – М.: Высш. шк., 1988. – 391С.
7. Лященко А.К. Структурные эффекты сольватации и строение водных растворов электролитов // Журн.физ.химии. – 1992. –Т. 66, № 1. – С. 167-184.
8. Яшкичев В.Н., Дергачев Ю.М. // Журн.физ.химии. – 1990. – Т. 64, № 5. - С. 1294.
9. Славинская Г.В. // Журн. Физ. Химии. 2001. Т. 75, N 9. С. 1605.
10. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

Ю.М. Борисов, С. А. Гошев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАУЧУКОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО КАУТОНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

Представлены результаты термографиметрических исследований термической стойкости каучукового связующего каутонов на основе жидких бутадиеновых олигомеров марок СКДН-Н и ПБН.

С целью создания композита, обладающего приемлемой универсальной химической стойкостью, а также с учетом возможности снижения или полной ликвидации других отрицательных свойств, присутствующих бетонам на основе полимеров, в Воронежской государственной архитектурно-строительной академии были начаты исследования по созданию бетонов на основе олигодиенов (жидких каучуков) – каучукобетонов, или каутонов. Первые исследования в этом направлении были проведены Ю.Б. Потаповым и М.Е. Чернышовым [1].

Каучуковым бетонам (каутонам), свойственны благоприятные физико-механические характеристики, высокая химическая стойкость, малоусадочность, вибростойкость, технологичность и т. д. [1].

Композиции на основе жидких каучуков разделяют на ряд структурных подсистем, переходящих одна в другую по типу "матрица" + "включения" [1]:

1. Жидкий каучук + компоненты отверждающей групп – каучуковая матрица (КМ);

2. Каучуковая матрица + мелкодисперсный наполнитель – каучуковое связующее (КС);

3. Каучуковое связующее + наполнители – каучукобетон (КБ).

В дальнейшем необходимо отметить, что каутон обладает конгломератной структурой, состоящей на 88 – 94 % из минеральных наполнителей и заполнителей от всей массы композита. Каучуковое связующее находится в тонкоплёночном состоянии, склеивая между собой частицы наполнителя и заполнителя. Массовая доля каучукового связующего составляет 6 – 12% в зависимости от требуемых физико-

механических характеристик. Таким образом каучуковый композит представляет собой гетерогенную систему как в физико-механическом, так и в теплофизическом отношении.

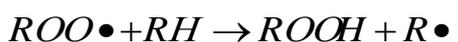
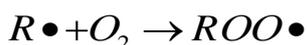
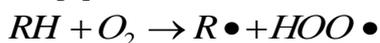
Основным компонентом каучуковой матрицы являются жидкие каучуки. К жидким каучукам относят линейные низкомолекулярные полимеры с консистенцией вязких жидкостей, способные в результате структурирования образовывать пространственно сшитые полимеры.

Характерной особенностью полимеров является способность их макромолекул к разрушению (разрыву химических связей) под действием тепла [2, 3, 4, 5], поэтому поведение каутона при нагреве будет определяться реакцией его полимерной составляющей на температуру.

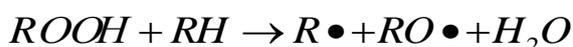
Для изготовления конструктивных элементов из этого материала с требуемым пределом огнестойкости необходимо располагать температурными показателями воспламеняемости, параметрами процесса термического разложения, а также изменениями плотности в зависимости от температуры [3].

Для изучения вышеозначенных характеристик был выбран метод дифференциального термического анализа [6], который проводили на дериватографе Diamond TG/DTA фирмы «PerkinElmer LLG», США. Принцип действия прибора основан на измерении изменения массы твёрдой фазы образца в условиях программированного изменения температуры. В опытах применяли алюминиевый тигель с навеской образца 52 мг. Скорость нагрева печи всегда была постоянной и составляла 10 °С/мин. Процесс нагревания осуществляли при помощи платинового нагревательного элемента, являющегося одновременно темпе-

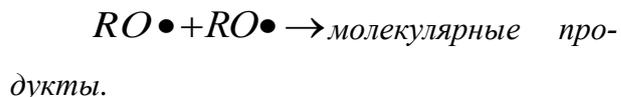
ратурным датчиком. Атмосфера в печи воздушная, стационарная. Управление процессом измерения осуществляли по программному обеспечению Pyris Thermal Manager через персональный компьютер. Исследования проводились в зоне термоокислительной деструкции до 550 °С. Именно в этой зоне происходят химические процессы при деструкции полимера, образуются первичные продукты окисления при температуре до 250 °С - перекиси $HO\dot{O}$, которые являются автокатализаторами цепной реакции окисления. Развитие и разветвление цепи происходит в результате взаимодействия образовавшихся полимерных радикалов с кислородом, а также в результате взаимодействия перекисных полимерных радикалов с новыми молекулами каучука и отрывом от них атомов водорода по схеме [4]:



В промежутке температур 250 ÷ 380 °С 80 ÷ 90 % поглощенного каучуком кислорода находится в виде гидроперекисных соединений $ROOH$, при повышении температуры до 400 °С и выше стойкость гидроперекисей уменьшается и они распадаются на радикалы $RO\bullet$ и $HO\bullet$ или взаимодействуют с молекулами полимера RH по схеме [7]:



Обрыв цепи может происходить вследствие взаимодействия радикалов друг с другом, в результате чего образуются неактивные вещества



Параметры термического разложения каучукового связующего, содержание компонентов которого представлены в табл. 1, представлены на рис.1 и 2: штрихпунктирными линиями выделены области температур, а на самих графиках указаны процессы, характерные для той или иной области.

Из данных ДТА композиций следует, что исследуемые составы образцов имели общий характер изменения термических свойств: у всех образцов на кривой ДТА проявились три экзотермических пика (см. рисунки). Максимум температур для составов образцов представлены в табл. 2.

На кривой ТГ, в зависимости от температуры T °С, проявлялись три временных интервала падения массы ΔM (табл. 3). Третий интервал соответствует полному разрушению олигомера.

Таким образом, термостойкость образцов составила:

$$\text{первого} - T_M = 192 \text{ }^\circ\text{C}; T_{50} = 438 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$\text{второго} - T_M = 121 \text{ }^\circ\text{C}; T_{50} = 430 \text{ }^\circ\text{C};$$

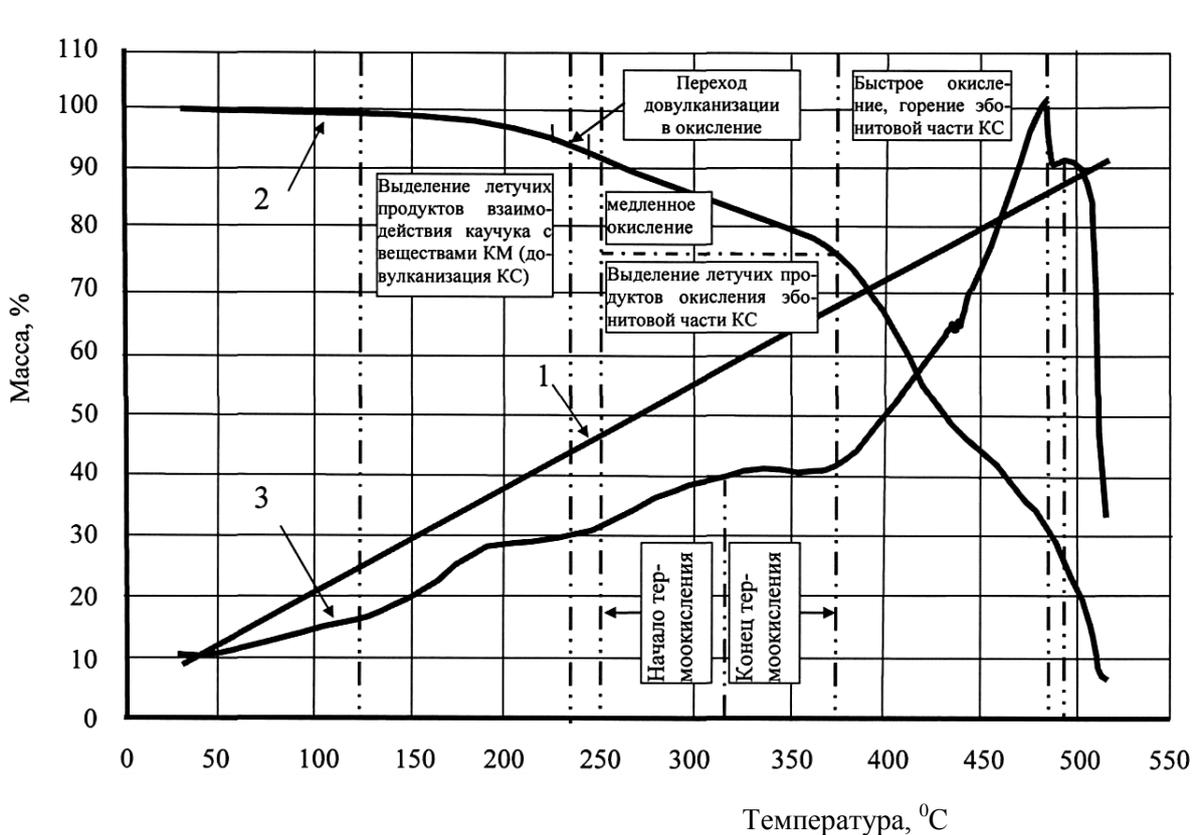
где T_M - температура начала изменения массы, T_{50} - температура при потере образцом 50 % массы.

На рис. 3 представлен совмещенный график результатов испытаний образцов каучукового связующего.

Таблица 1

Содержание компонентов каучукового связующего

Марка каучука	Массовая доля компонентов, %					
	Каучук	Сера	Тиурам - Д	Оксид цинка	Оксид кальция	Зола-унос
ПБН	100	50	5	16,7	5,6	88,9
СКДН-Н	100	50	5	16,7	5,6	88,9



Темпе-
ратура, °C

Рис. 1. Характерные кривые, полученные для образцов резинового связующего на жидком каучуке марки СКДН-Н: 1 – прямая изменения температуры образцов; 2 – термографическая кривая; 3 – кривая дифференциально-термического анализа

Рис. 2. Характерные кривые, полученные для образцов резинового связующего на жидком каучуке марки ПБН: 1 – прямая изменения температуры образцов; 2 – термографическая кривая; 3 – кривая дифференциально-термического анализа

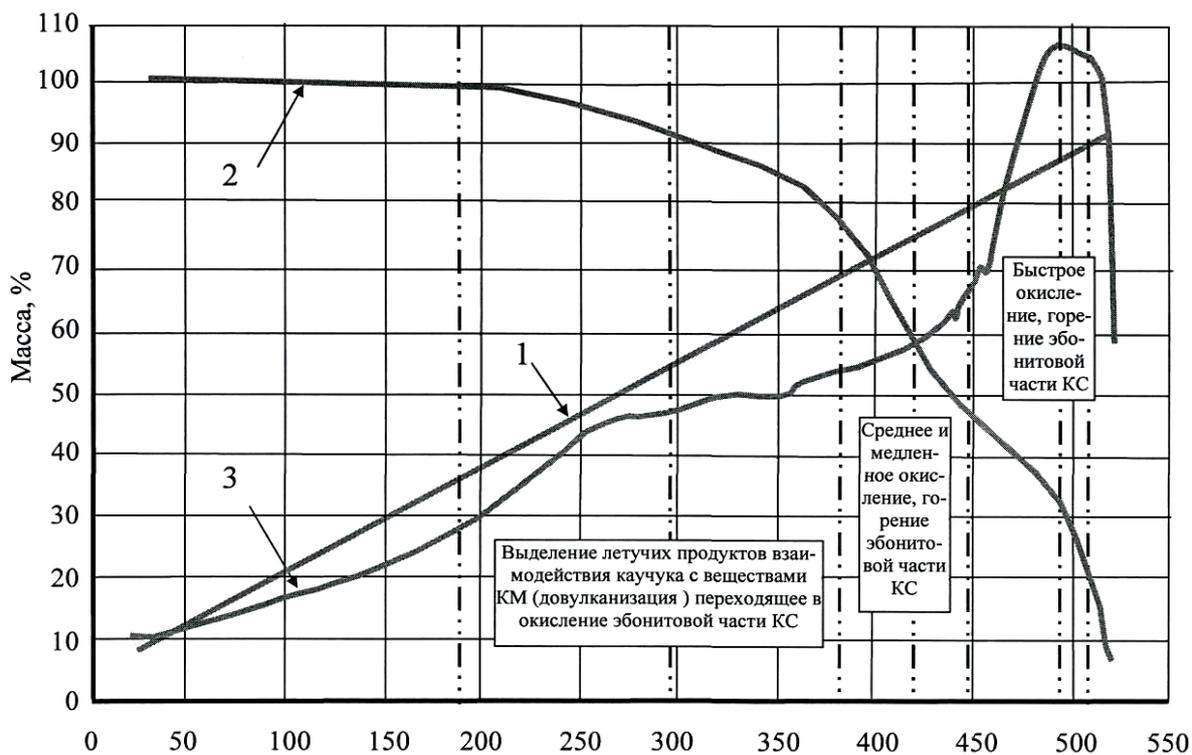


Таблица 2

Максимумы температур для испытуемых образцов (°C)

Образец	1-й пик	2-й пик	3-й пик	4-й пик
1 состав ПБН	255	325	495	512
2 состав СКДН-Н	187	316	484	492

Таблица 3

Падение массы образцов

Период	1 состав ПБН		2 состав СКДН-Н	
	ΔT °C	ΔM %	ΔT °C	ΔM %
1	192 - 296	6,25	121 - 250	8,75
2	296 - 380	12,5	250 - 375	15
3	380 - 512	81,25	375 - 492	76,25

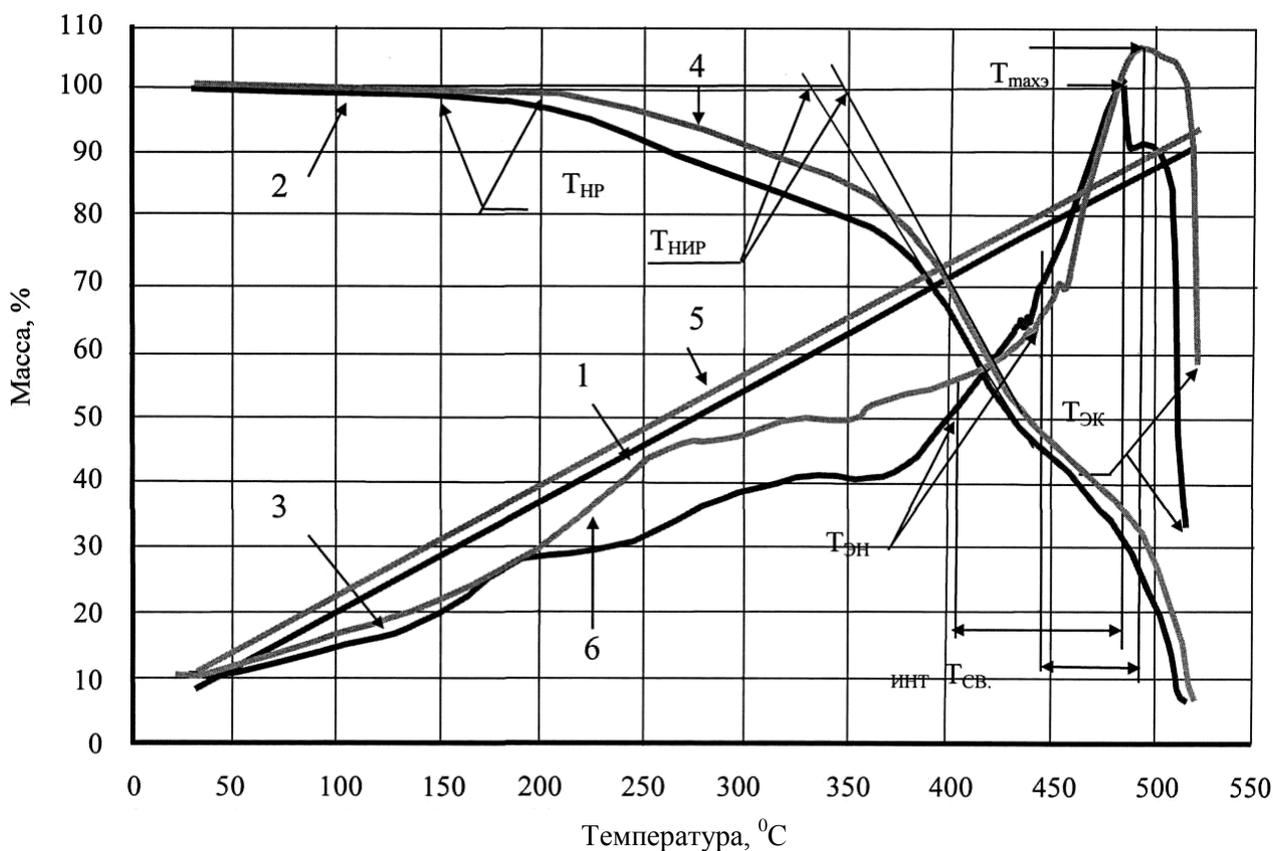


Рис. 3. Совмещённые характерные кривые, полученные для образцов каучукового связующего на жидком каучуке марок ПБН и СКДН-Н: 1, 5 – прямые изменения температуры образцов; 2, 4 – термографическая кривая; 3, 6 – кривая дифференциально-термического анализа

Путем обработки кривых рис. 3, полученных при линейном нагреве образцов,

определили: температурный интервал возможного самовоспламенения материала

(инт $T_{св}$), температуру максимума экзотермической реакции (T_{max}), температуру начала разложения ($T_{нр}$), температуру начала интенсивного разложения ($T_{нир}$), экстра-

полированные температуры начала ($T_{эн}$) и окончания ($T_{эк}$) процессов термоокисления. В табл. 2 приведены числовые значения температурных показателей.

Таблица 2

Температуры зон физико-химических процессов

Образец	Температура, °С					
	$T_{нр}$	$T_{нир}$	$T_{эн}$	$T_{эк}$	инт $T_{св}$	T_{max}
1 состав ПБН	192	333	444	512	444 - 495	484
2 состав СКДН-Н	121	350	406	492	406 – 484	495

Проанализировав графики, представленные на рис. 1 – 3, можно сделать вывод о том, что каучуковое связующее на основе жидкого каучука марки ПБН более термо-

стабильно и, следовательно, изделия на его основе будут менее горючими, а конструкции - более огнестойкими.

Список литературы

1. Потапов Ю.Б., Борисов Ю. М., Макарова Т. В., Пинаев С.А. Высокоэффективные композиты на основе жидких каучуков // Современные проблемы строительного материаловедения: Четвёртые академ. чтения РААСН. Материалы межд. научно – технической конференции // Пенза: ПГАСА. - 1998. - С. 16 – 17.
2. Варнац Ю., Маас У., Диббл Р. Горение, физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г. Л. Агафонова. - Под ред. П. А. Власова. - М: ФИЗМАТЛИТ. - 2006. - 352 с.
3. Кашмаров Ю. А. Новые методы расчёта огнестойкости и огнезащиты современных зданий и сооружений // Пожарная безопасность. - 2002. - №2. - С. 91 – 98.
4. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. - М.: «Химия». - 1976. - 160 с.
5. Петрова О. М., Меньшутин В. П., Горшков В. С. Термодеструкция фенолформальдегидных полимеров в условиях теплового удара // Пластические массы.- 1983.- № 8.- С. 20-21.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир. - 1978. - 526 с.
7. Гарсси Н. Химия процессов деструкции полимеров. - М.: Химия. - 1959. - 216 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИБРОКАУТОНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ДЕЙСТВИИ НАГРУЗКИ

В статье рассматривается влияние длительного действия сжимающей нагрузки на деформационные и прочностные характеристики фиброкаутонa. В ходе испытаний наблюдали изменение деформационных и прочностных характеристик. В результате были получены кривые ползучести и длительного сопротивления, построена рабочая структурная диаграмма. Полученные результаты позволяют определить коэффициент длительности фиброкаутонa и физико-механические характеристики фиброкаутонa с учетом длительного действия нагрузки.

На предприятиях химической промышленности строительные конструкции подвергаются воздействию агрессивных сред. Они снижают прочностные свойства материалов, из которых выполнены эти конструкции, и соответственно их несущую способность. В подобных эксплуатационных условиях необходимо применять конструкции из современных композиционных материалов, сочетающих высокую прочность с химической стойкостью. К таким высокоэффективным материалам относится фиброкаутон (коррозионно-стойкий композит на основе каучукового связующего, дисперсно армированный волокнами из отхода металлокорда).

Однако деформационно-прочностные свойства строительных конструкций, выполненных из химически стойких материалов, под действием длительно приложенных нагрузок претерпевают существенные изменения, которые вызваны ползучестью материала под нагрузкой. В результате чего прочность снижается, а деформативность повышается. Поэтому, чтобы судить о надежности конструкций, выполненных из фиброкаутонa, проводили испытания образцов этого материала на длительное воздействие сжимающей нагрузки.

Изучение ползучести фиброкаутонa проводили на образцах размером 4x4x16 см в специально оборудованной для этого лаборатории с постоянно поддерживаемой температурой 20 ± 2 °С. Для наблюдения за изменением температуры и влажности были установлены термометр и психрометр. Индикаторы часового типа МГП-2 точно с одной микроном, при помощи которых

измеряли деформации, укрепляли попарно при помощи специальных зажимов.

Для испытаний образцов фиброкаутонa на сжатие при длительном действии нагрузки применяли специальные прессы рычаги с двойной передачей, дающие выигрыш в силе в пятьдесят раз. Они были установлены на отдельные фундаменты с эластичной прокладкой и уравновешены.

Для загрузки образцов применяли чугунные разновесы массой 1,2; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 кг. Нагрузку на образец передавали через систему рычагов и шаровые опоры, что давало возможность получить осевое сжатие.

Центрирование образца производили по показаниям индикаторов пробным нагружением малой нагрузкой. Одинаковые показания обоих индикаторов при пробном нагружении, вызывающие деформации $20 \div 30$ мкм, свидетельствовали о приложении к образцу нагрузки без эксцентриситета в одной плоскости. Для исключения эксцентриситета относительно другой плоскости образец поворачивали на 90° и повторяли операцию.

Загружение образцов производили плавно, без рывков со скоростью 60 МПа в минуту. Конец передачи нагрузки фиксировали, и в этот момент снимали показания индикаторов. Усредненный первый отсчет практически давал упругую (начальную) деформацию, по которой определяли модуль деформаций фиброкаутонa. Далее отсчеты снимали через 15 мин, 30 мин, 1 ч и 3 ч ежедневно в течение недели, далее – один раз в десять дней. Всего имелось девять рычажных установок, что обеспечивало возможность вести наблюдение одновременно за восе-

мью образцами, нагруженными разными нагрузками.

Серии образцов нагружали постоянно действующим сжимающим напряжением, составляющим определенную часть от предела прочности, полученного при кратковременных испытаниях контрольных образцов. Испытывали по девять образцов

в серии, нагруженных на 90, 80, 75, 70, 60, 50, 40, 30 и 20 % от предела прочности.

Образцы фиброкаутона имели кратковременную прочность при сжатии 112,5 МПа. Кривые ползучести этих образцов при сжатии приведены на рис. 1, из которого видно, что кривые ползучести фиброкаутона имеют различный характер.

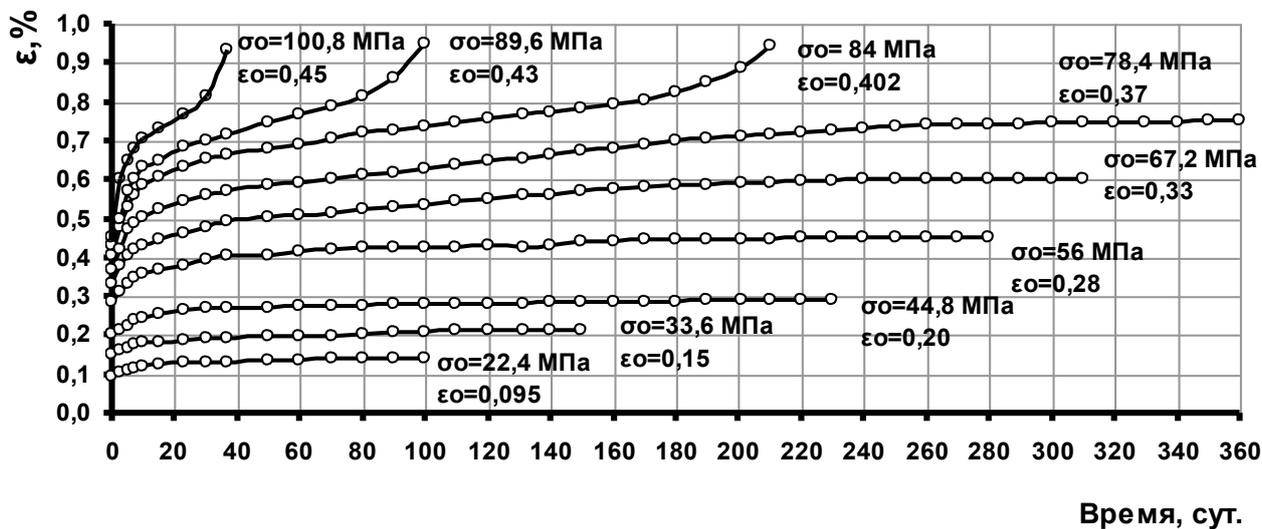


Рис. 1. Кривые ползучести фиброкаутона

При этом выпукло-вогнутый характер кривой на рис. 1 имеют образцы с уровнем загрузки, равном $0,9\sigma_{нч}$, $0,8\sigma_{нч}$ и $0,75\sigma_{нч}$, и незатухающей ползучестью. Они разрушились через 210, 100 и 36 суток соответственно. Образцам с уровнем загрузки, равным $0,7\sigma_{нч}$, $0,6\sigma_{нч}$, $0,5\sigma_{нч}$, $0,4\sigma_{нч}$, $0,3\sigma_{нч}$, $0,2\sigma_{нч}$, свойственны большие деформации в течение первого месяца, после чего наблюдается значительное снижение скорости деформирования. Эти образцы имеют затухающую ползучесть. Они практически прекратили деформирование на момент времени, равный 360 суток.

На рис. 2 изображены деформации образцов, имеющих затухающую ползучесть, полученных на начало (начальные деформации) и конец испытаний (конечные деформации), в зависимости от уровня напряжений. Сплошными линиями изображены зависимости начальных деформаций от напряжений, а прерывистыми – конечных, то есть полных (с учетом ползучести) деформаций образцов.

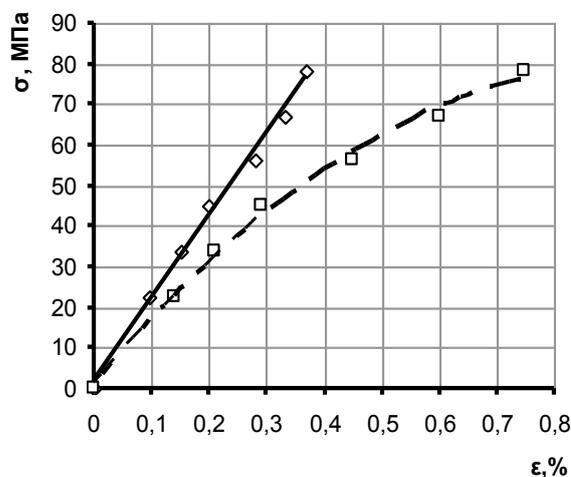


Рис. 2. Зависимость начальных и конечных деформаций фиброкаутона при ползучести на сжатие

Из рис. 2 видно, что зависимости начальных деформаций от напряжений имеют линейный характер, что подтверждается зависимостью « σ - ϵ » при кратковременном воздействии нагрузки на образцы, которая имеет криволинейный участок лишь в конце загрузки. Зависимости полных деформаций от напряжений имеют криволинейный характер, т.е. деформации ползучести нелинейно зависят от уровня нагрузки. Это обусловлено тем,

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МЕТОДИКИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АНАЛИЗА ФЕНОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОТОКОЛОРИМЕТРИИ И ВЭЖХ

Разработаны усовершенствованные методики экстракции фенолов из строительных полимерных материалов и методики их анализа с применением фотоколориметрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. Найдено содержание свободных фенолов в серии отделочных строительных материалов.

В качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений, используемых, для производства отделочных строительных материалов, применяют, антиоксиданты фенольного типа [1, 2]. Наибольшую экологическую опасность представляют строительные и отделочные материалы на полимерной основе, полученные методом поликонденсации фенолов и оксосоединений (фенолформальдегидные смолы и их аналоги), выделяющие в окружающую среду фенолы и альдегиды. При эксплуатации таких материалов часто происходит разрушение верхних слоев покрытий, и в окружающую среду поступают вредные химические вещества, концентрация которых превышает ПДК [3].

Для определения антиоксидантов фенольного типа и свободных фенолов применяют способы, которые требуют больших затрат времени и применения токсичных или дорогих реактивов [4].

В данной работе усовершенствовали пробоподготовку для спектрофотометрической методики и предложили методики ВЭЖХ с УФ-детектированием для определения низших фенолов и фенольных антиоксидантов в отделочных строительных материалах.

Хроматографические методы анализа являются наиболее перспективными для контроля за содержанием фенолов [5-7]. они сочетают в себе высокую чувствительность оптического детектора в УФ- или видимой области и возможность разделения смеси фенолов и сопутствующих компонентов на индивидуальные фракции.

Для определения фенолов в водных

© Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Фан Винь Тхинь, 2008
растворах на уровне ПДК необходимы способы, включающие предварительное концентрирование. Для этих целей часто применяют жидкостно-жидкостную экстракцию, которая характеризуется простотой выполнения [8].

Перспективным является применение в качестве экстрагентов фенолов бинарных сольвентов, которые традиционно применяются как подвижные фазы в высокоэффективной жидкостной хроматографии [9]. Бинарные экстрагенты в комплексе с высаливателями наиболее перспективны для извлечения фенолов из водных сред и твердых матриц. Применение высаливателей при экстракции фенолов из воды позволяет получить двухфазную систему: солевой раствор – водно-органическая фаза даже для таких полярных растворителей, как метанол и ацетонитрил. Смеси этих растворителей с водой применяются в качестве подвижных фаз в самом распространенном в аналитической практике обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ. Из этих растворителей предпочтение отдается более дорогому ацетонитрилу, так как водно-ацетонитрильные смеси обладают уникальным набором хроматографических свойств, а для работы с токсичным метанолом требуется специальное разрешение и дополнительная отчетность. Варьируя количество высаливателя в водной фазе, можно получить органическую фазу, состав которой соответствует практически целесообразной азеотропной смеси ацетонитрил – вода (84:16), или смеси, близкой по составу к

применяемому элюенту, что повышает качество и надежность методики.

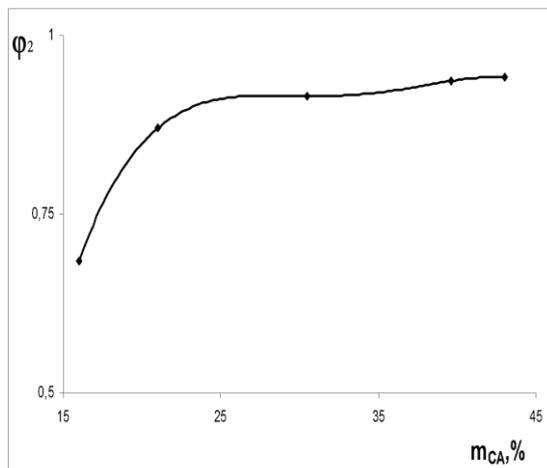


Рис. 1. Зависимость содержания ацетонитрила (φ_2) в водно-органической фазе от массовой доли сульфата аммония ($m_{СА}$) в водно-солевой фазе

Нами установлено, что разделение на две фазы в экстракционной системе ацетонитрил – водно-солевой раствор происходит в том случае, если концентрация высаливателя в водно-солевом растворе находится в интервале от 16 до 43 %. При более низких концентрациях высаливателя вторая фаза не образуется. Найденная нелинейная зависимость доли ацетонитрила в экстрагенте φ_2 от $m_{СА}$ позволяет произвольно менять величину φ_2 от 0,68 до 0,94, меняя содержание высаливателя.

В работе применяли фенол, *о*-крезол, гидрохинон, пирокатехин и резорцин квалификации х.ч. (Merck, Германия) и растворитель – ацетонитрил квалификации о.с.ч. для ВЭЖХ (Merck, Германия). Высаливатель $(NH_4)_2SO_4$ квалификации х.ч., практически нерастворим в ацетонитриле. Извлечение фенолов из водно-солевых растворов осуществляли по разработанной ранее методике [10]. Соотношение объемов исходных фаз: $r = \frac{V_g}{V_o} = \frac{100}{10}$. Путем построения тройных концентрационных

диаграмм сульфат аммония – вода – ацетонитрил получены составы водно-солевой и органической фаз [11]. Хроматографическое определение осуществляли на хроматографе «Милихром-5» с УФ-детектором. Анализ проводили методом обращенно-фазовой микроколоночной высокоэффективной хроматографии: колонка 80×2 мм, сорбент – Диасорб 130-С₁₆Т (размер частиц 6 мкм); подвижная фаза – смесь ацетонитрил - вода в объемном соотношении 80:20; аналитическая длина волны - 274 нм; расход подвижной фазы - 120 мкл/мин; время анализа - 15 минт.

В табл. 1 приведены коэффициенты D и степень извлечения R (%) фенолов, найденные для 5 экстракционных систем, в которых варьировалось соотношение ацетонитрила и воды в указанном диапазоне. Наблюдается рост величины D при увеличении обводненности экстрагента от 0 до 30 % в 1,8-2,5 раза. Особенно сильно возрастает величина D для пирокатехина. Очевидно, что этот эффект вызван увеличением растворимости фенолов в более полярном смешанном растворителе. Таким образом, при экстракции низших и гидрофильных фенолов наблюдается синергетический эффект от увеличения доли воды в бинарном полярном экстрагенте. Следует отметить, что $(NH_4)_2SO_4$ в водно-ацетонитрильной фазе практически нерастворим.

Коэффициент D для дигидроксibenзолов уменьшается с ростом их гидрофобности. В то время как для алкилфенолов в широком диапазоне изменения их гидрофобности в целом наблюдается обратная тенденция.

Для выяснения причин варьирования величины D в разных экстракционных системах изучены изотермы поверхностного натяжения водно-ацетонитрильной фазы.

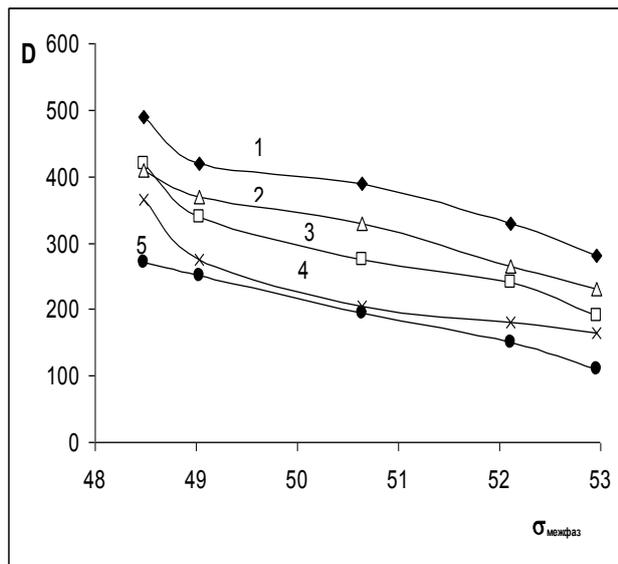


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения D фенолов от величины межфазного натяжения на границе между водно-солевым раствором и водно-ацетонитрильной фазой: 1 – фенол; 2 – о- крезол; 3 – гидрохинон; 4 – резорцин; 5 – пирокатехин.

Найдено, что изотерма бинарной системы вода – ацетонитрил при 25 °С адекватно описывается полиномиальным уравнением:

ватно описывается полиномиальным уравнением:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - 2,9\sigma_1\varphi_2 + (7,14\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2 + (\sigma_2 - 7,14\sigma_2)\varphi_2^3,$$

где σ_{12} – поверхностное натяжение водно-органической фазы вода – ацетонитрил; σ_1 – поверхностное натяжение воды, σ_2 – поверхностное натяжение ацетонитрила; φ_2 – объемная доля ацетонитрила в водно-органическом растворе.

Найдено, что межфазное натяжение на границе водно-солевой раствор – водно-ацетонитрильная фаза существенно снижается с уменьшением содержания сульфата аммония в водном растворе и увеличением φ_1 (содержанием H_2O) в водно-органической; кривая имеет нелинейный вид и при достижении объемной доли воды ~20% $\sigma_{\text{межфаз}}$ практически не изменяется.

На рис. 2 приведены зависимости D фенолов от содержания воды в водно-органической фазе и межфазного натяжения.

Таблица 1

Коэффициенты распределения и степень извлечения фенолов в системе вода – ацетонитрил $n=5, P=0.95$

φ_2	фенол		о-крезол		гидрохинон		резорцин		пирокатехин	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
0,69	490	98,0	420	97,7	410	97,6	365	97,3	270	96,4
0,84	450	97,8	370	97,3	400	97,6	320	97,0	250	96,1
0,87	420	97,6	340	97,1	370	97,1	275	96,4	195	95,1
0,92	390	97,5	275	96,5	330	97,0	205	95,3	150	93,1
0,94	330	97,0	240	96,0	265	96,3	180	94,5	110	91,6

Нами установлено, что наиболее универсальным составом для экстракции является азеотропная смесь ацетонитрил – вода (84:16), которая образуется при добавлении 17,5 % $(NH_4)_2SO_4$ в водную пробу. Эта смесь с практической точки зрения интересна тем, что легко регенерируется для многократного применения в качестве экстрагента. Она также может быть использо-

вана в качестве растворителя в готовой пробе.

Ход анализа. Для хроматографического определения фенолов анализируемый водный раствор (100 мл), содержащий фенолы, подкисляли серной кислотой до pH 2-3, добавляли ~ 21 г сульфата аммония и 10 мл ацетонитрила и экстрагировали в делительной воронке на вибросмесителе в течение 15 мин. После расслаивания систе-

мы органический слой отделяли и определение фенолов осуществляли в изократическом режиме на жидкостном хроматографе Breeze фирмы Waters (США) с УФ-детектором: подвижная фаза вода – ацетонитрил (7:3) + 0,5 % об. H_3PO_4 , сорбент Диасфер 110-С₁₈, размер частиц 6 мкм, размер колонки 4×250 мм. Времена удерживания гидрохинона – 3,7 мин, резорцина – 4,2 мин, пирокатехина – 4,7 мин; фенола – 9,0 мин, *o*-крезола – 11,7 мин, аналитическая длина волны 274 нм; расход подвижной фазы 0,8 мл/мин; объем вводимой пробы 5 мкл.

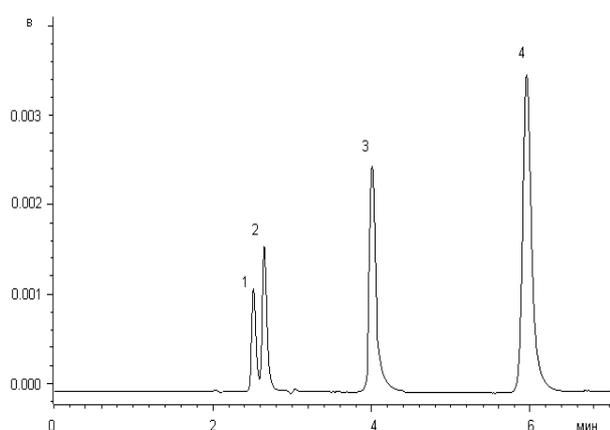


Рис. 3. Хроматографическое разделение алкилфенолов в условиях изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ (Nucleosil 100-С₁₈, 5 мкм, 4×250 мм, 274 нм, вода – ацетонитрил 1:4, расход элюента 1 мл/мин, пробы 20 мкл): 1 – фенол; 2 – *o*-крезол; 3 – *o*-трет-бутилфенол; 4 – ионол

Для хроматографического разделения фенола, крезолов, *o*-третбутилфенола и ионола применяли следующие условия изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ: сорбент Nucleosil 100-С₁₈ (размер частиц 5 мкм), размер колонки 4×250 мм, длина волны 274 нм, элюент вода – ацетонитрил 1:4, расход элюента 1 мл/мин, объем пробы 20 мкл, времена удерживания фенола – 2,5 мин; крезолов – 2,7 мин (изомеры не разделяются), *o*-трет-бутилфенола – 4,1 мин; ионола – 6,3 мин.

На рис. 3 приведен образец хроматограммы смеси ионола и фенолов разного строения.

Для спектрофотометрического анализа свободных фенолов в составе строительных материалов, экстрагированных ацетонитрилом, проводили реэкстракцию. Для этого в цилиндр с притертой пробкой отбирали 10 мл водного раствора аммиака с концентрацией 1,6 моль/л (рН~9), добавляли до насыщения 6,28 г неорганической соли (сульфат аммония) и 1 мл ацетонитрила, в котором были выдержаны в течение 48 ч измельченные до размеров примерно 5×5 мм образцы строительных материалов. Цилиндр с аликвотой встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин. После расслоения фаз (10 мин) содержание фенолов в равновесном водном растворе находили спектрофотометрически. Для анализа брали 5 мл водного раствора пробы, к которому добавляли 0,2 мл фотометрического реагента, и проводили измерение оптической плотности в УФ-области при длине волны $\lambda = 406$ нм. Измерения проводили относительно холостой пробы, содержащей все компоненты, кроме фенолов. Для приготовления фотометрического реагента 0,2 г 4-нитроанилина растворяли в 32 мл НСl конц. ($d = 1,183$ г/см³) в колбе на 250 мл и доводили водой до метки. К 20 мл полученного реактива добавляли 5 мл раствора 1 %-го нитрита натрия и 3-4 капли раствора 0,7 %-го бромиды калия.

Концентрацию фенолов в равновесных растворах рассчитывали по линейному уравнению градуировочного графика без свободного члена: $A = 17,175 c$, где A – оптическая плотность раствора пробы, c – концентрация фенола.

При анализе водных смывов на содержание фенолов опускается стадия реэкстракции.

Достоверность полученных результатов калибровки методик проверяли методом «введено-найдено» (табл. 2). Полученные результаты надежны ($t_{расч} < t_{табл}$) и воспроизводимы.

Систематическая погрешность среднего результата незначима, поэтому можно считать, что доверительная граница суммарной погрешности равна доверительной границе случайной погрешности.

Таблица 2

Результаты определения фенола, крезолов, *о-трет*-бутилфенола и ионола в 2-х модельных смесях, с концентрацией каждого аналита по 1,00 и 0,10 мг/л соответственно, n=5, P=0,95

Введено, мг/л			Найдено, мг/л	$\pm\sigma$	S_r	W, %
фенол						
1,00			1,05	0,05	0,044	4,8
0,10			0,09	0,007	0,006	7,7
крезолы			Крезолы (суммарное содержание)			
<i>о-</i>	<i>М-</i>	<i>п-</i>				
1,00	1,00	1,00	3,07	0,07	0,061	2,3
0,10	0,10	0,10	0,29	0,008	0,007	2,8
<i>о-трет</i> -бутилфенол						
1,00			0,98	0,04	0,035	4,1
0,10			0,11	0,006	0,005	5,5
ионол						
1,00			0,97	0,03	0,026	3,1
0,10			0,09	0,004	0,004	4,5

Содержание фенолов в экстракте рассчитывали по линейной градуировочной зависимости площади пика от концентрации без свободного члена $S=Kc$ (линейный диапазон $c=0-1,5$ мг/л): например, для фенола $S=41,68 c$; для *м*-крезола $S=55,72 c$; для *о-трет*-бутилфенола $S=15,10 c$; для ионола $S=5,29 c$. Выбор диапазонов градуировки обусловлен необходимостью обнаружения низших фенолов на уровне от 1 до 1000 ПДК. За счет экстракционного концентрирования предел обнаружения фенола в материалах составил 0,0005 мг/л (0,5 ПДК), крезолов - 0,0006 мг/л (0,15 ПДК), ионола – 0,015 мг/л.

Методики были апробированы при анализе моющихся обоев, потолочной плитки и материала жалюзи.

Анализы данных отделочных материалов (табл. 3) показали наличие свободных фенолов в водных смывах и ацетонитрильных экстрактах из этих материалов. Их суммарное содержание в смывах превышает ПДК для фенола в водопроводной воде в 1,25-3 раза, но не превышает фенольный индекс (сумма содержаний фенола, крезолов и ксиленолов, равная 0,25 мг/л для водопроводной воды). В ацетонитрильных экстрактах содержание фенолов в 1,5-4 раза выше, чем в водных смывах. Обнаружено, что при эксплуатации рулонных материалов

в течение 100-140 суток содержание свободных фенолов в ацетонитрильном экстракте возрастает, как правило, в 1,6-2,5 раза, что можно объяснить деструкцией компонентов рулонного материала (полимеров, наполнителей, бумаги и красителей) за счет воздействия внешних факторов. Наличие в материалах токсичных низкомолекулярных фенолов может быть связано и с тем, что они используются либо как мономеры для получения поликонденсационных полимеров, либо как антисептики, фунгициды и дешевые антиоксиданты, светостабилизирующие добавки.

Анализ ацетонитрильных экстрактов из обоев и жалюзи с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием показал наличие во всех изученных материалах свободного фенола, крезолов и фенольных антиоксидантов типа ионола и др. (от 3 до 5 соединений фенольного типа в образце), причем в обоях с полимерными покрытиями на основе полиакрилатов и латексов суммарное количество свободных фенолов в 2-3 раза выше, чем в обоях с виниловыми покрытиями и без полимерных покрытий.

Следует отметить, что токсичность крезолов в 4 раза меньше токсичности самого фенола, а алкилфенолов (ПДК 0,1 мг/л) – в 100 раз. В целом, исследованные материалы безопасны при их правильной эксплуатации в условиях типового офисного помещения.

Содержание свободных фенолов в водных смывах и ацетонитрильных экстрактах

Материалы	Количество пиков в экстакте	Идентифицированные пики	В водных смывах	В ацетонитрильных экстрактах
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	1 пик	Фенол	0,0013 ²	0,0033 ¹ ; 0,0020 ²
Обои виниловые на флизелиновой основе	1 пик	Фенол	0,0013 ²	0,0020 ¹ ; 0,0023 ²
Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст	6 пиков	Фенол Крезолы Ионол	0,0016 ² - -	0,0058 ¹ 0,0082 ² 0,0038 ² 0,0077 ²
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	4 пика	Фенол Крезолы о-трет-бутил-фенол	0,0030 - -	0,0097 ¹ 0,0029 ² 0,0044 ² 0,0098 ²
Обои бумажные однослойные гофрированные	-	Фенольной индекс	0,0020 ²	0,0035 ¹ 0,0022 ²
Обои бумажные влагостойкие, покрытые водостойкими латексами	-	Фенольной индекс	0,0013 ²	0,00076 ¹ 0,0033 ²
Обои бумажные дуплексные (двойная бумага)	-	Фенольной индекс	0,0022 ²	0,0091 ¹ 0,0039 ²
Обои бумажные однослойные	-	Фенольной индекс	0,0013 ²	0,0028 ¹ 0,0017 ²
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн синий»	8 пиков	Фенол Крезолы о-трет-бутил-фенол Ионол	0,0069 ² 0,0022 ² 0,0098 ² 0,0124 ²	0,0022 ² 0,0080 ² 0,0255 ² 0,0093 ²
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн темносиний»	6 пиков	Крезолы о-трет-бутил-фенол	— 0,0025 ²	0,0086 ² 0,0103 ²
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн белый»	-	Фенольный индекс	-	0,0020 ²
Потолочная полимерная плитка белая со светлорыжевными фрагментами	9 пиков	Фенол Крезолы о-трет-бутил-фенол Ионол	0,0008 ² — 0,0080 ² 0,0093 ²	0,0014 ² 0,0140 ² 0,0137 ² 0,0310 ²
Отделочные полимерные панели белые	8 пиков	Фенол крезолы о-трет-бутил-фенол Ионол	0,0001 ² 0,0015 ² 0,0054 ² 0,0077 ²	0,0350 ² — 0,0235 ² 0,0155 ²
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	8 пиков	Фенол о-трет-бутил-фенол Ионол	0,0028 ² 0,0061 ² 0,0085 ²	0,0023 ² 0,0961 ² 0,0621 ²

¹ – материалы после трехмесячной эксплуатации

² – вновь приобретенные материалы, не подвергавшиеся воздействию света

Список литературы

1. Стяжкин В.М. Гигиенические основы оптимизации производства и применение полимерных материалов в строительстве.- Автореф. доктор. дис...- М. - 1992. – 64 с.
2. Жукова В.В. Внутренняя среда зданий полносборного домостроения на полимерной основе и её влияние на здоровье населения. - Автореф. канд. дис...- М. - 1993. - 23 с.
3. Грасси Н., Дж. Скотт. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Мир, 1988. - 446с.
4. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А. Современные химические методы исследования строительных материалов.- М.: Химия. - 2003. - 224 с.
5. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение // Успехи химии. - 2006. – Т. 75, № 4. – С. 366-379.
6. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. - Воронеж: Изд-во. Воронеж. ун-та, 2003. - 300 с.
7. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. – Воронеж: РИЦ ЕФ ВГУ. - 2003. – 300 с.
8. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование фенолов. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. - 2005. – 260 с.
9. Подолина Е.А., Коренман Я.И., Харитоновна Л.А. Экстракционно-хроматографическое определение фенола в полярных бинарных экстрактах // Журн. прикл. химии. - 2005. - Т. 78, №12. - С. 2067-2069.
10. Пат. 2205398 Россия, МПК 7G 01 N 30/02. Способ определения гидрохинона и пирокатехина в водных растворах / Л.А Харитоновна, Я.И. Коренман, О.Б.Рудаков (Россия). – 200113596/28; Заявлено 24.12.2001; Опубл. 27.05.2003, Бюл.№15 // Изобретения. – 2003. - №15 (ч. II). – С.479.
11. Ермолаева Т.Н. Экстракция моно- и полифункциональных ароматических соединений гидрофильными растворителями – общие закономерности и электрохимический анализ неводных концентратов. - Дисс. докт. хим. наук. - М., МГУ. - 1999. - 350 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

*Электростальский филиал
Московского института стали и сплавов, Россия*

О.Б. Байдичева, И.В. Бочарникова, О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин

ПРИМЕНЕНИЕ СКАНЕРМЕТРИИ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучены возможности цифровых технологий с использованием офисных планшетных сканеров в мониторинге контроля качества отделочных материалов на примере обоев на бумажной основе и тонкоизмельченного мела.

Для отделочных строительных материалов важнейшее значение имеет их внешний вид, на который оказывают влияние как исходные свойства, например, морфология поверхности, интенсивность окраски, так и свойства, проявляющиеся в ходе эксплуатации: светостойкость, влагостойкость, устойчивость к загрязнению или истиранию и т.д.

На сегодняшний день на рынке потребителю представлен широкий круг отделочных материалов – водоземлюсионные краски, шпатлевки, штукатурки и приравненные к ним материалы, обои, пленки, стеновые полимерные покрытия, плитки, панели. Одним из наиболее распространенных отделочных материалов являются обои на бумажной основе. Для современных обоев на бумажной основе характерно наличие рисунков, тиснений, специальных покрытий, в том числе на флизелине, с нанесением акриловых, виниловых, латексных полимеров. Долговечность обоев зависит от интенсивности эксплуатации помещения, условий освещенности, влажности и температуры. Средняя долговечность обыкновенных обоев 6, а водостойких – 8 лет. В России действует ГОСТ 6810-86 «Обои», где содержатся технические требования стандарта: плотность, стойкость к воздействию света от выгорания, паропроницаемость, стойкость к влажной протирке [1].

В нашей работе представлена оригинальная современная методика для периодического контроля стойкости к воздействию света от выгорания отделочных мате-

риалов (светостойкости, устойчивости к загрязнению или истиранию), не требующая специализированного оборудования, дополнительных расходных материалов и высокопрофессиональных специалистов.

Для мониторинга (контроля) внешнего вида и свойств отделочных материалов с помощью данной методики требуется только типовое офисное оборудование, позволяющее получать цифровое изображение образца (планшетный сканер, веб-камера или фотоаппарат, совмещенный с компьютером) и программа, разработанная коллективом авторов в среде математического пакета Mathcad.

Нами была исследована репрезентативная выборка восьми образцов обоев, представленных на рынке отделочных материалов г. Воронежа и десяти образцов мела. Обои исследовали на динамику изменения интегральной цветности в ходе эксплуатации. Для образцов мела контролировали белизну.

При изучении обоев условия эксперимента соответствовали условиям в типичном офисе: прямое естественное освещение через окно площадью 200х200 см², площадь помещения 20 м². На обои, кроме освещения, воздействовали кислород воздуха, влажность, запыленность и человеческий фактор (в помещении работали 4 человека). Для контроля образцы обоев поместили в темный герметичный бокс. Сканерметрические измерения цветности проводили один раз в неделю в течение года. За результат брали среднеарифметическое значение 2-х параллельных измерений. В табл. 1 представлено описание исследуемых образцов обоев.

№ образца	Характеристика обоев
1	Обои виниловые на бумажной основе "супермойка"
2	Обои виниловые на флизелиновой основе
3	Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст
4	Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров - "акриловые"
5	Обои бумажные однослойные гофрированные
6	Обои бумажные влагостойкие, покрытые водостойкими латексами
7	Обои бумажные дуплексные (двойная бумага)
8	Обои бумажные однослойные

При оценке цвета образцов использовали цветовую модель RGB, которая наиболее часто используется в профессиональных и типовых компьютерных программах, обрабатывающих цифровое изображение [2]. В шкале RGB значение каждого цветового компонента измеряется в интервале от 0 до 255 условных единиц. Белый цвет оценивается как $C_W=(255, 255, 255)$, черный цвет соответствует набору цветовых компонент $C_0=(0, 0, 0)$, красный — $C_R=(255, 0, 0)$, зеленый — $C_G=(0, 255, 0)$ и синий — $C_B=(0, 0, 255)$.

В среде математического пакета Mathcad разработаны утилиты, позволяющие оценивать по цифровому изображению интегральную цветность образца или размеры элементов поверхности (морфологию). Mathcad является широко известным математическим редактором, позволяющим проводить научные и инженерные расчеты, используя готовые алгоритмы численных методов. Особенность работы с пакетом Mathcad заключается в том, что в его рабочую область достаточно вводить математические выражения в виде, приближенном к принятому в математической литературе [3]. В последних версиях программы (например, Mathcad 11) добавлена панель Picture (англ. рисунок), включающая средства для вставки и редактирования рисунков и позволяющая создавать собственные утилиты для анализа цветовой информации и структуры растрового изображения.

Для определения цветности использовали графические изображения обоев,

получаемые сканированием образцов с помощью планшетного сканера.

Сканированное изображение образцов помещали в созданную утилиту и автоматически измеряли усредненные величины компонент R, G и B, полученные на площади изображения размером 2 см^2 .

Так как самый важный фактор воздействия на обои — солнечное излучение, на рис. 1 и 3 показана динамика изменения цветности обоев в зависимости от времени, учитывающего продолжительность воздействия дневного освещения, а на рис. 2 показано количество солнечного сияния (продолжительность дня) в течение календарного года в Центрально-Черноземном регионе. Эксперимент был начат 2 февраля 2006 г. Видно, что максимальные изменения для всех компонент цвета (R, G, B) наблюдаются, как правило, в течение первых 2-х месяцев, что соответствует примерно 1000 часам дневного освещения. Эти изменения в цветности обоев (увеличение или уменьшение значений R, G, B) совпадали с календарным увеличением продолжительности дня. Можно выделить образцы, показавшие высокую светостойкость за период наблюдения (образцы 2, 3, 5), образцы с выраженным изменением цветности (образцы 1, 4 и 7). В целом цветность обоев изменяется нелинейно и немонотонно: общая интенсивность окраски может как падать, так и возрастать. Это связано с различающейся светостойкостью разных красителей (одни красители дольше сохраняют интенсивность цвета, другие быстрее разрушаются). Практически белые обои № 3 за время испытаний приобрели

рели желто-сероватый оттенок за счет некоторой запыленности и деструкции ма-

териала.

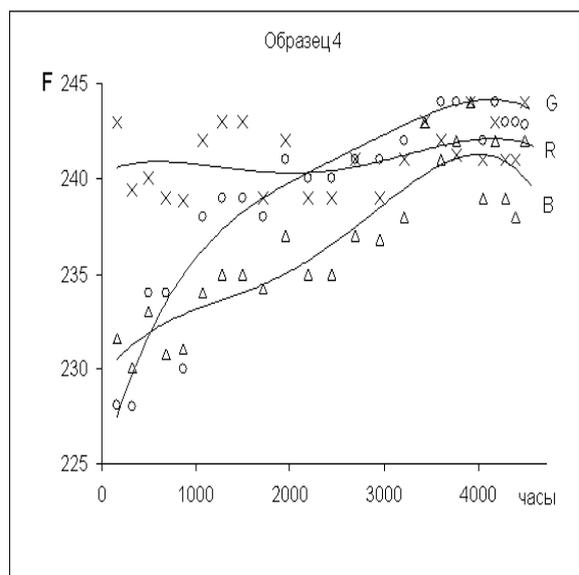
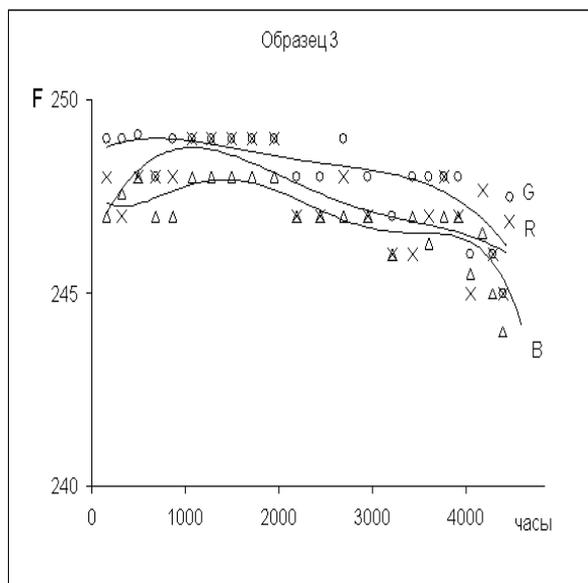
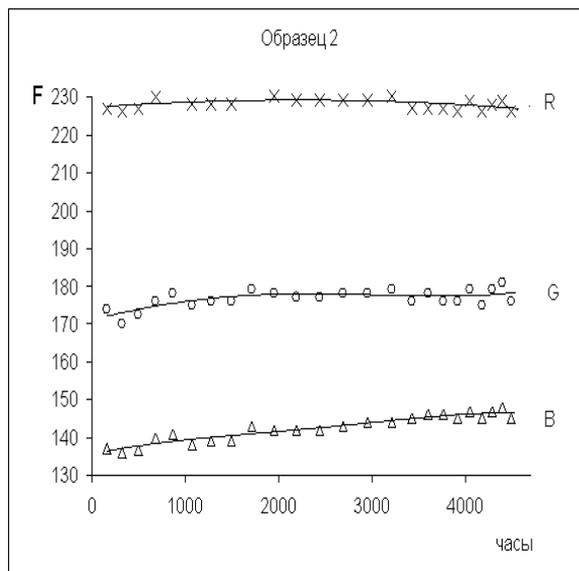
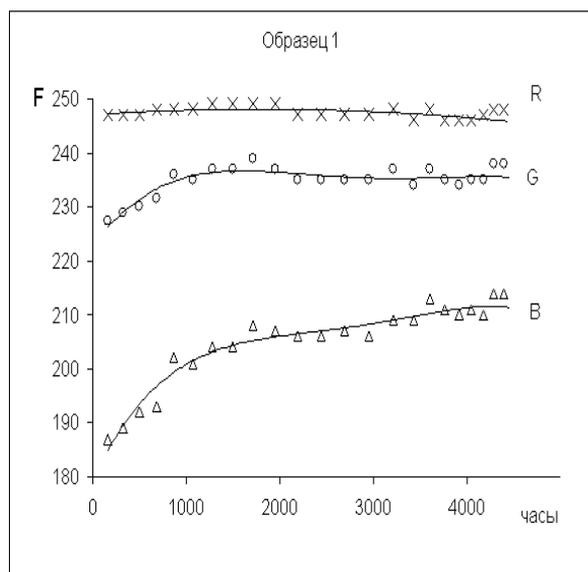


Рис. 1. Изменение параметров цветности образцов обоев № № 1-4 в зависимости от продолжительности воздействия естественного освещения

После мойки обоев водой с синтетическим моющим средством параметры RGB сместились в сторону белого цвета. Интенсивность окраски других обоев после мойки также изменилась по всем трем

компонентам на 5-9 % от исходной, преимущественно в сторону осветления (кроме образца 8, который, наоборот, стал на 7-9 % темнее).

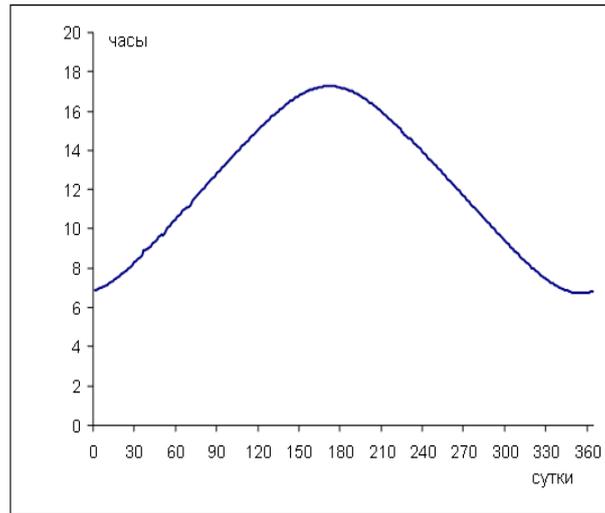


Рис. 2. Годовые изменения продолжительности дня в г. Воронеже

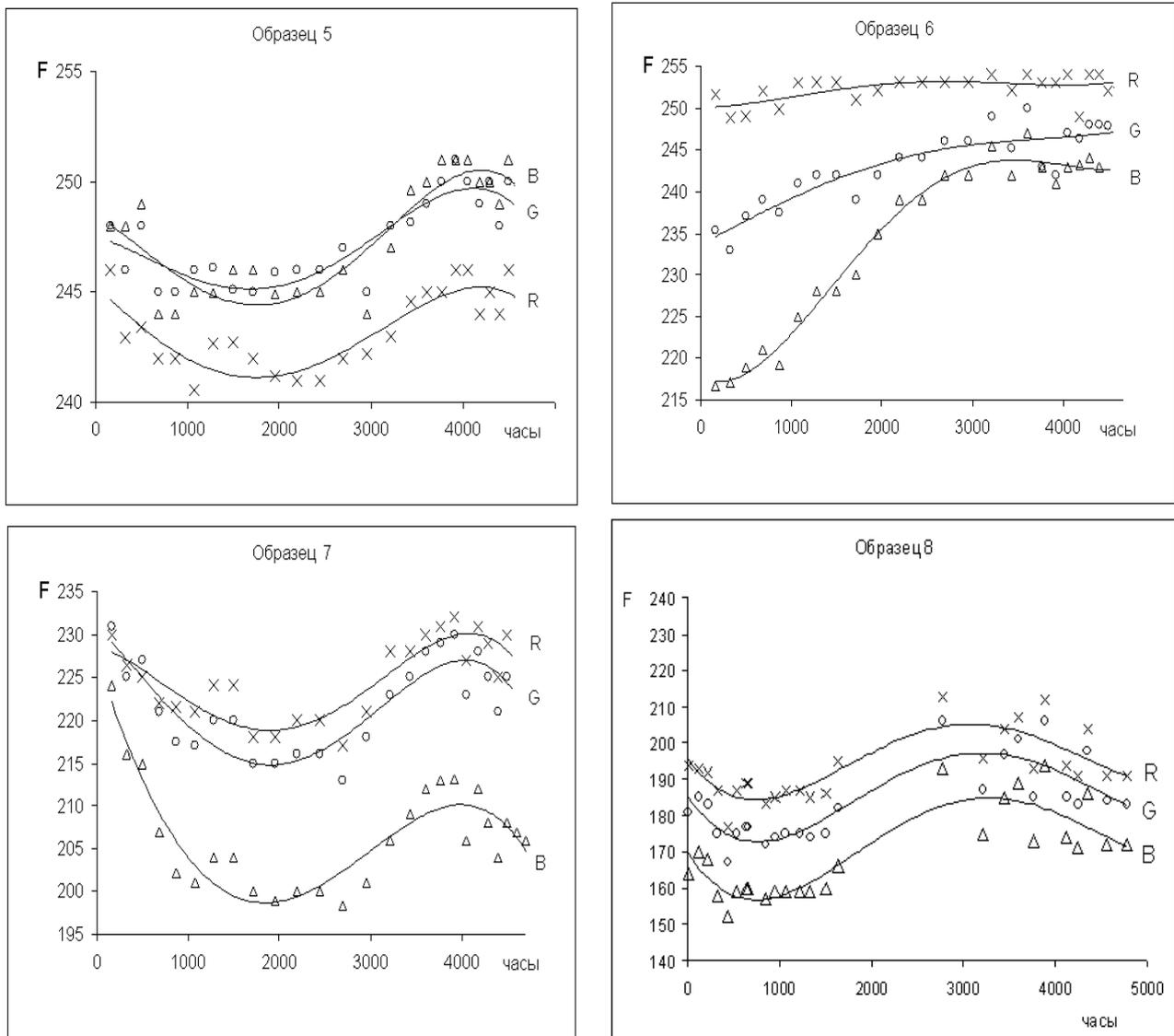


Рис. 3. Изменение параметров цветности образцов обоев № № 5-8 в зависимости от продолжительности воздействия естественного освещения

В некоторых случаях важным параметром при оценке свойств материала является его белизна. Белизной в технике называется степень приближения отражательной способности поверхности образца к идеальной белой поверхности с идеальным рассеиванием. Её определение является необходимым параметром при оценке соответствия продукта ГОСТу или ТУ в ряде отраслей производства: в строительной, текстильной, бумажной и других отраслях промышленности. Белизна в значительной степени является величиной субъективной. Для её количественного определения применяются специализированные приборы, по принципу действия аналогичные лабораторным фотоэлектроколориметрам (например, белизномер РЗ-БПЛ, применяемый в мукомольной и хлебопекарной промышленности) и выражающим значения белизны в условных единицах [4].

В данной работе применили сканерметрическую методику для оценки белизны порошков мела. В качестве образцов использовали порошки известняков месторождений Воронежской области. Природный мел – тонкодисперсный порошок осадочной горной породы CaCO_3 . В малярных работах мел применяют для изготовления грунтовок, шпатлевок, при изготовлении различных составов для проведения окрасочных работ. Высококачественный мел используют для изготовления изделий на бумажной основе, в том числе обоев. Мел применяют также в качестве наполнителя и пигмента [2].

Для определения белизны образцы молотого известняка, отмеренные объёмным методом, помещали в цилиндрическую кювету из оптического стекла ($\varnothing 30$ мм, $h=5$ мм) с полированным днищем. Пластмассовым пуансоном образцы осторожно прессовали для доведения до постоянной насыпной плотности и затем сканировали. Условия сканирования: цветовой режим True Color (16,5 млн. цветовых оттенков), оптическое разрешение - 300 dpi,

режим сканирования плоских оригиналов, формат сохранения файлов - jpg.

Как уже отмечено выше, в модели RGB белому цвету соответствуют следующие значения компонент R, G и B – 255; 255; 255 [2]. Таким образом, для анализа белизны W, то есть степени приближения к идеальному белому цвету, можно использовать сумму параметров яркости этих компонент (R, G и B). Эту величину предлагается нормировать относительно значений цветности эталона:

$$W = \frac{(R + G + B)}{765} \times 100,$$

где W – белизна, %; R, G и B – яркость соответствующего компонента модели RGB. Величина 765 соответствует максимально возможной сумме компонентов R, G и B для «абсолютно белого» образца. Преимуществом рассматриваемой методики является отсутствие стандартного образца.

Измеренные значения белизны для 10 образцов известняка представлены в табл. 2. Важно отметить, что визуально отличить белизну анализируемых образцов мела или их цифровых изображений практически невозможно. Для сравнения внизу таблицы приведены значения параметров цветности и белизны образца белой офисной бумаги. На самом деле, как показали сканерметрические измерения, бумага имеет голубой оттенок, что видно из относительно увеличенного значения яркости синего компонента B.

В последней строке таблицы приведены значения белизны эталона № 4 от прибора РЗ-БПЛ, сертифицированного по ГОСТ 26361-84 для определения белизны муки [4]. Они не совпадают с рассчитанными по предлагаемой методике значениями белизны для идеальной «абсолютно белой» поверхности $W_{\max}=765$. Таким образом, при наличии стандартных образцов вместо величины 765 в формулу можно вводить сумму R, G и B стандартного образца для конкретной продукции.

Результаты определения цветности образцов известняка

№ образца мела	R	G	B	сумма	W, %
1	238	238	225	701	91,6
2	244	244	231	719	94,0
3	244	244	230	718	93,9
4	237	237	227	701	91,6
5	241	242	240	723	94,5
6	240	241	238	719	94,0
7	253	254	242	749	97,9
8	252	252	242	746	97,5
9	253	253	242	748	97,8
10	253	254	245	752	98,3
Бумага «Снегурочка»	246	249	254	749	97,9
Эталон белизны № 4	238	238	225	701	91,6

Заключение

1. Представленная сканерметрическая методика применима для периодического контроля стойкости к воздействию света (выгоранию) рулонных строительных материалов. Она не требует специализированного оборудования, дополнительных расходных материалов и высокопрофессиональных специалистов. Методика позволяет осуществлять мониторинг состояния поверхности, документировать и хранить информацию в электронном виде.

2. Натурные испытания в течение календарного года позволили установить, что наиболее сильные изменения цветности рулонных покрытий наблюдаются в течение первых двух месяцев при их эксплуатации, при этом максимальное воз-

действие оказывает солнечное освещение в весенне-летний период.

3. Анализ белизны различных материалов – образцов мела, бумажных обоев и офисной бумаги показал возможность применения сканерметрической методики для измерения этого показателя с применением и без применения стандартных образцов. Методика отличается низкой себестоимостью единичного анализа и может быть альтернативой к существующим аттестованным методикам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-08-00448-а «Разработка методов диагностики качества продукции по параметрам цветности с применением цифровых технологий».

Список литературы

1. Ивлиев А.А., Кальгин А.А., Скок О.М. Отделочные строительные работы. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 488 с.
2. Шапиро Л., Стокман Дж. Компьютерное зрение / Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 752 с.
3. Дьяконов В. Mathcad 2000: учебный курс. – СПб: Питер, 2000. – 592 с.
4. ГОСТ Р 52189-2003. – Мука пшеничная. Общие технические условия. Приложение А. / –С. 12.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия
Воронежская государственная технологическая академия, Россия*

А.В. Калач, Ю.В. Спичкин, В.Ф. Селеменев, И.В. Бочарникова, О.Б. Рудаков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ АЛКИЛАЦЕТАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

Статья посвящена экологическому контролю атмосферы в зоне промышленных строительных выбросов, содержащих органические токсиканты. Приведено описание и устройство мультисенсорной системы «электронный нос», апробированной при определении модельных газовых растворов алкилацетатов C_2-C_5 . Максимальная чувствительность мультисенсорной системы к анализатам составляет $1,5 \text{ Гц} \cdot \text{м}^3/\text{мг}$, а предел обнаружения $50 \text{ мг}/\text{м}^3$ ($0,5 \text{ ПДК}_{\text{рз}}$), относительная погрешность определений не превышает 10 %.

Введение

Получение информации о содержании органических токсикантов в объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, донных отложениях и др.) является актуальным и позволяет адекватно оценивать степень техногенной нагрузки на окружающую среду, а также вероятность риска неблагоприятного воздействия на население в результате интенсивной хозяйственной деятельности [1]. Для решения этой задачи в аналитической практике перспективными являются химические сенсоры [1-5].

Раньше, как правило, при проведении анализа в объекте определяли содержание множества его отдельных компонентов, а затем из полученных данных выводили суммарный результирующий показатель. При таком подходе общий «образ» анализируемого объекта установить довольно трудно.

Простейшим способом решения этой проблемы является использование *многоканальных* систем сенсоров (объединение отдельных сенсоров в массив) для определения состояния объекта [6, 7].

Целью настоящей работы является определение алкилацетатов C_2-C_5 с применением мультисенсорной системы «электронный нос».

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны алкилацетаты C_2-C_5 (этил-, н.бутил и

н.пентилацетаты), присутствующие в газовых выбросах предприятий по производству сольвентов, лаков, красок, фармацевтических препаратов, парфюмерной продукции и бытовой химии. Все препараты анализировались квалификации «для хроматографии».

В работе использовали кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ООО «Пьезо», г. Москва) с номинальной резонансной частотой колебаний 8–10 МГц. Кристаллы кварца, используемые в пьезоэлектрических сенсорах, обычно представляют собой пластинки или диски диаметром от 1 до 1,5 см и толщиной 0,1–0,3 мм. Металлические электроды (например, золотые или серебряные) с присоединенными выводами располагают на поверхности, как это показано на рис. 1.

На программируемой логической интегральной схеме (ПЛИС) (производство Altera, США) реализован многоканальный (поддерживает работу до 50 каналов) частотомер; управление работой системы осуществляли ЭВМ по последовательному протоколу RS232.

Подготовка пьезосенсора. Раствор сорбента равномерно распределяли микрошприцем по поверхности металлических электродов, не затрагивая периферийные участки пьезокварца. Свободный растворитель удаляли помещением сенсора в сушильный шкаф (температура $50-70^{\circ}\text{C}$).

Отбор пробы. При проведении определений применяли метод отбора равновесной паровой фазы.

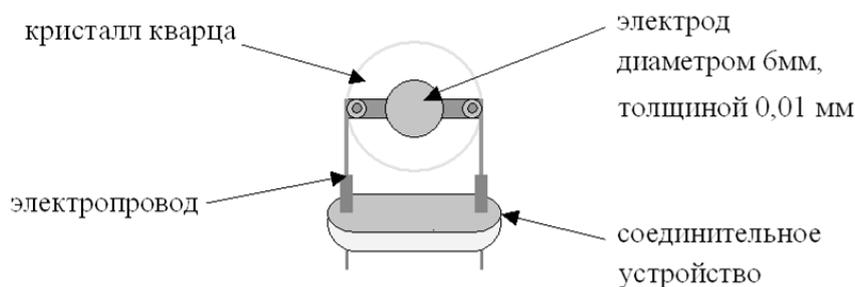


Рис. 1. Устройство кварцевого резонатора

Получение и обработка аналитического сигнала. Снижение рабочей частоты колебаний (аналитический сигнал) пьезосенсоров рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [4, 5]:

$$\Delta f = -2,3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2 \cdot \Delta m / A,$$

где Δm - масса, г; f_0 - резонансная частота пьезосенсора, МГц; Δf - изменение частоты сенсора, Гц; A - площадь поверхности электродов сенсора, см².

После введения каждой пробы фиксировали резонансную частоту каждого сенсора и вычисляли относительный сдвиг частоты Δf_a по уравнению:

$$\Delta f_a = f_1 - f_2$$

где f_1 и f_2 - частоты колебаний сенсора до и после анализа, Гц.

Результаты и их обсуждение

При создании мультисенсорной системы в качестве базовой была использована многоуровневая нейронная семиотическая модель, описывающая механизм работы обонятельной луковицы человека [8]. Согласно этой модели, функциональная структура обонятельной системы состоит из следующих трех уровней взаимодействия. На первом уровне происходит сбор первичной информации об анализируемом объекте обонятельными рецепторами. Каждый такой рецептор реагирует на раздражитель условной обонятельной среды, и затем формирует выходной сигнал в зависимости от чувствительности к какому-то компоненту. На втором уровне происходит сбор сигналов отдельных рецепторов в зависимости от концентрации группы

аналитов в исследуемой среде и порога чувствительности обонятельного рецептора.

В выбранной модели ключевой структурой, в которой происходит сбор сигналов рецепторов, служит обонятельный клубочек. На третьем уровне модели осуществляется сложное взаимодействие между нейронами (возбуждение и торможение соответствующих клеток, а также организация обратных связей), в результате чего нейроны приходят в состояние возбуждения или покоя.

Руководствуясь выбранной моделью, нами была создана мультисенсорная система «электронный нос», в которой в качестве рецепторов использованы пьезорезонансные сенсоры (*первый уровень*). Такой выбор обусловлен тем, что пьезокварцевые резонаторы уже много лет успешно применяются для решения различных аналитических задач.

Далее сигналы пьезосенсоров, зависящие от чувствительности к анализам и их содержанию в исследуемом объекте, группируются системой сбора и передачи информации (*второй уровень*). Для многоканальной регистрации сигналов пьезосенсоров в системе «электронный нос» и последующей передачи полученных данных в персональный компьютер использована программируемая логическая интегральная схема (ПЛИС) фирмы Altera. Затем общий выходной сигнал «электронного носа» формируется в виде «визуального отпечатка» и обрабатывается на *третьем* уровне, который располагается непосредственно в ЭВМ. Третий уровень в «электронном носе» представлен многослойной нейронной сетью (МНС) с обучением по методу обратного распространения ошибки (back propagation) [9-12].

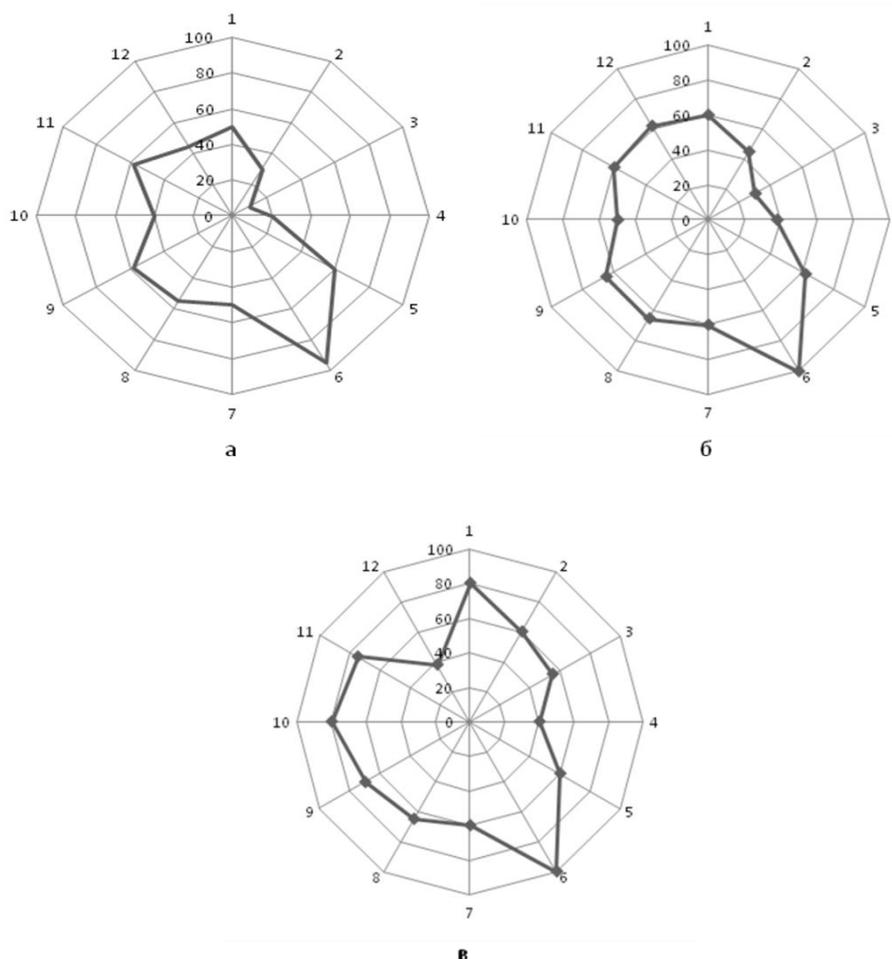


Рис. 2. «Визуальные отпечатки» исследуемых алкилацетатов, построенные по результатам работы мультисенсорного устройства: а – этилацетат; б – н.бутилацетат; в – н.пентилацетат (на осях откладывали аналитические сигналы индивидуальных сенсоров, номера сенсоров в общей матрице соответствует номер оси). Сигналы сенсоров, модифицированных соответствующими сорбентами на «визуальных отпечатках» обозначены следующим образом: оси 1,2 –Ск, оси 3,4 –ПВХ; оси 5,6 – ПМФС; оси 7,8 – ПВС; оси 9,10 –ПВП; оси 11,12 –Х.

Поскольку традиционно «электронный нос» состоит из набора слабоселективных сенсоров, то нами был составлен набор сенсоров, модифицированных сорбентами различной чувствительности по отношению к изучаемым анализам. Сконструированная система была апробирована при определении алкилацетатов C_2-C_5 в модельной системе. Надежность определений алкилацетатов традиционными методами осложнена вследствие чрезвычайно малых концентраций анализом и непостоянства качественного и количественного состава выбросов.

Предварительные исследования и анализ литературных источников позволили предположить априори применимость для решения поставленной задачи ряда сорбен-

тов-модификаторов пьезосенсоров [4, 13]. Так, для определения алкилацетатов C_2-C_5 в модельной системе пьезокварцевые резонаторы модифицировали следующими сорбентами: сквалан (Ск, 6 мкг), полиметилфенил-силикон (ПМФС, 15 мкг), поливиниловый спирт (ПВС, 10 мкг), поливинилпирролидон (ПВП, 18 мкг), хитозан (Х, 10 мкг), поливинилхлорид (ПВХ, 8 мкг). Кроме того, была изучена чувствительность выбранных сорбентов по отношению к анализам с применением отдельных сенсоров, по результатам которой для формирования мультисенсорной системы были созданы шесть сенсоров, модифицированных сорбентами, чувствительности которых (по результатам эксперимента) различались наиболее сильно.

Ранее было показано, что с увеличением массы (толщины пленки) сорбента на поверхности электрода чувствительность сенсора возрастает до некоторого максимального значения, после которого нецелесообразно увеличивать толщину покрытия [14]. Установлено, что максимальная чувствительность составляет $1,5 \text{ Гц} \cdot \text{м}^3/\text{мг}$, а предел обнаружения $50 \text{ мг}/\text{м}^3$ ($<0,5 \text{ ПДК}_{\text{р.з.}}$), относительная погрешность определений не превышает 10 %.

В разработанных условиях возможно проведение до 150 определений без обновления чувствительных покрытий сенсоров. Результаты контроля правильности определений

методом «введено-найдено» приведены в табл. 2.

«Визуальные отпечатки» строили в виде профилограмм круглой формы: на осях откладывали аналитические сигналы индивидуальных сенсоров; номерам сенсоров в общей матрице соответствуют номера оси. «Визуальные отпечатки», построенные по результатам определений в модельной системе аналитов при их содержаниях на уровне $0,5 \text{ ПДК}_{\text{р.з.}}$, приведены на рис. 2. Из-за особенностей конструкции измерительной ячейки следует проводить считывания сигналов сенсоров через 5 и 10 с после введения пробы в мультисенсорную систему.

Таблица 2

Результаты определения содержания алкилацетатов $\text{C}_2\text{-C}_5$ методом «введено-найдено», $n=5$, $P=0,95$

Аналит	Введено	Найдено	$S_r, \%$
Этилацетат	50	51 ± 6	4
	100	103 ± 10	8
	150	151 ± 6	3
н.Бутилацетат	50	51 ± 5	8
	100	109 ± 8	6
	150	153 ± 9	6
н.Пентилацетат	50	46 ± 2	3
	75	74 ± 4	4
	100	101 ± 6	5

Сигналы сенсоров, модифицированных соответствующими сорбентами на «визуальных отпечатках», обозначены следующим образом: оси 1,2 – Ск, оси 3,4 – ПВХ; оси 5,6 – ПМФС; оси 7,8 – ПВС; оси 9,10 – ПВП; оси 11,12 –Х.

Из рис. 2 видно, что при равных содержаниях алкилацетатов ($100 \text{ мг}/\text{м}^3$) площадь

«визуальных отпечатков» закономерно возрастает с увеличением числа CH_2 -групп в молекуле определяемых веществ.

В виде заключения можно отметить, что созданная мультисенсорная система применима для определения алкилацетатов $\text{C}_2\text{-C}_5$ нормального строения на уровне порядка $0,5 \text{ ПДК}_{\text{р.з.}}$.

Список литературы

1. Но С.К., Robinson A, Miller D.R., Davis M.J. // Sensors. – 2005. – V. 5. – P.4.
2. Кругленко И.В., Снопко Б.А., Ширшов Ю.М., Венгер Е.Ф. Интеллектуальные мультисенсорные системы для химического анализа: «Электронный нос» // Конф. «Сенсор – 2000». – СПб. – 2000. – С. 110.
3. Калач А.В. Определение нитроуглеводородов в воздухе с применением «электронного носа» // Всерос. конф. «Аналитика России». - Москва. – 2004. – С. 104.
4. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра. - Воронеж: изд-во Воронеж. гос. технол. акад, 2002. – 291 с.

5. Калач А.В. Пьезосенсоры в мониторинге окружающей среды // Экологические системы и приборы. – 2004. – №10. – С. 8.
6. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Натале К. Ди, Д'Амико А. // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 6. – С. 958.
7. Искусственный интеллект: применение в химии / под ред. Т. Пирса, Б. Хони. М.: «Мир», 1988. – 430 с.
8. Воронков Г.С., Изотов В.А. // Интеллектуальные системы. – 1998. – Т. 3. – Вып. 1–2. – С. 87.
9. Вороновский Г.К., Махотило К.В., Петрашев С.Н., Сергеев С.А. Генетические алгоритмы, искусственные нейронные сети и проблемы виртуальной реальности. - Харьков: Основа, 1997. – 112 с.
10. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации. - М.: Финансы и статистика, 2002. – 344 с.
11. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере. - Новосибирск: Наука, 1996. – 126 с.
12. Калач А.В. // Нейрокомпьютеры: разработка и применение. – 2003.–№10–11.– С. 59.
13. Лурье А.А. Хроматографические материалы. - 1978. – 440 с.
14. Коренман Я.И., Калач А.В., Нифталиев С.И. // Сенсор. – 2002. – №1. –С .43–48.

Воронежский институт МВД, Россия

*Воронежский государственный
университет, Россия*

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ УСИЛИЙ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ В СЖАТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ФИБРОКАУТОНА

В статье приводятся рекомендации по определению момента трещинообразования в сжатых гибких строительных конструкциях, выполненных на основе дисперсно армированного каутона.

Фиброкаутон [0, 0] – дисперсно армированный современный высококоррозионностойкий конструкционный бетон на основе каучукового связующего, для наполнения которого используются крупнотоннажные техногенные отходы металлокорда. Он обладает высокой химической стойкостью, прочностью и трещиностойкостью.

Поскольку вопрос трещиностойкости таких конструкций в условиях агрессивной среды является первостепенным, то нами были проведены исследования трещиностойкости в сжатых гибких элементах из фиброкаутон.

Работу фиброкаутон в нормальных сечениях изучали на элементах сечением 50х60 мм (гибкостью $\lambda_h=16\div 24$), нагруженных кратковременно возрастающей нагрузкой, с продольным армированием растянутой зоны. Была испытана серия, состоящая из 54 стоек. Их армировали продольными стержнями $\varnothing 6$ мм А-Шв в растянутой зоне и поперечной арматурой $\varnothing 4$ Вр-1, объединенные в сварные каркасы. Продольное армирование составляло от 0 % до 2 %. Защитный слой составлял 10 мм [0]. Эксцентриситет приложения кратковременного нагружения варьировался от 10 до 20 мм.

Сжатые гибкие элементы нагружали двумя продольно-расположенными сосредоточенными силами с эксцентриситетом. При таком нагружении несущая способность подвергается определенному воздействию гибкости элемента. Величина изгибаемого момента, возникающего в элементе, увеличивается от нуля на опоре (в шарнире) до максимальной величины в середине элемента. Все это накладывает определенный отпечаток на характер образования и развития нормальных трещин, а так-

же

и

© Федоров И.В., 2008

на разрушение элемента.

Деформативность гибких внецентренно сжатых фиброкаутонных элементов оценивали по прогибам и деформациям, которые определяли в зоне действия изгибающего момента. Деформации определяли с помощью тензорезисторов, наклеенных на образцы в зоне чистого изгиба по высоте нормального сечения. Это делалось в первую очередь для определения момента образования трещин. Тензодатчики подключали к цифровому тензометрическому мосту. Отсчеты снимали дважды: сразу после нагружения и после выдержки образца под нагрузкой на данной ступени нагружения.

В результате эксперимента было установлено, что в гибких элементах ($\lambda_h=16\div 24$), нагруженных с эксцентриситетом, появляется растянутая зона в сечении стойки, поэтому необходимо их армировать.

Проведенные исследования также показали, что для внецентренно сжатых гибких элементов из фиброкаутон перед образованием трещин характерна треугольная эпюра напряжений в сжатой зоне. Уровень трещинообразования в большей степени зависит от эксцентриситета приложения внешней силы, гибкости элемента и в меньшей - от процента армирования. Принимая это во внимание, для аналитического описания можно рассматривать приближенную схему расчета усилий трещинообразования (рис.), особенностями которой являются:

– вне зависимости от уровня нагружения и характера напряженного состояния сечения остаются плоскими, то

есть выполняется гипотеза плоских сечений;

- напряжения в сжатой зоне распределяются по треугольной эпюре;
- напряжения в растянутой зоне распределяются по прямоугольной эпюре;
- в момент образования трещин деформации фиброкаутон определяются с учетом упругопластических свойств.

сти фиброкаутон при растяжении, можно записать в виде:

$$\sigma_k = kR_{kt} \frac{x_{crc}}{h-x_{crc}} \quad (1)$$

Напряжения в арматуре определяем через деформации растянутой зоны:

$$\sigma_s = kR_{kt} \alpha \frac{h_o - x_{crc}}{h-x_{crc}} \quad (2)$$

где $k = E\varepsilon_R / R$ - коэффициент, характеризующий упругопластические свойства фиброкаутон или, другими словами, отношение касательного модуля упругости в начале восходящей ветви диаграммы к текущему модулю, полученному в вершине диаграммы деформирования фиброкаутон при сжатии; ε_R - деформация при сжатии, соответствующая максимальному сопротивлению фиброкаутон; $\alpha = E_s/E_k$.

Уравнения равновесия с учетом сделанных допущений и выражений (1, 2) в момент образования трещин имеют следующий вид:

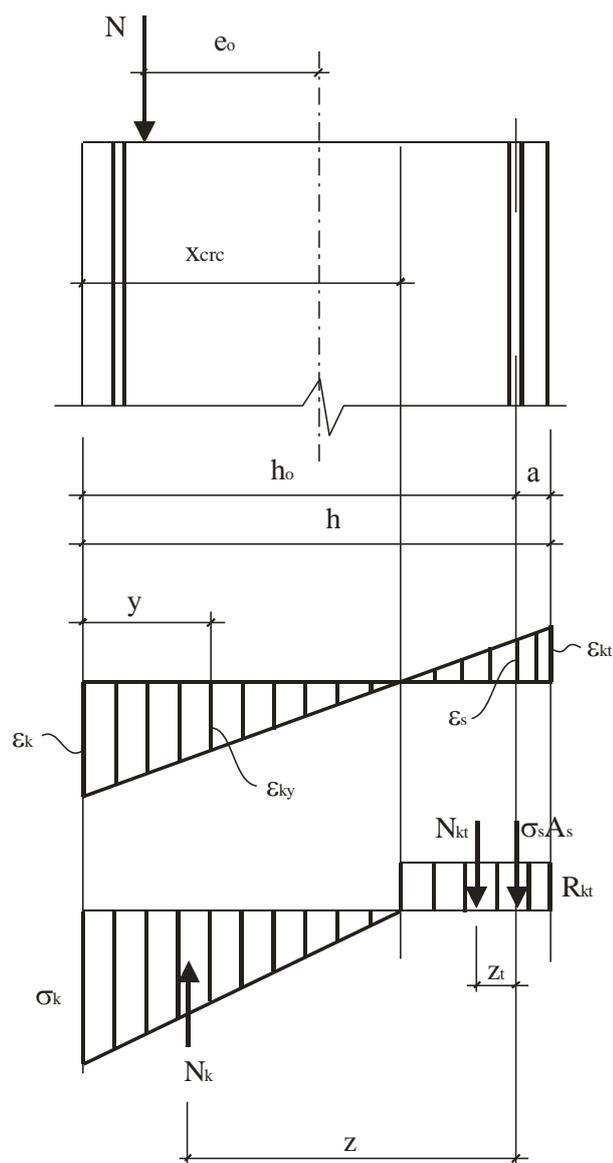


Рис. Схема расчета усилий трещинообразования

Тогда напряжения в крайнем сжатом волокне, выраженные через предел прочно-

$$\begin{cases} N_{crc} - bkR_{kt} \frac{x_{crc}^2}{h-x_{crc}} + bR_{kt}(h-x_{crc}) + \\ + kR_{kt} A_s \alpha \frac{h_o - x_{crc}}{h-x_{crc}} = 0 \\ N_{crc} e_2 - bkR_{kt} \frac{2x_{crc}^3}{3(h-x_{crc})} + \frac{b}{2} R_{kt}^* \\ * (h-x_{crc})^2 + kR_{kt} A_s \alpha \frac{(h_o - x_{crc})^2}{h-x_{crc}} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Расчетное значение эксцентриситета равно:

$$e_2 = e + (x - h/2) = e_0 / \eta + (x - h/2), \quad (4)$$

где $\eta = 1 - \frac{N_{crc}}{N}$, (5)
Э

$$N_{\vartheta} = \frac{\pi^2 E_{сек} J}{\ell^2}, \quad (6)$$

$E_{сек}$ – секущий модуль деформаций, вычисляем аналогично другим композитам [0]:

$$E_{сек} = E_{\partial\ell} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\sigma_k}{R_{\partial\ell}}} \right]. \quad (7)$$

Решая систему уравнений (3) относительно x_{crc} , N_{crc} , получаем усилие трещинообразования и высоту сжатой зоны в момент образования трещины.

Известно, что при длительном приложении нагрузки композиты снижают свои прочностные характеристики. Поэтому при расчете конструкций из фиброкаптонов и сталефиброкаптонов в расчет необходимо вводить коэффициент k_d , учитывающий длительность приложения нагрузки, или коэффициент длительности, который меньше единицы и установленный по результатам ползучести.

Расчет трещиностойкости внецентренно сжатых гибких элементов из фиброкаптона показал, что данная методика показывает вполне приемлемые результаты, в которых расхождения теоретических и экспериментальных данных не превышают 9 %.

Список литературы

1. Патент № 2261232 RU. С 04 В 26/00. Полимербетонная смесь / Ю.Б. Потапов, Ю.М. Борисов, В.А. Чмыхов, Д.В. Панфилов и др. – Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – № 2261232; Заявлено 09.02.2004.; Оpubл. 27.09.2005, Приоритет 09.02.2004, № 2004103714. – 5 с.
2. Панфилов Д.В. Дисперсно армированные строительные композиты на основе полибутадиенового олигомера: дисс. канд. техн. наук. - Воронеж, 2004. – 111 с.
3. Пинаев С.А. Короткие сжатые элементы строительных конструкций из эффективного композита на основе бутадиенового полимера: дис. канд. техн. наук. - Воронеж, 2001.–191 с.
4. Сталеполимербетонные строительные конструкции. Под. ред. С.С. Давыдова, А.М. Иванова. - М.: Изд-во лит. по строительству, 1972. - С. 235.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

УДК 691.173:620.169.1

Т.В. Макарова, В.В. Платошкина

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ НА ПРИМЕРЕ КАУЧУКОВОГО ПОЛИМЕРБЕТОНА

В статье описаны методики определения температурной долговечности. Дан сравнительный анализ методик определения температурной долговечности на примере каучукового полимербетона.

Очень важным моментом в исследовании полимеров является определение температурной долговечности. Известно, что полимербетоны обладают высокими прочностными характеристикам, но низ-

кой температурной стойкостью. Повышение температуры воздушной среды в течение длительного времени существенно снижает механические характеристики исследованных полимеров из-за их термоокислительной деструкции. Термоокисли-

тельная деструкция полимеров начинается с образования свободных радикалов, накопления в композите молекул со слабыми связями, что в конечном счете приводит к их разрыву. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс деструкции [1].

Существуют методики определения долговечности. Среди известных можно выделить:

Метод Мартенса

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянной изгибающей нагрузки, деформируется на заданную величину.

Образец из каучукового полимербетона (марка каучука СКДН-Н), размером 30×60×700 мм, находящийся под нагрузкой (консольный изгиб при напряжении 5 МПа) непрерывно нагревали со скоростью ~ 1 °С/мин. Температура, при которой деформация достигает заданного значения, характеризует предел теплостойкости. Испытания показали осредненное для шести образцов значение теплостойкости, равное 100 ÷ 110 °С [1]. Используя данную методику, можно прогнозировать долговечность конструкции по температурным и прочностным границам долговечности. Но данный прогноз не будет полным, так как не будет оценен временной фактор.

Метод длительного температурного воздействия

Сущность данного метода заключается в наблюдении изменения структурных характеристик материалов при длительном температурном воздействии.

Образцы каучукового полимербетона (размером 4×4×16 см) помещали в термощкаф и выдерживали 1, 3, 7, 10, 17, 24, 31, 39, 45 суток. Температура испытания 50, 100, 125, 150 °С. После каждого периода выдерживания определяли прочность на сжатие и на растяжение при изгибе. Результатом испытания на растяжение при изгибе является значительная потеря прочности образцов каучукового полимербетона после первых суток воздействия температуры. При температурах 100 и 125 °С прочность на

сжатие каучукового полимербетона увеличивается до 10 % на 1 ÷ 31 сутки испытания (дополнительное сшивание молекулярных связей). При температуре 50 °С показатели прочности при сжатии и при изгибе в каждом периоде выдерживания сильно не изменялись. По данной методике можно оценить работу материала при повышенной температуре, проследить изменение структуры, предположить работу реальной конструкции, но дать полный прогноз долговечности конструкции невозможно (отсутствие прочностной и временной границы долговечности).

Термофлуктуационный подход к рассмотрению механизма разрушения и деформирования твердых тел

Данный метод позволяет определить временную, температурную, силовую границы долговечности материала. В данном подходе, в отличие от традиционных представлений, разрушение твердого тела происходит не из-за конкуренции между приложенной силой и силами межатомных связей, а решающим фактором разрушения является тепловое движение атомов. Определить границы работоспособности конструкционных материалов позволяет математическая комбинация максимальной нагрузки, температуры и времени воздействия, т.е. прочности, термостойкости и долговечности, которые они могут выдержать не разрушаясь.

Экспериментально получены формулы С.Н. Журковым для нахождения границ работоспособности:

$$\sigma_{Tn} = \left[\frac{U_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

$$\sigma_{Tn} = \left[\frac{2RT}{U_0} \ln \frac{1}{\gamma} \right]^{-1} \quad (2)$$

$$T = \left[\frac{1}{T_m} + \frac{2R}{U_0} \ln \frac{1}{\gamma} \right]^{-1} \quad (3)$$

где: σ , T , τ - соответственно прочность, МПа; температура, К; время до разрушения, с; R - универсальная газовая постоянная; γ - силовой, структурно-механический фактор; U_0 - энергия активации разрушения ($U_0 = E_a$ - энергия активации термохимический деструкции); T_m - предельная температура,

выше которой материал не работает; величину $1/T_m$ называют смещением полюса (от оси ординат); τ_m - минимальная долговечность при любой нагрузке или без нее.

Каждая из формул (1 - 3) выражает правило температурно-временной эквивалентности: интенсивность разрушения связей, обеспечивающих работоспособность материала, зависит качественно одинаково от напряжений, температуры и времени их действия [2].

Чтобы прогнозировать границы работоспособности материала, нужно определить константы τ_m , U_0 , γ и T_m , входящие в формулы (1- 3).

Образец из каучукового полимербетона (марка каучука СКДН-Н), размером 30×60×700 мм, находящийся под нагрузкой (консольный изгиб), непрерывно нагревали при постоянной температуре. Для создания повышенных температур использовали спиральные нагревательные элементы, расположенные с двух сторон образца. Задаваемый уровень температур составлял 60 ± 105 °С. Нагружение образцов производили

после достижения заданной температуры и установления стабильного во времени температурного режима (± 1 °С). Температуру контролировали в зоне максимальных напряжений образца. Определяли время разрушения образца при заданных температуре и нагрузке. Затем определяли константы.

В таблице приведены значения прочностных констант для каучука и эпоксидной смолы, наполненных асбестовым волокном [1].

Для того, чтобы создать более работоспособный материал, необходимо направленно регулировать константы: увеличивать U_0 , T_m , τ_m и уменьшать γ . При этом повышается любая из трех границ работоспособности материала.

Преимущество данной методики в том, что она позволяет прогнозировать любую из границ долговечности (временную, силовую, температурную) в широком диапазоне взаимосвязанных параметров. Используя данную методику, возможно дать полный прогноз долговечности конструкции. Предполагается произвести более широкий охват исследования по данной методике при различных видах напряженно-деформируемого состояния, варьируя состав материала.

Таблица

Прочностные константы полимерных композитов

Полимер	Наполнитель и заполнитель	Содержание наполнителя, %	Вид напряженного состояния	U_0 , кДж/моль	$\lg \tau_m$, (сек)	γ , $\frac{\text{кДж}}{\text{мм моль Н}}$	$10^{-3} T_m$, К ⁻¹
Каучук	песок, щебень	90	Изгиб	293,9	-1,6	25,7	2,15
Каучук и эпоксидная смола	асбест, волокно	63	Изгиб	198	-0,8	2,9	2,2

Список литературы

1. Макарова Т.В. Эффективные строительные композиты на основе жидкого стереорегулярного полибутадиенового каучука. - Дисс...канд. техн. наук. - Воронеж. гос. архит.- строит. акад.- 2000. -234 с.
2. Ярцев В.П. Физико-технические основы работоспособности органических материалов в деталях и конструкциях. Дисс... докт. техн. наук. - Тамбов. гос. техн. ун-т . - 1998. - 346 с.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

Рассмотрены результаты оптимизации состава наполненных полимерных композиций, способных найти применение в качестве декоративных, теплозвуко-изоляционных панелей, прокладок, наполнителей, труб различного назначения и др. Показано структурирующее влияние оксидов двухвалентных металлов и аэросила на физико-механические свойства наполненных композитов.

В настоящей работе в качестве полимерных отходов использовано вторичное полиэтиленовое сырье, в соответствии с ТУ 63-476-32-90 «Сырье полимерное вторичное необработанное», которое представляло собой вышедшую из употребления пленку и пленочные изделия.

Измельченный вторичный полиэтилен является смесью приблизительно равных количеств полиэтилена высокого и низкого давления, но его макромолекула в отличие от ПНД и ПВД имеет более разветвленную структуру неупорядоченного характера.

Однородность композиционного материала и его уровень эксплуатационных показателей определяется физико-химической совместимостью ингредиентов,

а также равномерностью их распределения в полимерной матрице, которая зависит от качества смешения, а последнее в свою очередь от дисперсного состава компонентов, т.е. от степени их измельчения [1].

С учетом отмеченных особенностей исходных полимерных отходов можно говорить о низкой однородности композиционного материала на их основе. С целью улучшения совместимости вторичного полиэтилена с различной степенью деструктивных изменений в молекулярной и надмолекулярной структуре предложено использовать структурирующие добавки в виде окислов двухвалентных металлов, вулканисила, аэросила и др [2, 3].

Таблица 1

Свойства композиционных материалов на основе отходов производств [4]

Показатели	Величины
Предел прочности при растяжении, МПа	4,83 ÷ 7,12
Водопоглощение, %	1,9 ÷ 1,7
Набухание, %	1,2 ÷ 1,0

В сельскохозяйственном производстве изделия из пластмасс находят широкое применение: полиэтиленовая пленка применяется для парников и теплиц, для укрывания силосных траншей и курганов. Некоторые детали доильных аппаратов, трубопроводы и семяпроводы, втулки, шестерни пунктирных сеялок и десятки других примеров, где детали из пластмасс прочно занимают свою позицию.

Когда такие детали приходят в негодность, их не ремонтируют. Выброшенные куски пластмассы, попадая в природную

среду, оказывают негативное влияние на экологию.

Вместе с тем отходы пластмасс являются прекрасным сырьем и могут быть использованы для повторного применения: изготовления деталей сельхозмашин и изделий для хозяйственных нужд.

Специалистами ВГАСУ организовано производство по переработке отходов пластмасс и изготовлению из них труб для тепличных хозяйств, строительства. Пластмассовые трубы нашли применение на приусадебных участках: их закладывают в почву и подводят поливную воду во все необходимые зоны участка. Зимой вода в

них замерзает, однако из-за высокой эластичности материала разрушения труб не происходит.

Процесс переработки включает в себя следующие операции: измельчение (зачастую одновременно с отмывкой), экструзию, упаковку.

Однако, при использовании вторичных пластмасс следует учитывать их особенности, которые можно проиллюстрировать на примере полиэтилена. Свойства вторичного полиэтилена определяются процессом окислительного структурирования, происходящего под действием кислорода воздуха и солнечной радиации и приводящие к разрыву углеродо-углеродных связей, образованию кислородосодержащих функциональных групп, снижению молекулярной массы макромолекулы полиэтилена, увеличению ее разветвленности.

Отмеченные изменения в молекулярной структуре полиэтилена неизбежно влекут ухудшение эксплуатационных показателей изделий на его основе. Это, в первую очередь, снижение эластичности (увеличение хрупкости), ухудшение прочностных показателей и снижение атмосферной стойкости.

Для улучшения свойств полиэтилена в его состав нами вводились структурирующие добавки. В рецептуре пластмассовой шихты были исследованы в качестве наполнителей структурирующего действия следующие соединения:

жженая магнезия (MgO), цинковые белила (ZnO), мелкодисперсный кремнезем (аэросил SiO_2). Применение соединений подобного типа основано на их способности взаимодействовать с кислородосодержащими функциональными группами, оказывая структурирующее влияние на полимерную композицию.

Был проведен активный эксперимент, который включал приготовление пластмассовой шихты с равномерным распределением соответствующего наполнителя в количестве 2 % массы. Полученная шихта загружалась в экструдер и изготавливалась

определенный образец трубы. Полученные образцы испытывались по стандартным методикам.

Качество изделий оценивалось по следующим показателям: пределу прочности при разрыве, относительному удлинению и коэффициенту остаточной деформации.

Первые два показателя получают при испытании одного образца стандартной формы. Образцы были получены непосредственно из трубы путем ее продольного разреза и вырубки из плоской части трубы с помощью пресс-формы полоски с расширением по концам для зажимов испытательной машины.

Коэффициент остаточной деформации характеризует формоустойчивость (формостабильность) и определяется следующим образом. Образцы трубы длиной не менее 200 мм сжимаются в тисках на величину $40 \pm 5\%$ от диаметра и выдерживаются сжатыми одну минуту, затем освобождаются и через 15 минут "отдыха" замеряются остаточные деформации. Коэффициент остаточной деформации, выраженный в процентах, находится по формуле:

$$K = 100 \cdot (D_1 - D_2) / D_1 ,$$

где D_1 – диаметр трубы до испытания, мм; D_2 – диаметр трубы после испытания, мм.

Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Показано (табл. 2), что использование в качестве наполнителей представленных соединений в количестве 2 % массы обеспечивает некоторый рост прочности и относительного удлинения. Повышение коэффициента остаточной деформации свидетельствует об увеличении жесткости изделия, которая не превышает допустимую величину (10 %). Причем наиболее эффективным из выше приведенных соединений проявил себя аэросил SiO_2 .

Показатели испытания образцов

Показатели	Контроль	Вид наполнителя			
		ZnO	MgO	SiO ₂	
Предел прочности при растяжении, Мпа	8,1	8,7	8,2	12,3	8,5
Относительное удлинение, %	100	157	89	173	121
Коэффициент остаточной деформации, %	0	4,0	4,1	4,6	4,5

Измельчение пластмасс выполняется различными способами в зависимости от вида отходов. Кусковые отходы измельчаются барабанными дробилками до размера частиц 2...8 мм. Пленочные отходы подвергаются более сложной обработке. На первой стадии производится ручная переборка материала с отделением крупных загрязнителей: камней, стекла, кусков почвы и т.п. На второй стадии производится измельчение материала с одновременной отмывкой с использованием специального устройства-агломератора АР-70. Измельчение полимеров сопровождается выделением теплоты, под действием которой мелкие кусочки пленки сжимаются, сворачиваются, образуя агломерат.

Измельченная или агломерированная пластмассовая шихта подвергается экструзии с последующей формовкой трубы нуж-

ного диаметра. Экструдер оснащен шнеком большого диаметра (90 мм) с переменной глубиной межвитковой канавки, двумя зонами прогрева и зоной охлаждения горловины, формующей головкой с калибратором по наружному диаметру, охлаждающей ванной, тянущим и наматывающим устройствами с регулируемыми приводами.

Труба формируется наматывающим устройством в виде бухты диаметром 1,5 метра. Длина трубы в бухте назначается по требованию заказчика. Номенклатура выпускаемых труб определяется по наружному диаметру: 20, 25, 32 и 40 мм.

Таким образом, повторное использование пластмасс в сельском хозяйстве позволяет экономить дорогостоящее полимерное сырье, улучшить экологию окружающей среды.

Список литературы

1. В. И. Соломатов. Синергетика композиционных материалов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994.– 153 с.
2. Глазков, С.С. Критерии термодинамической устойчивости полимерных и композиционных материалов // Строительные материалы. – 2007, № 1. – С.63-65.
3. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Анализ термодинамической совместимости наполнителя и связующего в древеснополимерных композитах // Известия вузов. Строительство. – 2006, № 5. – С.88-94.
4. Пат. №2176186 RU, С1 7 В 27 N 3/02, С 08 L 97/02/(С 08 L 97/02, 61:24). Способ изготовления древесностружечных плит / С.С. Глазков; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. – № 2000121010/04; заявл. 04.08.2000; опубл. 27.11.2001, Бюл. № 33. – 10 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПРИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИИ ХЛОРИРОВАНИЕМ

В статье рассматриваются последствия обеззараживания природных вод действием газообразного хлора и его соединений.

На пороге XXI века человечество столкнулось с острой проблемой дефицита воды, пригодной для питья и промышленного использования. В настоящее время возросла степень денатурализации природных вод под натиском антропогенного влияния. Поэтому во всех странах мира обозначилась тенденция ужесточения требований к качеству воды: постоянно увеличивается число нормируемых примесей и снижается их допустимая концентрация. Европейские «Директивы о воде» установили требования к качеству воды поверхностных источников для питьевого водоснабжения по 146 ингредиентам; в США таких несколько меньше - 111; в требованиях к воде г. С.-Петербурга их 72. Большое внимание уделяется вопросам стерилизации воды, так как без уничтожения патогенной флоры вода не может быть безопасной для человека.

Хлорирование было и пока остается основным способом обеззараживания питьевой воды, что объясняется не только доступностью и быстродействием хлора и его соединений на органические вещества микробной клетки, но и консервацией жидкости в течение довольно длительного времени. Однако образующиеся хлорорганические вещества способствуют ухудшению санитарно-гигиенических показателей качества воды. В связи с этим сохраняется актуальность рассмотрения последствий хлорирования воды и характера соединений, с появлением которых сопряжена обработка воды дезинфектантами.

Некоторые негативные аспекты применения хлора в водоподготовке.

В 1970 г. впервые в питьевой воде выявлены галогенорганические соединения. Позже они были отнесены к категории «новых» органических веществ, загрязняющих

речную воду и, следовательно, присутствующих и в водопроводной воде. Предшественниками этой группы примесей являются, по общему мнению, гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), присутствие которых обнаруживается по желтой окраске природных вод. Реагируя с галогенами, гумусовые вещества образуют галогенсодержащие соединения, известные своими мутагенными и канцерогенными свойствами.

В 1974 г. идентифицированы тригалогенметаны (ТГМ) при обработке гумуссодержащих природных вод активным хлором. Это явилось причиной всестороннего изучения образующихся продуктов и исследования их влияния на живой организм. В результате анализа публикаций авторы [1] включили в реестр ~ 300 соединений разной степени токсичности.

Во многих работах упоминается о возможной связи между заболеванием раком почек и печени с содержанием ТГМ в воде; показана способность хлороформа к аккумуляции живыми организмами. При оценке токсичных свойств таких ТГМ, как трихлорэтан, бромдихлорметан, дибромхлорметан и трибромметан в дозах, составляющих 1/10 от LD₅₀ (летальная доза для 50 % особей в течение суток) по прошествии месяца наблюдалось увеличение массы печени и снижение массы селезенки у мышей. Отмечено падение количества фибриногена, что указывает на уменьшение способности печени к синтезу протеина. Влияние хлороформа на нервную систему общеизвестно.

Установлено, что мутагенная активность воды коррелирует с содержанием в ней ГК и ФК и зависит от времени года: ниже летом и несколько выше весной и заметно выше осенью. Отмечено снижение мутагенности хлорированной воды предварительным ее озонированием.

В связи с тем, что поступающие в почву сточные воды могут содержать большие количества хлорпроизводных, ряд авторов опасается возможного отрицательного влияния таких веществ на существование и размножение почвенных микроорганизмов. Это угрожает снижением эффективности разложения в почвах природных органических комплексов.

Хлор и соединения, содержащие активный хлор, влияют при водоочистке не только на органические вещества и живые организмы: растворенный в воде - он агрессивен в отношении обратноосмотических мембран, что вызывает необходимость применения хлоростойких образцов и проведения дехлорирования воды. Имеются сведения о том, что хлор поглощается трубами из поливинилхлорида, твердого и мягкого полиэтилена, и способен затем длительное время (от 2 до 50 суток) загрязнять питьевую воду, повышая в ней содержание растворенного хлора.

Источники ТГМ в питьевой воде.

Характер соединений, образующихся в процессе хлорирования воды, определяется количественным и качественным составом присутствующих в ней веществ. Известно, что органические примеси в природных водах представлены соединениями практически всех классов, в том числе углеводами, белками, спиртами, эфирами и др. Современные инструментальные методы позволили выделить и идентифицировать огромное количество органических соединений, которые могут быть предшественниками ТГМ. Американское агентство защиты окружающей среды уже в 1978 г. опубликовало список обнаруженных в речных водах ~ 1300 индивидуальных веществ разделенных по функциональным признакам на 112 групп. Более половины этой номенклатуры (766 единиц) найдено в питьевой воде. В артезианских водах примесей органического характера меньше, но и в них присутствуют более 175 соединений. Отмечена способность практически всех азотсодержащих органических веществ взаимодействовать с хлором. Следует особо подчеркнуть, что именно они составляют основную часть органических примесей природных вод. Очевидно, не случайно во

Франции содержание азота органических веществ в питьевой воде ограничено ПДК < 1 мг/л.

Органические примеси природных вод разделены на три группы: природные макромолекулярные вещества (ГК, ФК, протеины, аминоксахара и др. > 1 мг/л); природные низкомолекулярные вещества (аминокислоты, пигменты, хлорофилл и др. – до 1 мг/л); токсичные загрязнители (фенолы, ароматические кислоты, пестициды, простые эфиры, хлорсодержащие вещества и др. – до 1 мг/л). Чаще всего содержание ГК и ФК в природных водах оценивается в 60-90 % от общего количества органических веществ в воде [2].

В водоемы ГК и ФК и другие органические вещества поступают в основном естественным путем (вследствие экстракции водой из почв и торфа, разложения животных и растительных остатков). Однако не исключено попадание различных загрязнений со сточными водами после биохимической очистки, в которых присутствуют продукты неизвестного состава, образовавшиеся в процессе биохимического окисления примесей органической природы.

К особенностям гуминовых веществ следует отнести их способность к взаимодействию не только с металлами, аминокислотами, но и с другими органическими соединениями, среди которых различные галоген-органические вещества, протеины, пластификаторы, гербициды, инсектициды и другие соединения, обладающие большой биологической активностью. Из чего следует, что ГК и ФК являются своего рода носителями данных компонентов в воде. Способность ГК и ФК аккумулировать разные группы веществ, вероятно, может быть использована для выведения вредных примесей из воды путем удаления гумусовых образований.

Вопрос о механизме и закономерностях образования токсичных продуктов в результате хлорирования природных вод постоянно обсуждается как за рубежом, так и у нас в стране. В подавляющем большинстве работ утверждается, что именно водный гумус ответственен за появление хлорорганических соединений в питьевой воде. Отмечено: если природные ГК и ФК

безвредны, то взаимодействие с хлором делает их потенциально опасными для здоровья человека.

Взаимодействие хлора с гумусовыми кислотами. Хлорирование воды приводит к ее обеззараживанию и обесцвечиванию. Согласно [3], строение ГК и ФК можно представить в виде сетки циклически полимеризованного углерода с боковыми цепями. При ароматических ядрах и боковых цепях располагаются гидроксидные и карбоксильные группы, определяющие кислотные свойства этих веществ. Фрагменты молекул соединяются мостиками, состоящими из отдельных атомов ($-O-$, $-N=$) или групп атомов ($=NH$, $=CH_2$).

Снижение цветности растворов гумусовых кислот связано с окислением функциональных групп и нарушением системы сопряженных связей, что ведет к уменьшению поглотительной способности растворов в отношении светового излучения и используется в ряде случаев для оценки степени деструкции ГК и ФК. Изучение кинетики взаимодействия активного хлора с веществами, имеющими одинаковые с гумусовыми кислотами активные функциональные группы (пирокатехин, резорцин), показало, что максимальная скорость реакции в нейтральной среде связана с окислением спиртовых и фенольных гидроксидов.

Процесс разрушения макромолекул контролируется путем определения их молекулярной массы. В процессе хлорирования регистрируется уменьшение доли высокомолекулярных веществ и рост количества относительно низкомолекулярных групп гумуса. При этом суммарное количество общего органического углерода (ООУ) остается практически прежним, но происходит его перераспределение по фракциям.

Разнообразие веществ, выделенных из хлорированной воды или растворов ГК и ФК разными авторами, отражено в табл. 1.

Судя по идентифицированным продуктам, с хлором вступают в реакции взаимодействия как алифатические, так и ароматические структурные единицы ГК и

ФК. В ряде исследований отмечается, что чаще всего в сумме новообразований доминирует хлороформ. Причем иногда его больше, чем остальных производных, на порядок. Однако в других случаях количество ТГМ незначительно – всего 10 % от суммы всех хлорпроизводных. Таких ТГМ, как хлороформ, бромформ и бромдихлорметан обнаружено в воде до 300 мкг/л [4].

Влияние ряда факторов на процесс хлорирования ГК и ФК. Интенсивность образования побочных продуктов при хлорировании ГК и ФК зависит от многих факторов, среди которых тип дезинфектанта, температура воды, состав этих кислот, количество минеральных солей, время года, продолжительность контакта с хлорирующим агентом, реакция среды и др.

Особый интерес в исследованиях проявляется к изучению механизма образования хлороформа, так как его обнаруживают практически во всех случаях хлорирования растворов собственно гумусовых кислот, а также гумуссодержащих природных вод. На легкости образования ТГМ при хлорировании водного гумуса основаны способы определения микроколичества (до 5 мг/л) ГК и ФК (по количеству хлороформа, выделившемуся при хлорировании анализируемой пробы).

Отмечается предрасположенность практически всех фракций гуминовых веществ к реакциям взаимодействия с хлором, приводящим к росту концентрации хлороформа. Это обстоятельство вызывает обоснованную тревогу, так как ни на одной из станций водоочистки не удалось изолировать органические вещества с молекулярной массой <500 , которые также обладают высоким потенциалом образования ТГМ.

Замечено, что применение связанного хлора приводит к образованию меньшего количества ТГМ. Так, заменой Cl_2 на ClO_2 и монохлорамин удалось ощутимо снизить содержание ТГМ (во втором случае на 50 %) [3].

Вещества, образующиеся при хлорировании гумусовых веществ природных вод

Объект	Хлор-агент	Продукты реакции
ФК водные	Cl ₂	Ди-, трихлоруксусная кислота, хлороформ
То же	То же	Дихлорянтарная, монохлоруксусная, хлор- и дихлормалеиновая, дихлорфумаровая кислоты; бромдихлорметан, хлоральгидрат
ГК и ФК из озера	То же	Хлороформ, ди- и трихлоруксусная кислоты, хлороформ, броморганические соединения
ГК и ФК из почвы и воды	NaOCl	Хлороформ, хлоральгидрат, ди- и трихлоруксусная кислоты
ГК из почвы и воды	Cl ₂	2,4-дихлорфенол; 2,2,6-трихлорфенол, хлорированные катехины и гваяколы
Вода речная и морская	То же	Хлороформ; бромдихлорметан; бромформ, дибромхлорметан; бромформ, дибромхлорметан; дихлорметан. 1,2,-дихлорэтан; хлорфенолы и хлорамины; трихлоруксусная кислота, трихлорацетон, дихлор-ацетонитрил и др.

Повышение температуры стимулирует реакцию хлорирования ГК и ФК с увеличением образования количества как летучих, так и нелетучих хлорорганических соединений. Величина рН влияет не только на содержание ТГМ и других продуктов в хлорированной воде, но и на их характер. Так, если повышение рН приводит к росту концентрации хлороформа, то при этом скорость образования бензонитрила и нитробензола падает. Обнаружено влияние на скорость процесса хлорирования соединений бензольного ряда: снижение рН до 3 резко сокращает продолжительность реакции. Разнообразием структурных единиц, из которых построены молекулы ГК и ФК, можно объяснить тот факт, что при их хлорировании гипохлоритом и увеличением рН от 4 до 10 было достигнуто снижение концентрации трихлоруксусной кислоты в 6 раз, однако концентрация хлороформа при этом возросла почти в 4 раза [5]. Это значит, что набор хлорпроизводных в зависимости от технологии подготовки воды даже одного источника может меняться, если при этом изменяется рН воды. Следовательно, регулировать интенсивность реакции хлорирования органических веществ в воде корректировкой рН невозможно.

Исследователями установлено, что неорганическая часть примесей воды тоже определенным образом влияет на протекание процесса взаимодействия хлора с органическими веществами. Так, увеличение солесодержания интенсифицирует процессы деструкции органических веществ: в солоноватой воде увеличивается доля продуктов с минимальной молекулярной массой. Присутствие ионов металлов меди (II), марганца (II), цинка, алюминия и железа (III) увеличивает концентрацию хлороформа в речной воде в 2-3 раза, ионов свинца (II) в 5-6 раз, в то время как ионы железа (II) или щелочных и щелочно-земельных металлов выступают ингибиторами этого процесса и снижают содержание хлороформа на 20-70%. Обнаружено, что бромиды, присутствующие в воде, могут катализировать реакцию хлорирования органических веществ, что вызывает интенсивное накопление ТГМ в воде. Выявлено увеличение концентрации летучих галоидпроизводных соединений при повышении содержания в воде планктона.

Характер и количество образовавшихся хлорсодержащих продуктов определяется, очевидно, меняющейся долей структурных единиц – соединений каждого класса (остатков карбоновых и аминокис-

лот, сахаров, спиртов, ароматических фрагментов и др.), из которых состоят макромолекулы ГК и ФК. В связи с этим рядом авторов исследованы не только продукты хлорирования собственно ГК и ФК, но и некоторых веществ, которые являются или потенциально могут быть фрагментами полимерных молекул последних.

В ГК и ФК всегда присутствуют фрагменты аминокислот. В связи с этим информация о продуктах хлорирования индивидуальных соединений этой группы веществ может облегчить прогноз последствий дезинфекции гумуссодержащей воды хлором, а также выяснить роль аминокислот в образовании хлорпроизводных. К основным продуктам этого процесса отнесены дихлорацетонитрил и хлоральгидрат, а также продукты окисления – соответствующие нитрилы и альдегиды. Используемые в опытах аспарагиновая кислота, тирозин и триптофан входят в состав гумусовых кислот почв и природных вод.

Взаимосвязь структуры органических веществ и характера продуктов хлорирования иллюстрирует работа [6], где 11 ароматических соединений подвергали обработке активным хлором. Оказалось, что гидрохинон, бензойная кислота, бензальдегид и анизол с хлором практически не реагируют, а резорцин, анилин, салициловый альдегид, фенол, *o*-аминофенол, *p*-гидроксибензойная кислота имеют высокий потенциал образования ТГМ – 47-2168 мкг/мг С.

Как правило, к росту количества хлорорганических соединений (ХОС) приводит увеличение содержания ООУ в воде и продолжительности контакта с хлором [3]. Очевидно, в связи с этим в артезианской воде после дезинфекции количество ТГМ должно быть меньшим, чем в воде поверхностного источника, более богатой гумусовыми соединениями. Чаще всего в работах приводятся результаты качественной идентификации ТГМ без оценки их количества. Поэтому следует отнести к особо важным заключение о том, что в расчете на 1 мг ООУ образуется 46-136 мкг ТГМ при хлорировании водных и 81-130 мкг -- почвенных ГК и ФК [7].

Нами проведено определение органи-

ческих веществ разных классов в воде поверхностных источников (озера и реки), а также воды из артезианских скважин разной глубины. Наиболее типичные результаты представлены в табл. 2.

По нашим данным, полученным в результате анализа воды 32 поверхностных источников: оз. Волхов (г. Великий Новгород), Юлемисте (г. Таллинн), Ладожское (г. Питкяранта, Карелия); р. Нева, Буг, Воронеж, Дон, Днепр, Волга, Ока, Усманка, Вятка, Медянка, Невежис (Литва) и др., в них при окисляемости 4-26 мг О₂/л содержится 2-26 мг/л ФК и 0,1-1,2 мг/л ГК. В артезианских водах (22 источника) ГК было <0,050 мг/л, ФК – от 0,05 до 1,1 мг/л при окисляемости 1,3 мг О₂/л. При допущении, что ГК содержат 55 % углерода, а ФК – 45 %, количество ООУ (общего органического углерода) гумусовых кислот составляет в исследованных речных водах 1,5-15,0 мг/л, подземных – 0,06-0,5 мг/л. Можно ожидать, таким образом, что в соответствии с [7], при хлорировании могут образоваться 0,07-2,40 мг/л хлорсодержащих продуктов в водах поверхностных источников, 0,002-0,070 мг/л – артезианских. С учетом углерода других веществ, присутствующих в природных водах, эти цифры должны быть, очевидно, более высокими.

Состав примесей органического характера усложняется постоянным притоком веществ, природным водам не свойственных, чему способствуют промышленные сточные воды. Многие из упомянутых выше соединений могут в воде находиться в свободном состоянии и, наряду с ГК и ФК, являться исходными продуктами для образования тригалогенметанов и других трудно прогнозируемых производных.

Вышесказанное делает очевидной необходимость предварительных лабораторных испытаний любого варианта обеззараживания воды с последующим анализом хлорсодержащих веществ. В работах, посвященных изучению последствий дезинфекции воды хлорагентами, наиболее часто **рекомендуется проведение обеззараживания воды после удаления из нее гуминовых и фульвокислот**. В связи с этим вопрос об очистке воды от гумусовых веществ следует отнести к важнейшим

проблемам водоподготовки.

Таблица 2

Содержание органических веществ в природных водах

Город	ПО, мг О ₂ /л	ГК, мг/л	ФК, мг/л	Амино- кисл., мкг-экв N/л	Сахара, мг/л	Эфиры, мкг- экв/л	Карбон. кислоты, мкг-экв/л
Москва	9,0	0,44	13,4	5-6	0,2	110	15
Запорожье	9,3	0,45	13,5	4	0,4	140	20
Таллинн	4,8	0,26	5,7	10	0,1	100	20
Воронеж *	1,2	0,02	1,5	7-22	0,7	90	10
Петербург	6-12	0,54	10,0	6-11	0,6	100	20

*Вода артезианская

Согласно действующему в настоящее время ГОСТу на питьевую воду, количество органических веществ в ней лимитируется только показателем цветности. Этот тест косвенным образом характеризует лишь присутствие вышеупомянутых окрашенных высокомолекулярных органических кислот гумусовой природы. Следует отметить, что очистка воды от последних в питьевом водоснабжении у нас в стране никогда не была приоритетной задачей. Если цветность воды умеренная, то на многих городских водоочистных станциях этап удаления окрашенных примесей коагуляцией не предусмотрен вообще. Потребители получают чаще всего дезинфицированную хлором или озоном воду без какой либо коррекции количества органических загрязнений. Основной фактор, который вынуждает применить коагуляцию - мутность воды, обусловленная присутствием взвешенных коллоидных и грубодисперсных веществ. Поэтому главной задачей при обработке воды считают ее дезинфекцию, хотя, как следует из приведенных сведений, обеззараживание воды хлором и хлорсодержащими реагентами приводит к ее загрязнению опасными для здоровья человека веществами. Агентство по охране окружающей среды США не случайно запретило сброс хлорированной воды в водоемы.

В последние десятилетия распространились технологии обеззараживания воды действием озона. Безопасно ли применение этого сильного окислителя для обработки питьевой воды? Первое промышленное использование озона описано в

1892 г, когда в Европе действовало несколько опытных установок для обработки питьевой воды. В начале XX века в Париже была введена в действие уже крупномасштабная станция водоподготовки. В настоящее время в Европе более 1000 аналогичных станций применяют в технологии кондиционирования воды озон [3].

При озонировании достигается обезцветивание, дезодорация, улучшение вкуса, снижение мутности воды и т.д. В процессе дезинфекции воды действующим началом являются свободные радикалы, в частности OH^\bullet , которые разрушают оболочки мембран клеток бактерий и вирусов.

В большинстве работ констатируется, что при озонировании примесей природных вод не происходит полной минерализации органических веществ – протекает деструкция и окисление, то есть трансформация исходного вещества с небольшой потерей углерода. Долгое время считали, что применение озона для обработки воды не сопряжено с последствиями, характерными для процесса хлорирования воды: образованием токсичных продуктов, ухудшением органолептических свойств и т.д. В связи с этим известна практика удаления вредных для человека веществ, в том числе хлорпроизводных, озонированием. Действительно, первичные мутагенные вещества, образующиеся при хлорировании воды, разрушаются при озонировании малыми дозами озона (порядка 2 мг/дм³) [8]. При этом мутагенная активность хорошо коррелирует с оптической плотностью воды в

УФ-области, которая обусловлена присутствием гумусовых кислот.

Вместе с тем установлено, что и на стадии озонирования образуются вторичные мутагенные вещества. В связи с этим сделан вывод о том, что озон не может считаться полноценным заменителем хлора. Ввиду высокой реакционной способности он не только обеззараживает воду, но и взаимодействует с примесями, в результате чего образуются вещества, ухудшающие качество воды [9].

В последнее десятилетие к вопросу деструкции органических веществ природных вод озоном исследователи проявляют особый интерес в связи с тем, что необходимо иметь информацию о продуктах озонирования для оценки их возможной токсичности и перспектив удаления таких веществ разными методами. Поэтому в литературе появились работы, в которых проводилось окисление озоном различных органических веществ, которые попадают в водоемы со сточными водами. Нами проведено озонирование фульвокислот, которые являются естественными компонентами природных вод. Эти вещества были выделены из воды, очищены от минеральной составляющей до полного отсутствия солей. В результате обработки озоном изменился элементный состав ФК: содержание углерода уменьшилось с 47 до 38 %, а кислорода - увеличилось с 47 до 50 %. В табл. 3 показана,

но, что возросло количество карбоксильных групп (C_{COOH}), причем продукты деструкции ФК - образовавшиеся органические кислоты, более сильные, чем исходные ФК (уменьшилась константа ионизации (pK_a)). Это подтверждает также усилившаяся электропроводность (χ) раствора ФК.

Часть вещества, очевидно, просто окислилась до CO_2 , так как уменьшалась массовая концентрация ФК в растворе. Установлено снижение молекулярной массы тоже примерно в 2 раза (метод гель-хроматографии). Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии показал наличие продуктов озонирования, идентифицировать которые не удалось, как и установить степень их опасности для здоровья человека.

Таким образом, озонирование воды с целью ее обеззараживания возможно не столь безобидно, как может показаться с первого взгляда. Чтобы уменьшить негативные последствия применения озона, как и в случае хлорирования, требуется глубокая очистка воды питьевого назначения от органических веществ. В зарубежной водоподготовке с этой целью применяют до десяти стадий обработки воды источника, включая коагуляцию, сорбцию на ионитах и активных углях, окисление озоном, ультрафиолетом, мембранные методы удаления, неоднократное обеззараживание и др.

Таблица 3

Изменение физико-химических характеристик фульвокислот действием озона

τ , мин	Доза O_3 , мг/мг ФК	$C_{ФК}$, г/кг раствора	$\frac{C_{COOH}, \text{ мг-экв}}{z_{ФК}}$	Эквивал. Масса ФК	pK_a	$\chi \cdot 10^{-4}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
0	0	1,016	4,15	242	4,2	3,87
20	0,13	0,930	6,46	148	3,7	7,17
60	0,23	0,883	6,62	138	3,5	7,82
90	0,29	0,831	6,68	153	3,6	9,90

После проведения подробного анализа природных вод еще в 1976 году был составлен "черный список", куда вошли опасные химические соединения, обнаруженные в воде. В соответствии с директивами № 76/466 Европейского экономического сообщества, в него внесены гало-

ид-, олово- и фосфорорганические вещества, ртуть и ее соединения, устойчивые минеральные и синтетические масла, углеводы, нефти. Соединения этого списка различаются (в зависимости от химической структуры) по степени токсичности и способности к биоаккумуляции. К таким веще-

ствам отнесены соединения алюминия и свинца, нитраты, **пестициды, асбест, хлорорганика**. При этом отмечается, что отказ от дезинфекции представляет еще

большую опасность, чем появление в воде побочных продуктов хлорирования.

Список литературы

1. Hyde R.A., Rodman D.J., Fech B.J. Monitoring techniques for the organic quality of water // J. Inst. Water Eng. and Sci. – 1984. – 38, N 11. – P. 25-38.
2. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод.- Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. – 165 с.
3. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев: Наук. думка, 1983. - 528 с.
4. Schöller F., Pivoda B. Vorkommen und Bedeutung von Trihalo-genmethanderivaten in Wasser // Gas, Wasser, Wärme. – 1999. – 33, N 3. – S. 76.
5. Miller J.W., Uden p.C. Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances // Ibid. – 1993. – 17, N 3. - P. 150.
6. Yamada Harumi. Performance of pre-ozonation in control of trichalomethane formation // 6 the Ozone World Congr. Proc. (Washington, D.C., 23-26 May, 1983). – Vienna – Va., 1983. – P. 83-85.
7. Amy G.L., Chadic P.A., King P.H. Chemical coagulation of humic substances: comparison of natural aquatic versus soul-extracted materials // Org. Geochem. – 1985. – 8, N 1. – P. 1-8.
8. Van Hoif F. Formation and removal of mutagenic activity in drinking water by ozonisation // Aqua. – 1982. – N 5. – P. 475-478.
9. Meulu K. Ozonsysteme zur Trinkwasserbehandlung // Gas-Wasser-Abwasser. – 1987. – Vol. 67, N 5. – S. 295-298.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 711.4

Э.В. Сазонов

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОХРАНЕ АТМОСФЕРЫ ГОРОДОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Охарактеризованы источники загрязнения воздуха в городах, загрязняющие вещества и их взаимодействие, приводящее к возникновению фотохимического смога, кислотных дождей и парникового эффекта в атмосфере. Рассмотрены и оценены основные мероприятия, которые могут предотвратить или уменьшить загрязнение окружающей природной среды.

Воздушная оболочка земли – атмосфера и, главное, её нижняя часть тропосфера является составной частью биосферы и одной из самых «уязвимых» геосфер планеты. Перемещение воздушных потоков над землёй имеет глобальные свойства, не признает государственных границ. Поэтому загрязнение атмосферы носит интернацио-

нальный характер и является одной из актуальных задач современности.

Загрязнение атмосферного воздуха является самой серьезной экологической проблемой современного города. Оно наносит значительный ущерб здоровью горожан, материально-техническим объектам (зданиям, сооружениям, промышленному и транспортному оборудованию, коммуника-

циям), зеленым насаждениям. Загрязнение воздушного бассейна становится реальным тормозом научно-технического прогресса в городах, действие которого будет постоянно усиливаться по мере повышения требований к чистоте технологии и росту точности промышленного оборудования.

Атмосферу, особенно её нижнюю часть, загрязняют специфические вредные вещества (микроэлементы), редко встречавшиеся ранее в природных условиях. Это – диоксины, оксиды серы, азота, углерода, а также сероводород, аммиак, углеводороды и многие другие вещества. Воздух считается чистым, если ни один из микрокомпонентов не присутствует в концентрациях, способных нанести ущерб здоровью человека, животным, растительности или вызвать ухудшение эстетического восприятия окружающей среды (например, при наличии пыли, неприятных запахов или при недостатке солнечного освещения в результате задымленности воздуха). Так как все живое очень медленно адаптируется к этим новым микрокомпонентам, химические вещества служат объективным фактором неблагоприятных воздействий на природную среду и здоровье человека.

Наибольшее количество вредных веществ попадает в атмосферу от транспорта (40% от общего количества выбросов), промышленных предприятий (32 %), теплоэлектрических и тепловых систем. Доля остальных источников и, в том числе предприятий ЖКХ, не превышает 2 % общего объема выбросов.

Разработка мероприятий по защите атмосферы от загрязнения во многом зависит от способа и условий вывода загрязняющих веществ в окружающее воздушное пространство. По этому показателю источники загрязнения воздушного бассейна могут быть классифицированы следующим образом:

- по типу системы, из которой выбрасываются вредные вещества (технологические и вентиляционные выбросы);
- по характеру распространения вредных веществ (высокие и низкие выбросы);
- по температуре выбрасываемой газовой смеси (нагретые, изотер-

мические и охлажденные);

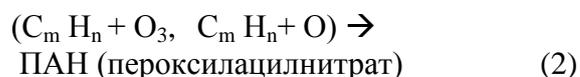
- по режиму работы (постоянно действующие с равномерным валовым выбросом, периодические и залповые);
- по степени централизации (централизованные – сосредоточенные и децентрализованные – рассредоточенные);
- по месту расположения на территории города (стационарные и нестационарные, например, автотранспорт).

Для постоянных выбросов с равномерной эмиссией определяющей является среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе территорий городских округов, а для периодических или залповых – максимально разовая предельно допустимая концентрация.

Организованные выбросы (высокие, канализованные, стационарные, постоянно действующие) поддаются очистке и контролю. Неорганизованные выбросы обычно не очищают и их контроль затруднителен.

Высокие концентрации и миграция примесей в атмосферном воздухе стимулируют их взаимодействие с образованием более токсичных соединений (смога, кислот) или приводят к таким явлениям, как «парниковый эффект» и разрушение озонового слоя.

Общая схема реакций образования фотохимического смога сложна и в упрощенном виде может быть представлена реакциями:



Смог весьма токсичен, так как его составляющие обычно находятся в пределах: O_3 - 60 – 75 %, ПАН, H_2O_2 , альдегиды и другие вещества - 25 – 40 %.

Для образования смога в атмосфере в солнечную погоду необходимо наличие оксидов азота и углеводородов. Распределение фотохимического смога по времени суток неравномерно с максимальной концентрацией в дневное время.

Источниками кислотных дождей служат газы, содержащие серу и азот. Наиболее активные из них: SO_2 , NO_x , H_2S . Кис-

лотные дожди возникают вследствие неравномерного распределения этих газов в атмосфере. Например, концентрация SO_2 ($мкг/м^3$) в воздухе над городом 50 – 1000, на территории около города в радиусе около 50 км -10 – 50, над океаном – 0,1.

Основными реакциями образования в атмосфере кислотных дождей являются:

I вариант:

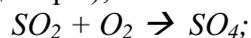


(молекулы в атмосфере быстро конденсируются в капли);

II вариант:



(SO_2^* – активированная молекула диоксида серы);



Реакции обоих вариантов в атмосфере идут одновременно.

Для сероводорода характерна реакция $H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ и далее I или II вариант реакции.

Из соединений азота основную долю кислотных дождей дают оксиды азота NO и NO_2 . В атмосфере возникают реакции:



Наибольшую опасность кислотные осадки представляют при попадании в водоемы и почву, что приводит к уменьшению pH и повышению кислотности воды. От значения pH воды зависит растворимость алюминия и тяжелых металлов в ней и, следовательно, их накопление в корнеплодах, а затем и в организме человека. При изменении pH воды меняется структура почвы и снижается ее плодородие.

Экранирующая роль атмосферы в процессах передачи теплоты от Солнца к Земле и от Земли в космос влияет на среднюю температуру биосферы. Основная доля солнечной радиации передается к поверхности Земли в оптическом диапазоне излучений, а отраженная от земной поверхности – в инфракрасном (ИК). Поэтому до-

ля отраженной лучистой энергии, поглощаемой атмосферой, зависит от количества многоатомных минигазов (CO_2 , H_2O , CH_4 , O_3 и др.) и пыли в ее составе. Чем выше концентрация минигазов и пыли в атмосфере, тем меньше отраженной солнечной радиации уходит в космическое пространство, тем больше теплоты задерживается в биосфере, вызывая парниковый эффект. ИК-излучение поглощается метаном, фреонами, озоном, диоксидом азота в диапазоне длины волн 1 – 9 мкм, а парами воды и углекислым газом – при длине волн 12 мкм и более. В последние годы наметилась тенденция к значительному росту концентрации углекислого газа (CO_2), происходящего вследствие уменьшения биомассы организмов в биосфере Земли и увеличения техногенных поступлений в атмосферу.

Источниками техногенных парниковых газов являются: теплоэнергетика, промышленность и автотранспорт (CO_2 , N_2O); химические производства, утечки из трубопроводов, гниение мусора и отходов животноводства (CH_4); холодильное оборудование, бытовая химия (фреоны: CCl_3F , CCl_2F_2 и др.); автотранспорт, ТЭС, промышленность (NO , N_2O).

Парниковый эффект в атмосфере – довольно распространенное явление и на региональном уровне. Антропогенные источники теплоты (ТЭС, транспорт, промышленность), сконцентрированные в промышленных центрах, создают около городов пространства радиусом 50 км и более с повышенными на 1–5 °С температурами и высокими концентрациями загрязнений. Эти зоны (купола) над городами носят постоянный характер и разрушаются лишь при интенсивных движениях больших масс атмосферного воздуха.

Техногенные загрязнения атмосферы не ограничиваются приземной зоной. Определенная часть примесей поступает в озоновый слой и разрушает его. Разрушение озонового слоя опасно для биосферы, так как оно сопровождается значительным повышением доли ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 290 нм, до стигающего земной поверхности. Эти излучения губительны для растительности, особенно для зерновых культур, представляют

собой источник канцерогенной опасности для человека, стимулируют глазные заболевания. Основными веществами, разрушающими озоновый слой, являются соединения хлора и азота. По оценочным данным, одна молекула хлора может разрушить до 10^5 молекул озона, одна молекула оксидов азота – до 10 молекул. Источниками поступления соединений хлора и азота в озоновый слой могут быть вулканические газы, технологии с применением фреонов, атомные взрывы, самолеты и ракеты, содержащие в выхлопных газах соединения азота и хлора.

Основными мероприятиями, которые могут предотвратить или уменьшить загрязнение атмосферы, могут быть:

- технологические,
- градостроительные,
- рассеяние выбросов,
- очистка выбросов.

Рассматриваемые мероприятия по своей сути могут быть активными, изменяющими поток вредных веществ источника или условия выброса, и пассивными, не оказывающими непосредственного воздействия на источник выбросов вредных веществ.

Активный метод – осуществление технологических мероприятий, полностью или частично исключаящих поступление вредных веществ в атмосферу, очистка выбросов и их рассеивание. При неэффективности активных методов возникает необходимость выполнения пассивных методов.

Пассивный метод – зонирование территорий городских округов по условиям возможности размещения в них производств с различными классами опасности, создание санитарно-защитных зон.

Технологические мероприятия

Суть технологических мероприятий состоит в том, что, изменяя технологический процесс различных производств, можно исключить или уменьшить поступление вредных веществ в окружающую среду. Технологические мероприятия наиболее эффективны и должны рассматриваться как основные при защите атмосферы от загрязнений. К технологическим мероприятиям в первую очередь следует отнести:

- создание замкнутых технологических процессов, исключаящих выброс в атмосферу вредных веществ на конечных или промежуточных станциях производства (полная или частичная рециркуляция газов при вентиляции помещений при сжигании топлива и т.д.);

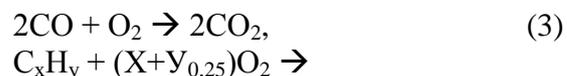
- организация производственного цикла по принципу «безотходной технологии» (использование хвостовых и промежуточных газов как вторичное сырье); замена вредных (токсичных) исходных продуктов или технологий на безвредные (замена твердого топлива на газовое, пламенного нагрева на электрическое, применение катализаторов, замена сухих способов переработки пылящих материалов на способы с применением жидкостей);

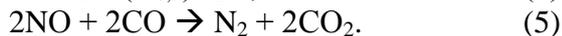
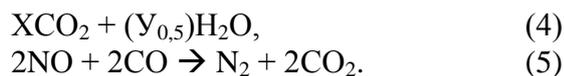
- герметизация технологического оборудования и устройств;

- каталитическое дожигание продуктов сгорания органического топлива (например, использование каталитического нейтрализатора для двигателя внутреннего сгорания).

Технологические мероприятия по защите окружающей природной среды хорошо иллюстрируются на примере автомобильных двигателей. Здесь возможно применение практически всех, рассматриваемых выше вариантов: замена карбюраторов инжекторами, улучшающими смесеобразование бензина с воздухом и более полное сгорание топлива; добавка к топливу присадок, уменьшающих образование некоторых токсичных компонентов (оксида углерода, углеводородов, альдегидов, сажи и др.); замена бензина на газ, спирт, водород; замена автомобилей с двигателями внутреннего сгорания на электромобили.

Действие каталитического нейтрализатора для дожигания выхлопных газов автомобилей основано на окислении продуктов неполного сгорания (оксида углерода, углеводородов) и восстановлении оксида азота в присутствии соответствующих катализаторов по реакциям:





Градостроительные мероприятия

Основа градостроительных мероприятий – это осуществление комплексных проектно-планировочных работ на всех стадиях проектирования, обеспечивающих формирование оптимальной городской среды и уменьшение антропогенных нагрузок на прилегающие к городу территории.

В *районной планировке* рекомендации по охране окружающей среды направлены на сохранение нормальной эволюции природной среды при размещении городов и промышленных объектов. На этой стадии проектирования ярко выражен территориальный подход к природоохранным мероприятиям.

На стадии *генеральных планов городов* рекомендации по охране окружающей среды направлены на проведение комплекса санитарно-гигиенических, технологических, биологических и планировочных мероприятий, обеспечивающих формирование оптимальной окружающей человека городской среды и уменьшение антропогенных нагрузок на прилегающие к городу территории. Планировочные мероприятия должны включать все аспекты градостроительной деятельности на территории города: формирование планировочной структуры города в целом; функциональное зонирование территории города; транспортная инфраструктура города; комплексное инженерное благоустройство.

Раздел охраны окружающей среды в составе проекта *детальной планировки* аналогичен соответствующему разделу генерального плана города со следующими дополнительными графическими материалами: схемы прилегающих районов; опорного плана и схемы санитарно-гигиенических ограничений; схемы инженерной подготовки территории; схемы вертикальной планировки; схемы сетей магистральных улиц и дорог; схемы подземных инженерных сетей.

Содержание раздела должно соответствовать трем основным этапам проектирования:

1. Анализ данных исходного состояния окружающей среды и определение требований по ее охране и улучшению.

2. Разработка комплекса архитектурно-планировочных и инженерно-технических мероприятий, направленных на улучшение и охрану окружающей среды.

3. Оценка и прогноз изменения окружающей среды при реализации проектного решения.

Важнейшими инструментами градостроительных мероприятий являются санитарно-защитные зоны, санитарные разрывы и санитарные полосы отчуждения.

Санитарно-защитная зона (СЗЗ) – это пространство от источника воздействия на среду обитания и здоровье человека до границы жилой застройки, ландшафтно-рекреационной зоны, зоны отдыха или курорта, где происходит нейтрализация уровня воздействия вредных факторов до требуемых гигиенических нормативов.

Для автомагистралей, линий железнодорожного транспорта, метрополитена и воздушных линий электропередач устанавливаются санитарные разрывы. **Санитарный разрыв** имеет режим СЗЗ, но не требует разработки проекта его организации.

Для магистральных трубопроводов углеводородного сырья и компрессорных установок создаются **санитарные полосы отчуждения** (санитарные разрывы). Минимальные расстояния учитывают степень взрывной и пожарной опасности при аварийных ситуациях и дифференцированы в зависимости от вида поселений, типа зданий, назначения объектов с учетом диаметра трубопроводов.

Для объектов, отдельных зданий и сооружений с технологическими процессами, являющимися источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека, в зависимости от мощности, условий эксплуатации, характера и количества выделяемых в окружающую среду загрязняющих веществ, создаваемого шума, вибрации и других вредных физических факторов в соответствии с санитарной классификацией предприятий, производств и объектов устанавливаются следующие размеры са-

нитарно-защитных зон [1]:

- предприятия первого класса – 1000 м;
- предприятия второго класса – 500 м;
- предприятия третьего класса – 300 м;
- предприятия четвертого класса – 100 м;
- предприятия пятого класса – 50 м.

Для групп промышленных предприятий или промышленного узла устанавливается единая санитарно-защитная зона с учетом суммарных выбросов и физического воздействия всех источников.

Санитарно-защитные зоны промышленных предприятий должны быть благоустроенными участками городской территории, так как входят составной частью в окружающий ландшафт. Планировочная организация этих зон должна быть увязана с планировкой и застройкой, как самого промышленного района, так и других прилегающих районов города. Комплексное проектирование санитарно-защитных зон с учетом аэродинамических и архитектурно-композиционных требований дает ощутимый санитарно-гигиенический эффект, позволяет с введением совершенной технологии и эффективных улавливающих установок без дополнительных затрат реконструировать санитарно-защитные зоны в парки или размещать в них жилые кварталы.

Рассеивание выбросов

Мероприятия по рассеиванию выбросов направлены на интенсивное разбавление окружающим воздухом потока вредных веществ и достижения концентрации этих веществ на рассматриваемой территории не выше допустимой. Рассеивание выбросов основано на теории турбулентного перемещения потоков воздуха (газа). Физическая модель процесса рассеяния основана на теоретических основах струйных течений [2].

Для расчета величины концентрации в любой интересующей нас точке пространства можно использовать уравнение Фика. Для турбулентного движение воздуха уравнение Фика распространения применимо имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c}{\partial \tau} + V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} + V_z \frac{\partial c}{\partial z} = \\ & = \frac{\partial}{\partial x} A_x \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} A_y \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} A_z \frac{\partial c}{\partial z}, \end{aligned} \quad (6)$$

где τ – время, с; v_x, v_y, v_z – компоненты осредненной скорости по направлениям x, y, z , м/с; A_x, A_y, A_z – коэффициенты турбулентного обмена в направлении соответствующих осей, м²/с.

Физический смысл уравнения (6) – это закон сохранения материи во времени и по направлениям. Чтобы решить уравнение диффузии (6), необходимо его замкнуть уравнениями движения, неразрывности и состояния. Проблема замыкания уравнений, описывающих турбулентное движение жидкости, является одной из центральных проблем современной науки. Приближенно решить уравнение (6) возможно численными методами. Для этого из системы уравнений исключают скорость и давление и вводят напряжение вихря. Кроме того, для повышения информационной емкости, снижения количества определяющих параметров и отказа от введения размерностей переходят к безразмерному виду указанной системы уравнений.

В России наибольшее распространение получила модель профессора М.Е. Берлянда [3]. В соответствии с этой моделью степень загрязнения атмосферного воздуха выбросами вредных веществ определяется по наибольшему значению разовой приземной концентрации вредных веществ, которая устанавливается на некотором расстоянии от места выброса при неблагоприятных метеорологических условиях.

Очистка выбросов

Очистку выбросов от пыли, паров, газов или запахов применяют в том случае, когда другие мероприятия оказываются мало эффективными или дорогостоящими.

Основой для расчета пылеуловителей являются физико-химические свойства, начальная концентрация пыли и расход очищаемого воздуха. Заданными параметрами при расчете пылеуловителей могут быть коэффициент очистки или концентрации пыли на выходе из аппарата. Результатом расчета обычно являются геометрические размеры аппарата, его аэродинамическое сопротивление, эффективность очистки.

Работу пылеочистителя характеризуют следующие показатели: коэффициент

очистки (отношение массы уловленной пыли к массе пыли, поступающей в пылеотделитель); аэродинамическое сопротивление пылеотделителя (определяется разностью полного давления воздуха на входе в аппарат и на выходе из него); пылеемкость фильтра (количество пыли, которое фильтр накапливает между очередными регенерациями фильтрующего материала); стоимость очистки воздуха, отнесенная к 1000 м³/ч газа (включает в себя капитальные затраты на установку пылеотделителя и стоимость его эксплуатации).

Методы очистки вентиляционных и технологических выбросов от вредных газообразных и паровых примесей зависят от свойств самих примесей, их токсичности и концентраций, от санитарно-гигиенических, градостроительных и других требований. Наибольшее распространение для указанных целей нашли применение адсорбционный и адсорбционный методы, ионообменная очистка, термическое дожигание [2].

Адсорбционный метод очистки воздуха от газообразных примесей основан на избирательном поглощении жидкими веществами одного или нескольких компонентов из газовой смеси. Для очистки воздуха применяют как физическую адсорбцию, так и хемосорбцию, используя в качестве адсорбента воду, растворы аммиака, карбоната натрия, калия и т.д. Теоретической основой метода являются:

закон Генри

$$p_{\Gamma} = \Gamma c_{\Gamma}; \quad (7)$$

уравнение материального баланса процесса

$$L_{\Gamma} (c_{\Gamma,н} - c_{\Gamma,к}) = L_{\text{ж}} (c_{\text{ж,к}} - c_{\text{ж,н}}); \quad (8)$$

скорость адсорбции

$$G_{\text{аб}} = \beta A \Delta c, \quad (9)$$

где p_{Γ} – парциальное давление извлекаемого газа над раствором, Па; Γ – постоянная Генри, Па; c_{Γ} – мольная доля газа в растворе; $L_{\Gamma}, L_{\text{ж}}$ – расход инертного газа и раствора адсорбента, м³/с; $c_{\Gamma,н}, c_{\Gamma,к}$ –

начальная и конечная концентрации адсорбата в газовой смеси, кмоль/м³ инертного газа; $c_{\text{ж,к}}, c_{\text{ж,н}}$ – начальная и конечная концентрации извлекаемого газа в растворе, кмоль/м³ адсорбента; $G_{\text{аб}}$ – скорость адсорбции, кмоль/с; β – коэффициент массопередачи, м/с; A – поверхность массового контакта, м²; Δc – движущая сила процесса, кмоль/м³.

При расчете адсорбера заданными обычно бывают: расход очищаемого газа, его начальная и конечная концентрации или степень извлечения (очистки) газа, начальная концентрация адсорбента. Основными определяемыми величинами являются: расход адсорбента (см. формулу (1)), площадь сечения, высота активной зоны адсорбера и его аэродинамическое сопротивление.

Адсорбционный метод – это процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов (адсорбатов), как правило, твердыми телами (адсорбентами). Адсорбция является поверхностным процессом и поэтому завершается в доли секунды. По аналогии с адсорбцией адсорбция может быть физической и химической. Физическая адсорбция вследствие своей обратимости нашла применение главным образом для улавливания и возвращения (десорбция) в производство паров органических растворителей. В качестве адсорбентов используют активные (активированные) угли, силикагели, алюмогели, цеолиты.

Количество адсорбируемого газа зависит от его вида и от условий протекания процесса, в первую очередь от давления газа и его температуры. Влияние давления газа на его адсорбируемое количество можно отобразить изотермами адсорбции, в частности, эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$G = k p^{1/n}, \quad (10)$$

где G – количество адсорбированного газа, кг/м³; p – давление газа при достижении равновесия, Па; k, n – эмпирические параметры, постоянные для конкретных адсорбента и адсорбата.

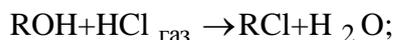
В зависимости от характера процесса адсорбции (периодический или непрерыв-

ный), применяемые для этих целей аппараты (адсорберы) подразделяются на адсорберы с неподвижным слоем поглотителя и адсорберы с движущимся или кипящим слоем поглотителя. В адсорберах с неподвижным слоем поглотителя процесс извлечения адсорбата из газовой смеси обычно проводят в четыре стадии: собственно адсорбция, десорбция, сушка поглотителя и охлаждение поглотителя. Принцип работы адсорберов с движущимся или кипящим слоем поглотителя аналогичен абсорбционным аппаратам. Расчет адсорберов включает определение его геометрических размеров (диаметр, высота) и расход адсорбента.

Важным и неотъемлемым от процесса адсорбции, проводимого в замкнутом цикле, является десорбция. При расчете десорбции определяют продолжительность процесса (для аппаратов периодического действия) и расход десорбирующего агента (водяного пара, воздуха и т.п.).

Ионообменная и термическая очистка

Для очистки вентиляционных выбросов от газов с полярными молекулами применяются иониты. По своей физико-химической сути этот процесс близок к абсорбции. Иониты могут быть естественными – алюмосиликаты (глины) и искусственными – ионообменные смолы. Иониты используются в виде зерен с гранулами различной формы. С очищаемым веществом иониты могут реагировать по следующим схемам:



(11)



(12)

Регенерация полученной при ионообменной очистке солевой формы осуществляется промывкой слабым (5%) раствором кислоты или щелочи для перевода ионита в первоначальную форму, например, по схеме:



Ионообменная очистка газов осуществляется в аппаратах двух типов: аппараты с кипящим слоем или аппараты со слоевым фильтром. Аппаратурное оформление процессов ионообменной очистки вентиляционных выбросов во многом аналогично оформлению других сорбционных процессов – адсорбции, абсорбции, десорбции и т.п.

Ионообменная очистка высокоэффективна, может происходить в присутствии водяных паров, имеет высокую емкость по улавливаемому компоненту. Однако эффективность очистки значительно снижается при повышении температуры газа и увеличении его запыленности.

Термическая очистка (каталитическое дожигание) широко применяется для очистки газообразных технологических выбросов от паров цианистой и синильной кислот, оксида углерода, водорода, органических растворителей (толуол, бензин, бензол и т.д.). Окисление происходит при рабочих температурах от 300 до 1000 °С в присутствии различных катализаторов.

Список литературы

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.
2. Сазонов Э.В. Теоретические основы расчета вентиляции: Учеб. пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1990. – 208 с.
3. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86 – Введ. 01.01.87 / Госкомгидромет. – Л.: Гидрометеоиздат, 1987. – 93с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

УДК 541.13

В.В. Власов, Л.Г. Барсукова, Г.Г. Кривнева, Е.В. Баутина

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГАЗОСИЛИКАТА КАК ИНСТРУМЕНТ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Предложен комплексный анализ состава, структуры и свойств газосиликата ограждающих конструкций зданий и сооружений, включающий разработку неразрушающих методов отбора проб реальных объектов, их подготовку к анализу и последовательную схему проведения классических и современных физико-химических анализов.

В любом строительном материале во времени происходят процессы необратимых структурных превращений цементирующих веществ и изменение его эксплуатационных свойств. При этом происходящие изменения носят как конструктивный, так и деструктивный характер. И от того, какой процесс будет определяющим в тот или иной период работы материала, зависит длительность его эксплуатационной «жизни».

В процессе эксплуатации материал находится под действием внутренних «самопроизвольных» процессов и внешних механических, физико-климатических и химических воздействий эксплуатационной среды. Самопроизвольные изменения выражаются в дальнейшем развитии процессов синтеза новообразований, рекристаллизации уже возникших гидросиликатов кальция в более стабильные формы. Принудительные процессы находятся в тесной взаимосвязи с условиями окружающей среды (ее вещественным составом, давлением, температурой) и выражаются в метаморфизме, т.е. в изменении химического состава, минералогии и дисперсности новообразований цементирующего вещества материала. Самопроизвольные и принудительные процессы протекают одновременно, и материал переходит из состояния с относительно высоким энергетическим потенциалом в более стабильное состояние с пониженным запасом внутренней энергии [1, 2].

Для того, чтобы выявить роль каждой составляющей в процессах происходящих в материале, т.е. разделить самопроизвольные и принудительные процессы, целесо-

образно изучить поведение газосиликата в условиях «закрытой» и «открытой» физико-химической систем. При этом под «закрытой» системой понимается модель, в которой исключается массообмен с окружающей средой, что позволяет рассматривать изменения состава и структуры цементирующих веществ только под влиянием внутренних факторов – параметров состояния структуры. В «открытой» системе процессы в материале происходят в результате физико-химического воздействия эксплуатационной среды на материал.

Исследовались модельные объекты (закрытая система) и реальные (открытая система). Создание условий «закрытой» системы обеспечивалось хранением исследуемых образцов в герметичных емкостях при парциальном давлении водяных паров $P/P_0 = 0,98$ и температуре 20 ± 2 °С при отсутствии действия CO_2 и других агрессивных реагентов окружающей среды. Реальные объекты исследования характеризовались различными видами отделки, плотностью и толщиной конструкций, исходным составом сырьевой смеси и режимами гидротермальной обработки, оказавших влияние на получение газосиликата с различным исходным состоянием структуры цементирующих веществ, влажностными условиями и сроками эксплуатации.

Как показал опыт изучения характера изменения состава, структуры и свойств газосиликата ограждающих конструкций, из факторов внешней среды, вызывающих изменение свойств силикатных автоклавных материалов, наиболее сильно действующим оказался химический фактор, и в частности карбонизация. Действие химического фактора сопровождается глубокой

химико-минералогической перестройкой цементирующего вещества материала, т.е. метаморфизмом. Степень карбонизации зависит от многих факторов: исходного состояния микроструктуры цементирующих веществ, плотности бетона, влажности и т.д. Зависимость скорости карбонизации газосиликата от условий получения обусловлена различной исходной микроструктурой его цементирующего вещества. С уменьшением плотности бетона растет скорость поглощения бетоном углекислого газа, что связано с высокой газопроницаемостью бетонов низкой плотности. В то же время низкая плотность обуславливает карбонизацию одновременно по всему объему материала, а бетоны повышенной плотности карбонизируются послойно, что вызывает рост напряжений в центре конструкции и образование трещин в наружных слоях [1, 3]. Наибольшее влияние на

скорость карбонизации бетонов оказывает их влажность. Разложение гидросиликатов кальция и рост кристаллов карбонатов кальция происходит в растворе, поэтому материал в высушенном состоянии практически не подвержен карбонизации [1].

При воздействии углекислого газа на новообразования возможно протекание следующих процессов: связывание свободного гидроксида кальция в карбонаты, образование гидрокарбосиликатов кальция с выделением геля кремнекислоты, гидролиз новообразований с образованием более низкоосновных гидросиликатов, дальнейший синтез новообразований за счет связывания аморфного кремнезема с гидроксидом кальция, образование гидросиликатов с повышенным содержанием гидратносвязанной воды, образование гидрокарбонатов (рис. 1).



Рис. 1. Схема структурных превращений цементирующих веществ силикатного автоклавного материала

Полная и достоверная оценка состояния материала, а главное определение направления происходящих в нём изменений невозможны без его всестороннего исследования с помощью традиционных и современных методов. Для осуществления поставленной задачи нами были разработаны методы отбора проб, их подготовки к анализу и, наконец, осуществлены сами анализы химического состава, минералогического состава, а также изучены физико-механические свойства материала: плотность, влажность, прочность.

Пробы для исследований отбирались в панелях между первым и вторым этажами со стороны лестничной клетки по всей

толщине конструкции. Перед началом отбора проб с участка панели счищался отделочный слой, пружинным молотком снимались показатели для определения прочности, а затем производился отбор проб. Пробы отбирались шлямбуром из внутреннего, центрального и наружного слоев (рис. 2). Такой подход к выбору места отбора проб обусловлен тем, что панели нижних этажей находятся в наиболее неблагоприятных в процессе эксплуатации условиях.

Основным критерием оценки состояния газосиликата в ограждающих конструкциях была принята прочность при сжатии, которая определялась неразрушающим методом.

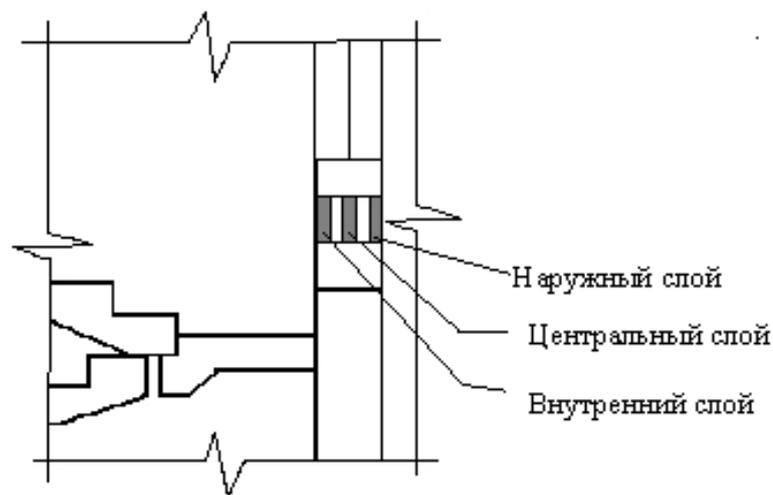


Рис. 2. Место отбора проб

Для определения прочности бетона непосредственно в конструкциях и сооружениях применяются физические и механические методы испытания, значительно отличающиеся друг от друга. Однако при всем своем многообразии эти методы основаны на едином принципе – сначала измеряют какую-либо физико-механическую характеристику бетона x_i , а затем от нее переходят к определению $R_{сж}$ по заранее установленной экспериментально зависимости $R_{сж} = f(x_i)$ [4, 5]. Механические неразрушающие методы испытаний бетона относятся к числу наиболее распространенных, а механические приборы проще, чем физические, в изготовлении и эксплуатации. Общие требования к методам определения прочности бетона приборами меха-

нического действия регламентированы ГОСТ 22690.0-88 «Определение прочности бетона приборами механического действия, классификация и область применения методов» [6].

Наиболее приемлемым прибором для исследований оказался пружинный молоток ПМ-2, обладающий более высокой точностью благодаря постоянной силе удара. Сущность метода определения прочности бетона с помощью ПМ-2 состоит в том, что о прочности бетона судят по размерам отпечатков (деформации), создаваемых на бетонной поверхности ударом. Для определения диаметров отпечатков применяется угловой масштаб, состоящий из двух линеек, соединенных под углом α , $\sin \alpha/2$ которого равен 0,5. Для определения прочности

газосиликата в ограждающих стеновых конструкциях была построена экспериментальная тарировочная кривая $R_{сж} = f(d_{ср})$, где $d_{ср}$ – диаметр отпечатка, оставленный бойком пружинного молотка на поверхности газосиликата. Бетонные образцы, выпиленные из газосиликатных блоков, последовательно испытывались неразрушающим и разрушающим методами в соответствии с положениями и требованиями нормативных документов и инструкций. Значения $R_{сж}$ и $d_{ср}$ определялись на одних и тех же образцах.

Аналогичные тарировочные кривые были построены и для других материалов

(пенобетон, строительный гипс). Полученные результаты дали хорошую сходимость для всех рассматриваемых материалов, что показало правомерность использования неразрушающего метода. На основании этого построена общая тарировочная кривая, которая была принята в качестве рабочей тарировочной кривой для дальнейших исследований (рис. 2). Величина дисперсии σ_T экспериментальных точек от тарировочной кривой находилась в допустимых пределах и не превышала 13 % (по нормам [6] $\sigma_T = 10 \div 15$ %).

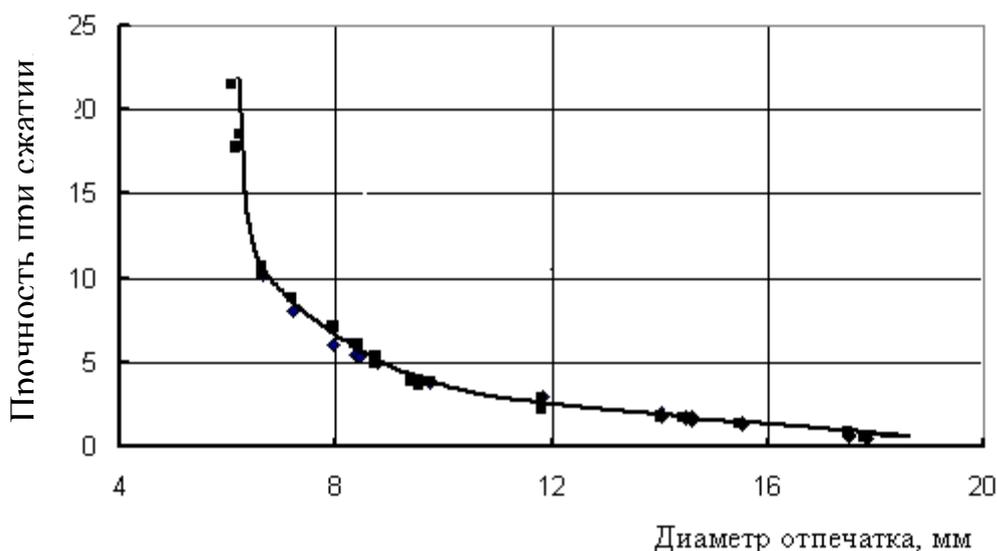


Рис. 3. Тарировочная кривая

Для определения средней плотности газосиликата в панелях использовался тонкостенный шлямбур из высокопрочного металла диаметром 15 мм и глубиной 55 мм. Шлямбуром отбирались пробы материала из различных слоев стен и взвешивались на аналитических весах. Средняя плотность материала во влажном состоянии определялась по формуле:

$$\rho_m = m_r / V_{ш},$$

где m_r – масса пробы газосиликата, г;
 $V_{ш}$ – объем выемки шлямбура, см³.

Средняя плотность газосиликата в ограждающих конструкциях определялась как среднее арифметическое минимум трех проб. После высушивания материала опре-

делялась средняя плотность в сухом состоянии. Погрешность определения средней плотности этим способом не превышала 5 %. Влажность определялась по ГОСТ 12730.2 – 78 [7].

Для проведения химических анализов отобранные пробы растирались в агатовой ступке до прохождения всей порции через сито 0,063 мм, затем хранились в эксикаторе над натронной известью.

Общее содержание цементирующих веществ в материале, их основность, величина рН водных вытяжек определялись на основании данных химического анализа. При этом общее количество оксида кальция устанавливалось объемным трилометрическим методом, свободного оксида кальция – методом Франке, а оксида кальция,

связанного в карбонаты, рассчитывалось по содержанию CO_2 , которое контролировалось на кальциметре. Количество связанного в гидросиликаты оксида кальция устанавливалось расчетом:

$$\text{CaO}_{\text{связ.}} = \text{CaO}_{\text{общ.}} - \text{CaO}_{\text{своб.}} - \text{CaO}_{\text{карб.}}$$

Общее содержание диоксида кремния в газосиликаты и содержание свободного диоксида кремния определялось гравиметрическим (весовым) методом [8], доля кремнезема, связанного в гидросиликаты кальция и другие химические соединения, вычислялась как разность:

$$\text{SiO}_2_{\text{связ.}} = \text{SiO}_2_{\text{общ.}} - \text{SiO}_2_{\text{своб.}}$$

Количество гидратной воды определялось по потере массы материала в процессе его прокаливании при 520°C . Основность цементирующих веществ рассчитывалась по соотношению связанных в новообразованиях оксида кальция и диоксида кремния:

$$C_{\text{осн.}} = \text{CaO}_{\text{связ.}}/\text{SiO}_2_{\text{связ.}}$$

Содержание цементирующих веществ по массе ($C_{\text{н}}$) вычислялось из соотношения суммарного содержания оксида кальция, диоксида кремния, связанных в новообразованиях, и гидратной воды ко всему материалу (100 %), т.е.

$$C_{\text{н.}} = (\text{CaO}_{\text{связ.}} + \text{SiO}_2_{\text{связ.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{гидр.}})/100.$$

Степень карбонизации оценивалась по соотношению:

$$C_{\text{к}} = \text{CaO}_{\text{карб.}}/\text{CaO}_{\text{общ.}}$$

Величина pH определялась в насыщенных водных вытяжках порошка силикатного автоклавного бетона.

Минеральный и фазовый составы новообразований оценивались по данным рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов [9, 10]. Рентгенограммы снимались на ионизационной установке ДРОН-2 со счетчиком Гейгера при следующем режиме: излучение $\text{Cu} - K_{\gamma}$ с Ni фильтром, напряжение на рентгеновской трубке 35 kV, сила анодного тока – 8 μA ,

постоянная времени интегрирующей схемы – $R_c = 4$ с, скорость движения счетчика 2 град/мин, скорость движения диаграммной ленты самописца – 400 мм/ч. Режим съемки рентгенограмм для всех образцов материала оставался постоянным.

Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Навеска материала массой 0,40 – 0,46 г помещалась в платиновый тигель и нагревалась до температуры 950°C при скорости подъема температуры в печи 10°C в минуту и времени вращения регистрирующего барабана 95 мин. Чувствительность аналитических весов с воздушным демпфером 100 мг, чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА–1/3. Измерение температуры осуществлялось платино-платинородиевой термопарой. В качестве инертного вещества использовался оксид алюминия Al_2O_3 , прокаленный при температуре 1200°C . Режим записи термограмм для всех используемых составов оставался постоянным.

Дисперсность частиц новообразований оценивалась по величине удельной поверхности, определяемой методом адсорбции водяных паров. При этом навеска материала в виде гранул размером $0,63 \div 1,60$ мм, высушенная до постоянной массы при температуре 105°C , помещалась в кристаллизатор над раствором серной кислоты с массовой долей 45 %, что обеспечивало влажность среды $43 \div 45$ %. Герметично закрытый кристаллизатор помещался в камеру, где поддерживалась постоянная температура, равная 25°C . Каждая из исследуемых серий материала была представлена тремя пробами. Изменение массы фиксировалось до достижения равновесного состояния, которое устанавливалось через $30 \div 40$ суток [11]. Величина удельной поверхности твердой фазы рассчитывалась по формуле Т. Пауэрса [12]:

$$S = 3570 \cdot \frac{\Delta q}{q},$$

где S – удельная поверхность твердой фазы, $\text{m}^2/\text{г}$; Δq – вес адсорбированной воды, г; q – вес сухого материала, г; 3570 – произведение числа Авогадро, молекулярной массы

воды и площади, покрываемой одной молекулой адсорбируемой воды (одна молекула покрывает площадь 1,06 нм²).

Величина удельной поверхности цементирующего вещества определялась по формуле [13]:

$$S_{ц.в.} = \frac{S_{т.ф.}}{C_{н.}},$$

где $S_{ц.в.}$ – удельная поверхность цементирующего вещества, м²/г; $S_{т.ф.}$ – удельная поверхность твердой фазы бетона, м²/г; $C_{н.}$ – содержание цементирующего вещества в материале по массе.

Все полученные результаты экспериментов обрабатывались с использованием методов математической статистики. Доверительные интервалы оценок получаемых показателей определялись с вероятностью 0,95. Для аппроксимации экспериментальных данных использовался метод наименьших квадратов.

Характеристики газосиликата в различные сроки эксплуатации, полученные на основе физико-механического и химического методов анализа, представлены в таблице.

Таблица

Усредненные характеристики газосиликата в различные сроки эксплуатации

Наименование показателя	Величина показателя в различные сроки эксплуатации, лет		
	Начало	3 года	43 года
Степень карбонизации $C_{к.} = (CaO_{карб.}/CaO_{общ.})$	0,19	0,4	0,55
Степень связности оксида кальция $C_{св.} = (CaO_{связ.}/CaO_{общ.})$	0,81	0,55	0,45
Степень связности диоксида кремния $C_{SiO_2} = (SiO_{2связ.}/SiO_{2общ.})$	0,38	0,31	0,17
Содержание цементирующих веществ по массе, доли $C_{н.} = (CaO_{связ.} + SiO_{2связ.} + H_2O_{гидр.})/100$	0,49	-	0,26
Содержание гидратносвязанной воды, %	5,63	3,8	6,9
pH	10,4	9,6	9,8
Удельная площадь поверхности твердой фазы, $S_{уд.тв.ф.}$, м ² /г	36	35	138,8
Средняя плотность, кг/м ³	750	-	880
Прочность при сжатии, МПа	5,2	5,6	4,9

В газосиликате с $K_{з.с.} = 0,76$ за 43 года эксплуатации степень карбонизации увеличилась в 2,9 раза и это свидетельствует об интенсивно идущих процессах карбонизации гидросиликатов, так как, если исходить из того, что в начальный период эксплуатации в реакцию с CO₂ воздуха вступает свободный гидроксид кальция, находящийся в структуре газосиликата, то согласно данным химического анализа, степень карбонизации должна была бы увеличиться всего на 0,1 %. При этом, наряду с образованием карбонатов, в структуре газосиликата образуются и гидрокарбосиликаты кальция типа $mCaO \cdot nSiO_2 \cdot kCaCO_3 \cdot pH_2O$, о чем свидетельствует различная степень изменения $CaO_{связ.}$ и $CaO_{карб.}$ и соответствующие ди-

фракционные максимумы на рентгенограммах. О карбонизации имеющихся новообразований свидетельствует также снижение в 2,2 раза содержания связанного диоксида кремния, который, вероятно, выделяется из структуры новообразований в виде геля кремнекислоты. Наряду с этим, величина изменения степени связности оксида кальция $C_{св.}$ (а она снизилась в 1,8 раза) и степени связности диоксида кремния C_{SiO_2} (снизилась в 2,2 раза) позволяет сделать вывод о том, что образовавшиеся при автоклавной обработке гидросиликаты в процессе эксплуатации под действием карбонизации переходят в гидросиликаты меньшей основности и в комплексные соединения – гидрокарбосиликаты. Это под-

тверждается также и снижением величины водородного показателя, который уменьшился с 10,4 до 9,8. В процессе структурных изменений гидросиликатов происходит не только снижение их основности, но и образование гидросиликатов с повышенным содержанием химически связанной воды – тоберморита $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, тоберморитового геля, окенита $3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это подтверждается данными химического анализа, который показал, что содержание гидратной воды увеличилось в среднем в 1,2 раза по сравнению с первоначальным содержанием.

Предположения, высказанные на основе данных химического анализа, подтверждаются также результатами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, которые показали, что к настоящему времени состав новообразований в газосиликате представлен большей частью карбонатами в форме кальцита [$d = (3,85; 3,04; 2,49; 2,282; 2,097; 1,92; 1,872; 1,623; 1,603)\cdot 10^{-10}$ м], тоберморитом $11,3 \text{ \AA}$ [$d = (5,42; 3,07; 3,04; 2,98; 2,808; 2,282; 1,843; 1,673)\cdot 10^{-10}$ м и экзоэффект при (+) $850 \text{ }^\circ\text{C}$], окенитом [$d = (3,58; 3,07; 3,04; 2,98; 2,131; 1,817; 1,60; 1,519; 1,439)\cdot 10^{-10}$ м и эндоэффект при (-) $690 \text{ }^\circ\text{C}$], гиролитом [$d = (4,24; 3,85; 3,343; 2,808; 2,282; 2,128; 2,089; 1,872)\cdot 10^{-10}$ м и термические эффекты при (-) 120 ; (-) 690 ; (+) $780 \text{ }^\circ\text{C}$], тоберморитовым гелем [$d = (3,04; 2,808; 1,843)\cdot 10^{-10}$ м и эндоэффект при (-) $120 \text{ }^\circ\text{C}$] и в меньшем количестве карбонатами в форме арагонита [$d = (3,34; 3,27; 2,68; 2,49; 2,327; 2,097; 1,985; 1,872; 1,817)\cdot 10^{-10}$ м и эндоэффект при (-) $410 \text{ }^\circ\text{C}$] и ватерита [$d = (4,26; 3,58; 3,34; 2,72; 2,097; 1,817)\cdot 10^{-10}$ м], тоберморитом 14 \AA [$d = (5,42; 3,07; 3,04; 2,98; 2,808; 2,72; 1,83)\cdot 10^{-10}$ м и эндоэффект при (-) $120 \text{ }^\circ\text{C}$], а также комплексными соединениями – ско-

утином $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{CaCO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ [$d = (4,19; 3,87; 3,58; 3,27; 3,04; 2,98; 2,808; 2,52; 2,097; 1,872; 1,817; 1,53; 1,5)\cdot 10^{-10}$ м] и тиллеитом $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{CaCO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ [$d = (3,27; 3,07; 3,04; 2,98; 2,808; 2,097; 1,872)\cdot 10^{-10}$ м].

Структурные изменения газосиликата оказывают влияние на среднюю плотность и прочность при сжатии. Так, средняя плотность газосиликата с $K_{3,c} = 0,76$ увеличилась в 1,2 раза, а прочность при сжатии, наоборот, снизилась в среднем в 1,1 раза (таблица). Увеличение средней плотности, в первую очередь, связано с процессом карбонизации, т.к. плотность тоберморитоподобных гидросиликатов кальция составляет $2,30\div 2,46 \text{ г/см}^3$, а плотность карбонатов и более низкоосновных гидросиликатов кальция $2,670\div 2,947 \text{ г/см}^3$, в результате чего карбонизированный материал приобретает более плотную структуру с меньшей пористостью.

Таким образом, используемые методы позволили оценить изменения состава, структуры, свойств, произошедшие в газосиликате в процессе его эксплуатации, и выявить решающую роль химического фактора, особенно карбонизации.

Различные методы анализа дали возможность характеризовать материал с разных сторон, а в совокупности представлять целостную картину происходящих в нем превращений.

Проведенные исследования подтвердили правомерность использования предложенных методик для системного контроля за состоянием газосиликата по прошествии любого времени его эксплуатации и для оценки потенциальных возможностей дальнейшего изменения материала, то есть остаточного ресурса сооружений.

Список литературы

1. Адоньева Л.И. Структурные факторы стабильности свойств автоклавных материалов во времени: Дисс. ... канд. техн. наук. – Воронеж, 1986. – 221 с.
2. Горлов Ю.П. О некоторых современных проблемах строительного материаловедения // Изв. вузов. Строительство. – 1996. – № 1. – С. 39-42.

3. Чернышов Е.М. Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов: Дисс...докт. техн. наук.: В 2 т. – Воронеж, 1988. – Т. 1. – 523 с.
4. Лещинский М.Ю. Испытание бетона: Справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1980. –360 с.
5. Коревицкая М.Г. Неразрушающие методы контроля качества железобетонных конструкций. – М.: Высш. шк., 1989. – 79 с.
6. Определение прочности бетона приборами механического действия, классификация и область применения методов: ГОСТ 22690.0-88. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 15 с.
7. Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости: ГОСТ 12730.1-78. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 10 с.
8. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А.. Современные химические методы исследования строительных материалов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2003. – 224 с.
9. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 336 с.
11. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов. – Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.
12. Пауэрс Т. Физические свойства цементного теста и камня // IV Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 402-438.
13. Зуев Б.М. Исследование условий оптимизации технологии и свойств газосиликата: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Воронеж, 1974. – 154 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 504: 625.7

С.Д. Николенко

К ВОПРОСУ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

В данной статье рассмотрен вопрос влияния параметров примыканий и пересечений на выбросы вредных веществ отработанных газов большегрузными автопоездами в условиях ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. Показаны пути решения этого вопроса.

Под экологической безопасностью автомобильной дороги (экологически безопасным ее состоянием) понимается ее способность обеспечивать минимум вредных воздействий и загрязнений природной среды, прилегающих к дорогам территорий, формируемых инженерными сооружениями и конструкциями автомобильной дороги, и их воздействием на работу автомобильного транспорта [1].

Экологически безопасное состояние автомобильной дороги характеризуется:

техническим состоянием дороги и дорожных сооружений;
уровнем загрязнения природной сре-

ды придорожной полосы;

© Николенко С.Д., 2008

влиянием технического состояния автомобильной дороги на выбросы вредных веществ автомобильным транспортом.

Показатели экологически безопасного состояния автомобильной дороги делятся на две группы: экологические и экологически значимые.

Экологические показатели - показатели, характеризующие уровень загрязнения воздуха, воды, почвы, воздействия на биосферу (человека, растительность, животный мир) и отражающие совместное влияние на

природу автомобильного транспорта и инженерных сооружений автомобильной дороги.

Экологически значимые показатели - показатели, характеризующие техническое состояние элементов (конструкций) автомобильной дороги или работ по ее содержанию или ремонту, отражающие влияние и воздействие на природную среду собственно автомобильной дороги и воздействие последней на экологические показатели автомобильного транспорта.

В данной работе рассматривается влияние параметров примыканий и пересечений дорог на выбросы вредных веществ отработанных газов большегрузными автопоездами, что относится к экологически значимым показателям. В каких случаях может возникнуть такая проблемная ситуация?

В настоящее время в Российской Федерации функционируют свыше 2,5 тыс. химически опасных объектов, более 1,5 тыс. радиационно-опасных объектов, 8 тыс. пожаро- и взрывоопасных объектов и других объектов, представляющих повышенную опасность. Большая часть этих объектов представляет не только экономическую, оборонную и социальную значимость для страны, но и потенциальную опасность для здоровья и жизни населения, а также для окружающей природной среды. В зонах возможного воздействия поражающих факторов при авариях на этих объектах проживают свыше 90 млн. жителей страны [2].

При этом значительное количество аварий и катастроф связано с выбросом опасных для здоровья людей и окружающей среды веществ. В этих условиях часто возникает потребность в срочной эвакуации людей и материальных ценностей из зоны аварии, а также в срочной доставке оборудования и материалов, необходимых для ликвидации аварии.

Для доставки материалов и оборудования целесообразно использовать автопоезда, имеющие большую грузоподъемность и способные за один рейс перевезти значительный объем груза. Часто для ликвидации аварий необходимо применять тяжелые и тихоходные машины. Их быстрая доставка при экономии собственного моторесурса

возможна с использованием тяжеловозных прицепов и полуприцепов. Прицепы и полуприцепы шарнирно соединяются с автомобилями – тягачами образуя автопоезда. Длина автопоезда может быть до 24 метров, а в отдельных случаях и более. Обычный радиус поворота тяжеловозного автопоезда 25–30 метров. Он может быть и меньше, но в этом случае «погрызет» резину на прицепе. Значительную трудность представляет движение автопоезда задним ходом. Если же автопоезд состоит из нескольких прицепов, то в некоторых случаях двигаться задним ходом вообще невозможно. Поэтому разворот автопоезда для следования в обратном направлении надо стремиться выполнять без применения заднего хода.

Однако в условиях возможных разрушений в зоне аварий и площадках для разворота малых размеров автопоезда будут вынуждены совершать сложные маневры на ограниченной территории около объекта. Это приведет к частой смене режима работы двигателя и загрязнению воздуха в зоне аварии отработанными газами.

Кроме того, дороги ко многим объектам, на которых возможно возникновение аварий, относятся к дорогам 3, 4 и 5 категории. В соответствии с нормами проектирования [3], примыкания и пересечения дорог, выполняемые в одном уровне, делают под углом 90° с радиусом 20 метров (для дорог 3 категории) и с радиусом 15 метров (для дорог 4 и 5 категорий). В зависимости от уровня экологической опасности вышеперечисленные дороги относятся к 3 классу. Загрязнение воздуха дополнительными выбросами отработанных газов на перекрестках дорог, обусловленными организацией движения транспорта (из-за снижения скорости, остановок) отнесено к вредному воздействию для обычного автотранспорта [1]. Автопоезда имеют особенность.

Значительное число автопоездов радиусы поворота имеют больше, указанных выше. Это не позволяет им произвести поворот без дополнительных маневров или выезда на полосу встречного движения, что приведет к остановке движения по дороге. Срезать угол поворота невозможно, так как за обочиной обычно располагается водоот-

водная канава (кювет). Выезд тяжелогруженной машины на обочину также небезопасен, особенно в ненастную погоду. Поэтому автопоезд вынужден будет совершать движения взад-вперед для выполнения поворота, что так же приведет к частой смене режима работы двигателя и увеличению выбросов вредных веществ в атмосферу. При этом происходит значительное акустическое загрязнение транспортным шумом.

Загрязнение воздуха отработанными газами – достаточно серьезная экологическая проблема, связанная с автомобильным транспортом. Загрязнители воздуха, продуцируемые автомобилями главным образом оксиды углерода, оксиды азота, углеводороды, свинец, сажа.

Аэрозольные выхлопные газы, пыль и сажа, которые выбрасываются в атмосферу, ухудшают экологическую обстановку в населенных пунктах, расположенных по ходу движения автопоездов, отрицательно воздействуют на здоровье людей, животных и состояние растительности. Степень загрязнения окружающей среды токсичными выбросами отработанных газов зависит от мощности источника загрязнения, то есть от режима работы двигателя. В работе [4] обобщены данные исследований взаимосвязи, интенсивности выбросов токсичных веществ отработанных газов с режимами работы двигателя. Показано, что влияние нагрузки велико в карбюраторных

двигателях и незначительно в дизельных двигателях. Известно, что при переходе автомобиля с карбюраторным двигателем от режима холостого хода к другим (разгон – установившийся режим – замедление) происходит скачок выбросов токсичных веществ отработанных газов. Для дизельных двигателей выбросы токсичных веществ отработанных газов ниже чем у бензиновых двигателей. В то же время в отработанных газах дизеля содержится большое количество сажи, а это значит, в ней большие концентрации бенз(а)пирена. Бенз(а)пирен можно отнести к наиболее токсичному компоненту отработанных газов, так как он вызывает образование и рост раковых клеток.

Таким образом, автомобильный транспорт наносит большой вред окружающей среде. Следует отметить, что экологическая безопасность автомобильных дорог отстает от уровня современных требований. Одной из причин является устаревшая нормативная база для проектирования дорог.

Для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу, акустического загрязнения транспортным шумом и обеспечения безопасной и своевременной доставки грузов в район аварии предлагается увеличить радиусы поворота на вышеназванных категориях дорог до радиусов поворота автопоездов (рисунок).

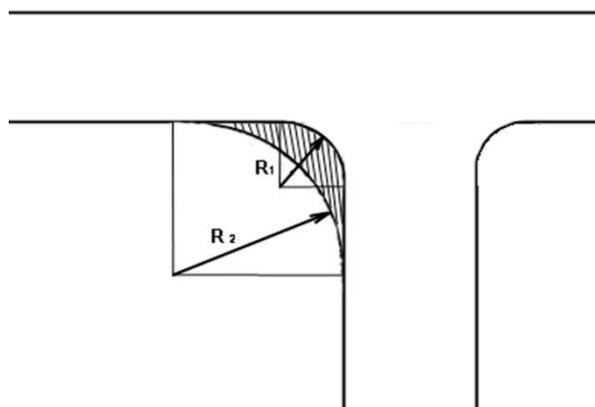


Рисунок. Схема радиусов поворота автомобильной дороги:
 R_1 – существующий радиус поворота; R_2 – предлагаемый радиус поворота.

В результате увеличения радиуса поворота дороги возникает необходимость уширения дороги на повороте. На рисунке

это заштрихованная часть.

Так как многие примыкания и пересечения находятся на значительных расстоя-

ниях от производственных баз и объем работ по их уширению небольшой, использование асфальтобетона может быть экономически нецелесообразно. Кроме того, часть дорог имеет бетонное покрытие. Так как автопоезд создает значительную динамическую нагрузку на повороте, то необходимо обязательно армировать места увеличения радиусов поворота.

Дорожное покрытие работает как плита на упругом основании, что приводит к неупругим деформациям конструкции и вызывает прогрессирующее во времени трещинообразование. Учитывая тяжелые условия эксплуатации дорожных покрытий, когда конструкция подвергается переменному воздействию высоких и низких температур, циклическому замораживанию и оттаиванию, интенсивным ударным и динамическим нагрузкам, можно предложить в качестве материала для уширения радиусов поворота фибробетон. Фибробетон представляет собой композиционный материал, включающий дополнительно распределенную в объеме бетона фибровую арматуру. Арматура может быть металлической и неметаллической. Дисперсное фибровое армирование позволяет в большой степени компенсировать главные недостатки бетона - низкую прочность при растяжении и хрупкость разрушения.

Исследования, проведенные авторами [5] показали, что в вышеназванных условиях будет хорошо работать фибробетон, армированный произвольно расположенными стальными фибрами - сталефибробетон. По своим свойствам сталефибробетон значительно отличается от бетона. Так, прочность сталефибробетона на растяжение при изгибе возрастает в 2-3 раза, трещиностойкость - в 1,5 - 2 раза, прочность на удар - в 8-10 раз по сравнению с бетоном. Существенно возрастает износостойкость и морозостойкость. За счет улучшения приведенных выше свойств долговечность фибробетонных конструкций возрастает в 2-3 раза по сравнению с обычными железобетонными.

Введение в бетон фибровой арматуры значительно улучшает его структуру и обеспечивает высокую коррозионную стойкость волокон. Фактором, улучшаю-

щим защитные свойства бетона при насыщении его армирующими волокнами, является образование мелкопористой структуры матрицы, что снижает глубину карбонизации (насыщение диоксидом углерода CO_2) в 1.5 - 2 раза по сравнению с неармированным бетоном, что особенно важно для автомобильных дорог.

Благодаря именно этим свойствам сталефибробетона, его высокой долговечностью обусловлено применение фибробетонных конструкций для различного вида жестких покрытий: дорожных, аэродромных, танкодромных, стоянок для самолетов, автобусов, автомобилей.

Примеров применения сталефибробетона в покрытиях дорог достаточно много. Так, на автомагистрали в г. Детройте (США) было уложено дорожное покрытие толщиной 80 мм из фибробетона с процентом армирования 0,8-1,5 %. В штате Айова дорогу длиной 8 км армировали отрезками стальной проволоки до 1,5 % по объему при толщине покрытия от 51 до 102 мм. Крупнейшая в штате Техас стоянка для танков площадью 22572 м² была сооружена из фибробетона с 1,5 % армирования по объему. Лаборатория инженерных исследований армии США провела испытания на военном аэродроме, где взлетно-посадочные полосы были сооружены из обычного бетона и из фибробетона. Толщина ВПП из обычного бетона 25,4 см, из фибробетона - 15,2 см (на 40 % меньше). После 700 циклов загрузки (взлетов и посадок) покрытие из обычного бетона практически было выведено из строя, в то время, как фибробетонное выдержало 4500 циклов. Таким образом, долговечность фибробетонного покрытия оказалась в 6,4 раза выше бетонного.

В аэропорту Мак Карен в г. Лас-Вегас (США) сооружена стоянка для самолетов. Ее площадь 7300 м², она предназначена для самолетов с большой массой. Аналогичные покрытия для рулежных дорожек, взлетно-посадочных полос имеются в Международном аэропорту Тампа (США), в аэропорту Сэдар Рэпидз (США), Джона Кенеди (США) и других. Опыт сооружения дорожных покрытий для стоянки автобусов, покрытий дорог, промышленных полов име-

ются также в Японии, Бельгии, ФРГ, Индии и других странах.

В России применение сталефибробетона так же находит все более широкое применение. Например, по технологии и с использованием фибры ЗАО «Фибробетон» возведено фибробетонное покрытие толщиной 200 мм на мосту через реку Пахра. Выполнен ремонт аэродромного покрытия в аэропортах Шереметьево и Челябинске так же по технологии и с использованием фибры ЗАО «Фибробетон» [6].

Таким образом, основными преимуществами фибробетонных покрытий дорог являются:

1. Снижение толщины покрытий на 30-50 %.
2. Увеличение срока службы в 2-3 раза.
3. Снижение затрат на ремонт покрытий.
4. Отказ от традиционных арматурных работ в покрытиях.

Технология производства работ до-

статочно хорошо разработана [7]. Например, для реализации нашего предложения, учитывая возможные значительные расстояния мест пересечений дорог от населенных пунктов, целесообразно рекомендовать следующую технологию.

Автобетоносмеситель с сухой смесью едет практически на любое расстояние. На месте производства работ приготовляет бетонную смесь, затворив сухую смесь водой. Перед выгрузкой во вращающийся барабан подают равномерным потоком дозированную порцию фибр, после перемешивания в течение 15 мин смесь готова к укладке. Расход фибры при устройстве дорожной одежды может составлять 60 - 80 кг на м³ бетона.

Таким образом, предложенный вариант увеличения радиусов поворота на пересечениях и примыканиях автомобильных дорог позволит снизить количество выбросов вредных веществ отработанных газов и акустическое загрязнение транспортным шумом автопоездами.

Список литературы

1. ОДН 218.5.016-2002. Показатели и нормы экологической безопасности автомобильной дороги. - М.: Минтранс России. - 2002.
2. Постановление Правительства РФ от 6 января 2006 г. N 1 "О федеральной целевой программе "Снижение рисков и смягчение последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в Российской Федерации до 2010 года" (с изменениями от 14 июля 2006 г.)
3. СНиП 2.05.02-85. Автомобильные дороги. Госстрой СССР- М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. -56 с.
4. Подольский В.П., Артюхов В.Г., Турбин В.С., Канищев А.Н. Автотранспортное загрязнение придорожных территорий. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. – 264 с.
5. Ставров Г.Н., Николенко С.Д., Романов В.П., Захаров И.Д. Состояние и перспективы применения сталефибробетона в конструкциях, подверженных динамическим воздействиям / Применение фибробетона в строительстве. - Л.: ЛДНТП, 1985. - С. 55-58.
6. www.beton.ipc.ru ЗАО "Фибробетон".
7. ВСН – 56 – 97. Проектирование и основные положения технологии производства фибробетонных конструкций. - М.: НИЦ «Строительство», 1997. - 173 с.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ И НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В статье описывается применение газоанализатора типа «электронный нос» для обнаружения и идентификации наркотических веществ на примере марихуаны, опия и амфетамина.

Рост числа преступлений с применением взрывных устройств представляет серьезную угрозу общественной безопасности. Для пресечения подобных преступлений необходимо выполнение комплекса мер, одной из которых является оснащение соответствующих служб современными техническими средствами обнаружения взрывных устройств (ВУ) и взрывчатых веществ (ВВ). Грамотное применение технических средств поиска ВВ может способствовать снижению вероятности проведения террористических актов с применением ВУ [1].

Мировая практика свидетельствует о том, что при поиске ВВ в настоящее время наибольший эффект достигается при использовании животных и различных устройств газового анализа. Аппаратура газового анализа работает по принципу «вынюхивания» взрывчатки, улавливания содержащихся в воздухе молекул ВВ, то есть подобно тому, как обнаруживают ее специально обученные служебные собаки. Наибольший опыт создания технических средств поиска и обнаружения ВВ, и в том числе газоанализаторов, накоплен в Великобритании. Разработка подобного оборудования проводится также в США, Канаде и других странах.

Отечественная промышленность предлагает несколько типов приборов, предназначенных для обнаружения ВВ. Это газоанализатор «Эхо-М» и детектор «МО-2м», «Пилот-2м», «Палица». Достаточно подробно преимущества и недостатки газоанализаторов такого типа описаны в работе [1].

Традиционным методом поиска скрытых взрывных устройств является использование металлоискателей и детекторов

массы (конденсированной фазы). Детекторы массы идентифицируют ВВ путем воздействия на объект электромагнитным излучением и последующего анализа сигнала, полученного в результате отражения, дифракции или поглощения соответствующего вида излучения. Из детекторов массы наиболее известны рентгеновские установки. Они широко используются при обеспечении безопасности авиаперевозок, досмотре багажа и ручной клади пассажиров.

По своей сути сигналы металлоискателей и рентгеновских установок являются косвенными показателями присутствия ВВ, поскольку позволяют судить о наличии или отсутствии взрывного устройства по наличию металлических корпусов или частей ВУ или по характерным очертаниям выявленных предметов. Из этого очевидны ограничения, которыми обладают данные методы.

Современное развитие технологий позволяет изготавливать бескорпусные ВУ и свести к минимуму количество металлических деталей. В результате эффективность использования металлоискателей в современных условиях снижается.

Кроме того, применение металлоискателей неэффективно при поиске в помещениях и инженерных сооружениях, имеющих многочисленные металлические конструкционные элементы (арматура в железобетонных стенах, металлические балки, трубопроводы и т.п.). Использование пластиковых взрывчатых веществ высокой мощности значительно снижает вероятность их обнаружения.

Современное развитие электроники позволяет создать для приведения в действие ВУ такую электронную схему, которая может быть без труда замаскирована, например, в замке сумки или чемодана. Решение задачи обнаружения ВВ и ВУ, а

также наркотических веществ в современных условиях возможно с применением газоанализаторов.

Газоаналитические приборы способны обнаруживать молекулы ВВ, присутствующие в очень низких концентрациях в пробах воздуха. Процесс обнаружения ВВ от момента взятия пробы до получения отклика включает несколько стадий: отбор пробы, ее концентрирование, разделение, детектирование. Условия, при которых производится отбор пробы (температура, влажность воздуха, наличие ветра или сквозняков), характер материала упаковки и время, в течение которого в ней находится ВВ, могут значительно влиять на вероятность обнаружения ВВ.

Газоанализаторы (детекторы паров, газовой фазы вещества) относятся к прямым методам, поскольку регистрируют наличие молекул ВВ в пробе воздуха, взятой в непосредственной близости от объекта. Принцип поиска ВВ и ВУ путем анализа пробы воздуха аналогичен использованию поисковых собак, специально обученных разыскивать взрывчатку. Несмотря на высокую чувствительность обоняния собак, их использование имеет ряд ограничений. Во-первых, необходим достаточно длительный и дорогостоящий период обучения собаки. Во-вторых, служебная собака, как правило, способна работать только со своим кинологом. Кроме того, опыт использования собак свидетельствует о том, что время, в течение которого собака способна непрерывно вести поиск, не превышает одного часа. Это время значительно сокращается при воздействии неблагоприятных условий, таких как погода или длительная перевозка к месту работы собаки, а также наличие сильных посторонних запахов. Увеличение количества собак для обеспечения их эффективной и продолжительной работы связано со значительно возрастающими сложностями тылового обеспечения. По мнению экспертов фирмы «Мехем», имеющей большой опыт по разминированию дорог, использование собак в свободном поиске (без применения комплекса других способов) гарантирует обнаружение ВУ с вероятностью около 60 %.

Чувствительность современных газоаналитических приборов позволяет надежно обнаруживать и определять тип ВВ при наличии данных веществ в микроскопических количествах. Это позволяет достоверно обнаруживать следы ВВ на упаковке, инструментах, транспортных средствах, на одежде и руках лиц, подозреваемых в незаконном хранении или использовании ВВ. Микроколичества ВВ на упаковке, одежде сохраняются достаточно длительное время и могут быть обнаружены методом газового анализа. Это обстоятельство делает применение газоанализатора более предпочтительным по сравнению с другими методами и значительно расширяет возможности его использования в оперативных и следственных задачах.

Изучение «запаховой» информации (определение состава паровой фазы ВВ) достаточно трудоемкий процесс. Более или менее детально состав паровой фазы ВВ изучен для двух веществ: промышленных тротила и гексогена. Для других видов ВВ данные о составе паров отсутствуют. Обнаружение и исследование компонентов, характерных для паровой фазы того либо другого взрывчатого вещества, его «запахового образа», является актуальной задачей. Для большинства ВВ удается выделить основные компоненты, присутствие которых в пробе воздуха однозначно свидетельствует о наличии ВВ.

В реальной ситуации положение значительно осложняется наличием различных посторонних веществ, поскольку они накладывают свой «запаховый образ» на «запаховый образ» ВВ и могут искажать и маскировать последний, т.е. являются помехами. Помехоустойчивость, то есть способность надежно обнаруживать ВВ в реальных условиях, является наряду с чувствительностью важной характеристикой газоанализатора.

В лаборатории химических сенсоров кафедры физики Воронежского института МВД России совместно с сотрудниками экспертно-криминалистического центра ГУВД Воронежской области проводятся исследования по разработке газоанализатора типа «электронный нос» с целью последующего его применения для обнаружения

и идентификации взрывчатых и наркотических веществ.

Устройство «электронный нос» представляет собой аналитический инструмент, состоящий из системы слабоселективных сенсоров с перекрестной специфичностью к различным веществам и использующий для обработки сигналов математические методы распознавания образов (искусственные нейронные сети, кластерный анализ, метод главного компонента), позволяющие проводить качественный и количественный

анализ газов, паров веществ и запахов [2–4].

Для распознавания запахов и передачи полученных данных в персональный компьютер нами использована программируемая логическая интегральная схема (ПЛИС) фирмы Altera [5]. Такое решение позволило создать малогабаритную высокоинтегрированную систему сбора данных с гибкой структурой, поддерживающую функцию внутрисхемного программирования. Блок-схема системы приведена на рис. 1.

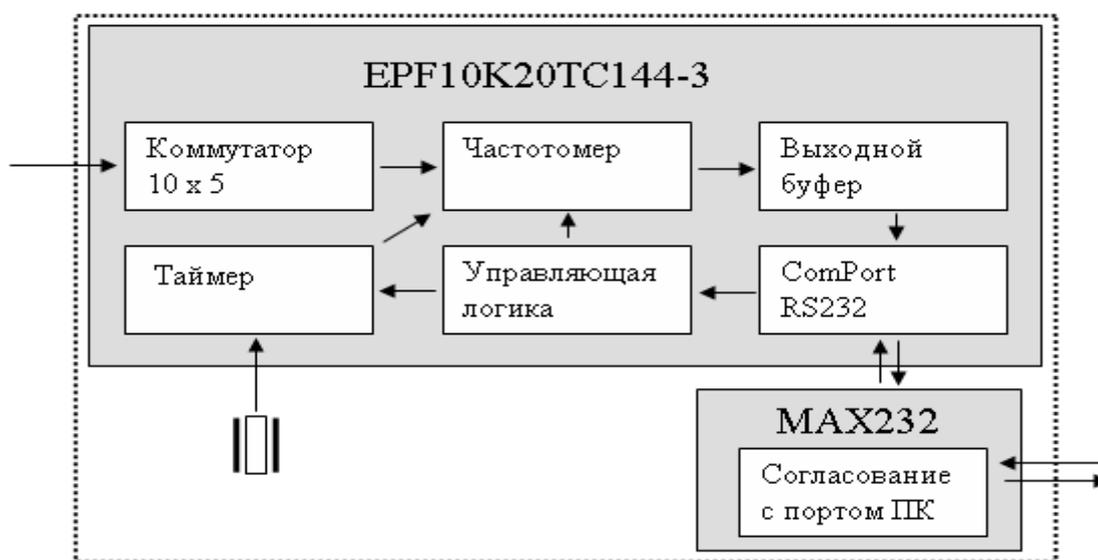


Рис. 1. Схема устройства получения передачи сигналов «электронного носа» в ЭВМ

В работе использовали кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ООО «Пьезо», г. Москва) с номинальной резонансной частотой колебаний 8–10 МГц [6]. На ПЛИС реализован многоканальный частотомер с возможностью расширения числа каналов измерения до 50 путём коммутации входов. Управление работой системы осуществляется от ПК по последовательному протоколу RS232. Программа сбора данных в компьютере позволяет устанавливать время считывания информации с одного сенсора (от 0,25 до 2 с), а также количество коммутируемых групп (от 1 до 5).

В табл. 1 приведены технические характеристики разработанного устройства.

Кроме того, также предложено использовать систему «электронный нос» для экспрессного определения наркотических

веществ (опия, марихуаны и амфетамина). Такой способ отличается от известных тем, что применяется интегральный (обобщенный) показатель определяемых веществ [7]. Этот показатель представляет собой суммарный сигнал «электронного носа», сформированный в виде «визуальных отпечатков» [2, 8].

Перед построением профиля («визуальных отпечатков») продукта или букета запахов строят эталонный профиль. В качестве эталонов могут выступать химически чистые вещества, являющиеся ключевыми по запаху для конкретного продукта. Результаты, полученные профильным методом, можно представлять в виде треугольников, полуокружностей или профилей полной окружности. Метод наиболее удобен для оценки качества (например, запаха) продуктов со сложной характеристикой признаков [8].

Технические характеристики мультисенсорной системы «электронный нос» на основе пьезосенсоров

Параметр	Диапазон значений
Резонансная частота, МГц	(8 – 15)
Диаметр кварцевой пластины, мм	(8 – 14)
Диаметр электрода, мм	~5
Чувствительность, нг/Гц·см ²	~4
Предел обнаружения (при трехкратном превышении шумового сигнала), нг	~2 – 3 (определяется типом автогенератора колебаний пьезосенсора)
Максимальная массовая нагрузка, мкг	~(30 – 50)
Материал электродов	Ag, Au, Pt
Точность отсчета времени анализа, с	0,125 – 1
Частотное разрешение, Гц	0,1 – 1 (в зависимости от точности отсчета времени)
Интервал измеряемых частот, кГц	0 – 50 кГц
Объем анализируемой пробы, см ³	Зависит от условий анализа
Источник питания, в	+5, +12 В
Масса, кг	5

На рис. 2 приведены результаты тест-определения каннабиноидов на примере марихуаны в виде «визуальных отпечатков».

В нашем случае, профиль запаха представлен совокупностью осей, на которых нанесены значения максимальных сигналов, полученных во время работы «электронного носа».

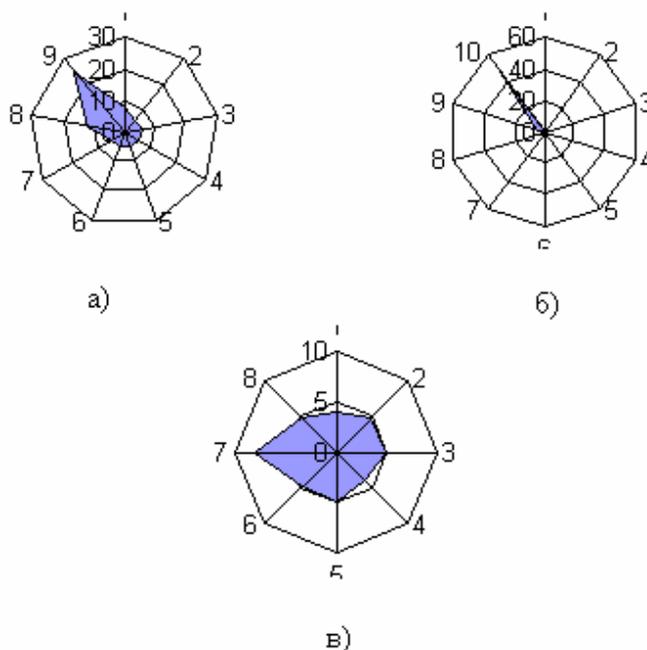


Рис. 2. «Визуальные отпечатки» марихуаны: а) сорбент – сквалан; б) сорбент – поливинилпирролидон; в) сорбент – полиметилфенилсиликон

Из рис. 2 видно, что «визуальные отпечатки» марихуаны на трех различных по химической природе сорбентах различаются между собой.

По аналогии с классическим вариантом профильного анализа, изучение графического представления результатов определений запахов позволяет оценить эффективность работы отдельных сенсоров (оценивать степень их восприятия к данной запаховой среде) и в дальнейшем использовать эту информацию для контроля изменения на физическом уровне (т.е. по необходимости можно заменить балластный сенсор более чувствительным).

На рис. 3 приведены «визуальные отпечатки» опия (рис. 3а) и амфетамина (рис. 3б).

Как видно из рис. 3, представленные сигналы системы пьезорезонансных сенсоров для опия и амфетамина различны.

Анализ диаграмм позволяет утверждать возможность использования электронного носа, составленного из трех наборов сенсоров, модифицированных изученными сорбентами для обнаружения и даже

идентификации образцов марихуаны в полевых условиях (длительность анализа составляет 15 – 30 с).

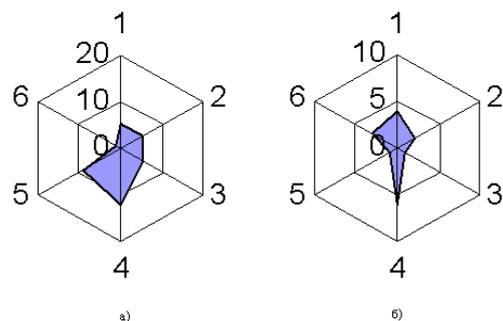


Рис. 3. «Визуальные отпечатки»: а) опия; б) амфетамина

Таким образом, полученные результаты по разработке тест-способа обнаружения каннабиноидов, опиатов и амфетамина с применением системы пьезорезонансных сенсоров позволяет рекомендовать методику (после доработки), для дальнейшего практического использования сотрудниками органов внутренних дел.

Список литературы

1. Калач А.В. Криминалистическая идентификация взрывчатых и наркотических веществ с применением газоанализаторов // Приборы и системы. Управление, контроль, автоматизация. – 2005. – №5. – С. 27 – 31.
2. Калач А.В. Пьезосенсоры в мониторинге окружающей среды // Экологические системы и приборы. – 2004. – № 10. – С. 8 – 11.
3. Стешенко В.Б. ПЛИС фирмы «Altera»: элементарная база, система проектирования и языки описания аппаратуры. - М.: Издательский дом «Додэка-XXI», 2002. – 576 с.
4. Сорокин В.И. и др. Использование экспресс-тестов при исследовании наркотических средств и сильно действующих веществ. Учеб. пособие. - М.: ЭКЦ МВД России. – 1997. – 70 с.
5. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2002. – 291 с.
6. Калач А.В. Мультисенсорные системы. Применение методологии искусственных нейронных сетей для обработки сигналов сенсоров // Нейрокомпьютеры: разработка и применение. – 2003. – №10 – 11. – С. 43-47.
7. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Натале К. Ди, Д’Амико А. Мультисенсорная система с использованием массива химических сенсоров и искусственных нейронных сетей («электронный язык») для количественного анализа многокомпонентных водных растворов // Журн. прикл. химии. –1996. – Т. 69. – № 6. – С. 958 – 964.
8. Родина Т.Г. Сенсорный анализ продовольственных товаров. М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 208 с.

Воронежский институт МВД, Россия

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ ГИДРОФОБНОЙ ПЫЛИ

Статья содержит результаты экспериментальных исследований мелкодисперсной пыли асфальтобетонных заводов, полученные на основе ситового и седиментационного анализа, а также рекомендации по повышению эффективности системы пылеулавливания.

Проблема улавливания гидрофобной пыли является одной из самых актуальных проблем в организации мероприятий по очистке атмосферных выбросов для широкого спектра технологических процессов.

Процессы, связанные с просушиванием и нагревом строительных материалов, сопровождаются выделением мелкодисперсной гидрофобной пыли. При сжигании углеводородных топлив, особенно тяжелых мазутов (марки 100 и 200), имеет место значительный недожог, обеспечивающий увеличение количества гидрофобной пыли. В частности, были проведены анализы пыли, задерживаемой циклонами первых ступеней и анализы промывных вод мокрой системы очистки (вторая ступень) асфальтобетонного завода управления строительства и ремонта дорог г. Воронежа.

Отбор проб проводился в разное время работы двух смесителей: в начале запуска (май месяц), в летний сезон (июнь) и осенний (сентябрь); с двух разных установок: работающей с мокрой очисткой и без мокрой очистки, на первой – смеситель Д – 508 – 2, на второй – Д -117 – 2К. Смеситель

Д – 508 – 2 оборудован четырьмя циклонами СДК – ЦН – 33 (1 ступень очистки) и циклоном промывателем – СИОТ (2 ступень очистки), смеситель ДС – 117 – 2К четырьмя циклонами СДК – ЦН – 33.

В результате анализа обозначено: I, II, III – время отбора проб май, июнь и сентябрь, соответственно, для смесителя Д-508-2, для смесителя Д – 117-2К – IV (сентябрь).

Оба смесителя имели одинаковые производительности по выпускаемому асфальтобетону: 25 тонн в час и производительности вентиляторов – дымососов: 20000 м³/ч. Обогрев сырья был газовым.

Седиментационный анализ последней фракции ситового анализа с размером частиц менее 50 мкм проводился с помощью катетометра КМ-6.

Результаты ситового анализ, полученные в мае (I), представлены фракциями от менее 50 мкм до более 630 мкм (табл. 1 и 2), установлено при этом, что преобладают частицы размером от 100 мкм и менее (более 60 %).

Дисперсный состав пыли (1), фракция <50мкм

ТАБЛИЦА 1

№ п/п	Выделенные фракции, мкм	Содержание фракций, масс %
1	50-20	13,59-18,3
2	20-15	12,62-19,2
3	15-10	42,72-25
4	10-5	20,39-22,5
5	5-2	7,76-9,95
6	2-1	2,92-5,05

На основе анализа седиментационной

кривой оседания (рис. 1, табл. 2) рассчитывается содержание фракций менее 50 мкм (табл. 1). На основе анализа седиментационной кривой оседания (рис. 1) рассчиты-

валось содержание фракций, уловленных мокрым пылеуловителем (табл. 3).

Данные замеров запыленности воздуха, проведенные авторами на Новоусман-

ском АБЗ Воронежавтодора в рабочей зоне при работе смесителя МГ – 1, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетика оседания частиц пыли (1), задержанных мокрым пылеуловителем

Время оседания, мин	Показания катетометра, z, мм	Δz , мм
0,17	10,80	0
0,50	10,80	0
1	10,82	0,02
2	10,84	0,04
3	10,88	0,08
4	10,89	0,09
5	10,92	0,12
8	11,01	0,21
10	11,06	0,26
15	11,15	0,35
20	11,24	0,44
25	11,31	0,51
30	11,37	0,57
60	11,57	0,77
120	11,68	0,88
180	11,75	0,95
240	11,80	1,00
1440 (сут)	11,93	1,13

Таблица 3

Дисперсный состав пыли (1), задержанной мокрым пылеуловителем

№№ п/п	Выделенные фракции, мкм	Содержание фракции, %масс
1	15-10	6,08
2	10-5	21,75
3	5-2	40,00
4	2-1	30,43
5	<1	1,24

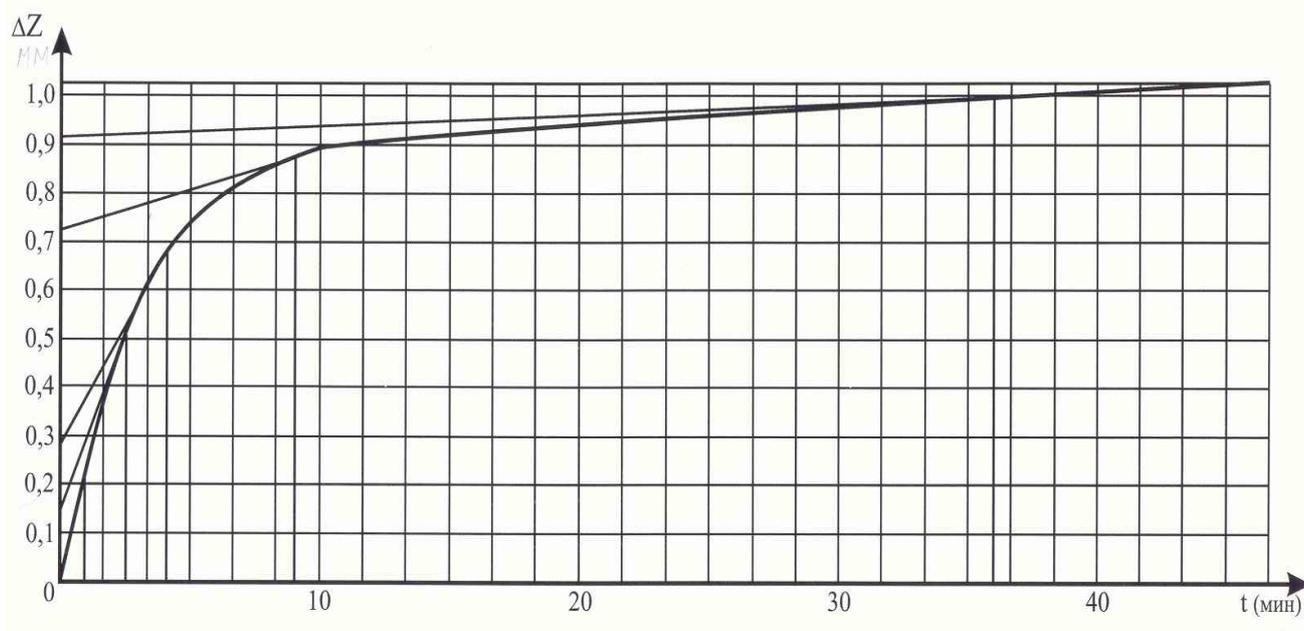


Рис. 1. Седиментационная кривая оседания частиц пыли с размером $< 50\text{ мкм}</math>, задержанных циклонами 1-ой ступени$

Таблица 4

Запыленность рабочей зоны

№№ пп	Номер фильтра	Вес чисто- го филь- тра, г.	Время набора пробы, мин	Объем воздуха, пропуск. аспи- ратором, л/мин	Вес филь- тра с пы- лью, г	Содержание пы- ли, мг/м^3
1	2	3	4	5	6	7
На расстоянии 0,5 м от дымогарной коробки						
	1	0,4894	5	11	0,5075	330
	2	0,4812	5	11,5	0,5050	413
	3	0,4723	5	9	0,4851	262
	9	0,5167	5	14	0,5421	362
	11	0,5144	5	10	0,5405	522
На расстоянии 1 м от дымогарной коробки						
	6	0,5010	5	9	0,5197	422
	7	0,5109	5	10	0,5324	430
	10	0,51	5	12	0,5395	491
На расстоянии 1,5 м от дымогарной коробки						
	8	0,5131	5	9	0,5316	411
На расстоянии 2 м от дымогарной коробки						
	14	0,5127	10	11,5	0,5331	186
На расстоянии 4 м от дымогарной коробки						
	17	0,5137	10	12	0,5311	145
На расстоянии 5 м от дымогарной коробки						
	12	0,5127	10	12	0,5321	113
	13	0,5127	10	12	0,5324	164
На расстоянии 6 м от дымогарной коробки						
	16	0,5134	10	12	0,5273	115
На расстоянии 8 м от дымогарной коробки						

№№ пп	Номер фильтра	Вес чисто- го филь- тра, г.	Время набора пробы, мин	Объем воздуха, пропуск. аспи- ратором, л/мин	Вес филь- тра с пы- лью, г	Содержание пы- ли, мг/м ³
1	2	3	4	5	6	7
	15	0,5104	10	11	0,5211	97
На расстоянии 9 м от дымогарной коробки						
	18	0,5203	10	10	0,5301	98
На расстоянии 0,5 м от загрузочного бункера смесителя						
	31	0,5158	10	11,5	0,5348	165
	22	0,5113	5	11,5	0,5294	311
На расстоянии 1 м от загрузочного бункера смесителя						
	20	0,5148	5	12	0,5327	248
	24	0,5095	7	11,5	0,5274	221
	32	0,4954	12	11	0,5158	154
На расстоянии 2,5 м от загрузочного бункера смесителя						
	25	0,5198	10	12	0,5341	117
	29	0,5002	20	11	0,5187	84
На расстоянии 3 м от загрузочного бункера смесителя						
	26	0,5104	10	12	0,5303	165
	19	0,4762	10	13	0,4892	100
На расстоянии 3,5 м от загрузочного бункера смесителя						
	27	0,5062	10	11	0,5201	126
	28	0,5081	13	11	0,5250	118
На расстоянии 9 м от загрузочного бункера смесителя						
	21	0,4715	4	15	0,4953	396

Данные табл. 4 указывают на необходимость дооборудования асфальтосмесительной установки МГ-1 пылеулавливающими устройствами, так как имеет место многократное превышение предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны: на два порядка ($ПДК_{м.р.} = 2 \div 6 \text{ мг/м}^3$).

Содержание пыли в воздухе в одной и той же точке колеблется в значительных пределах в зависимости от подвижности

воздуха (скорость ветра, направление).

В разные периоды работы смесителя наблюдаются большее или меньшее пылевыделение. Так загрузка автомашин готовым асфальтом сопровождается максимальным пылевыделением.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости «мокрой» ступени очистки выброса от мелко дисперсной пыли в составе смесителя АБЗ.

Список литературы

1. Манохин В.Я., Муштенко В.С. Экспериментальное исследование пылеулавливания на АБЗ в сб. высокие технологии в экологии. - Воронеж, РЦ «Менеджер», 2001 г.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет.

КАФЕДРА ХИМИИ ВГАСУ - КОЛЛЕКТИВ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Традиции кафедры химии: высокий научный потенциал преподавателей, пристальное внимание к организации и методическому обеспечению учебного процесса, научные исследования, соответствующие профилю вуза, создаются и развиваются сотрудниками кафедры на протяжении всей её 62-летней истории.

Химическая подготовка студентов нашего вуза ведётся с 1930 года, т.е. с года его основания. Вначале химические дисциплины преподавали сотрудники Воронежского государственного университета: В.В. Карпинский, Р.Э. Нейман, Н.В. Култашев. Оказывалась немалая помощь оборудованием, реактивами, химической посудой.

1944 год можно считать годом основания кафедры химии, когда вся организационная работа по созданию необходимых для учебного процесса условий была возложена на первого заведующего кафедрой кандидата химических наук, доцента Митрофана Михайловича Быкова, приглашённого ректором ВИСИ В.Н. Казаковым и проректором С.Е. Дольским из Краснодарского химико-технологического института, где М.М. Быков заведовал кафедрой неорганической и аналитической химии (рис 1).



Рис.1. Быков М.М.

В невероятно трудных условиях послевоенных лет формировалась материальная база кафедры. Через министерство строительных материалов были получены два ящика химической посуды, из г. Самарканда «на руках» в товарном вагоне М.М. Быков привёз 4 аналитических весов и т.д. В 1945-46 учебном году кафедра химии имела три небольших аудитории и одну лекционную (теперь аудитория 2201), на кафедре работали М.М. Быков, В.И. Уточкин, М.И. Проскурин. В 1946 году были приняты ассистенты Л.М. Кудинова, Р.М. Бабич и два препаратора. В 1949 году органическую химию стала читать доцент Тарасова Н.М.

В своих мемуарах М.М. Быков отмечает, что «порыв к знанию, желание учиться сразу же после освобождения г. Воронежа был настолько велик, что ни ледяной холод в аудиториях, ни отсутствие тетрадей (писали на газетной бумаге) никого не останавливали, никто не опаздывал на занятия и не пропускал их. Коллоквиумы, зачёты, экзамены сдавали, как правило, нормально, требования были достаточно серьёзными, никаких скидок студентам не было — шёл нормальный учебный процесс, если не считать трудности его проведения».

Работал химический кружок, где студенты занимались научной работой с постановкой эксперимента. Весной 1946 года на кафедре химии, первой в институте, был организован и проведён научный семинар — прообраз профессорско-преподавательских конференций. С докладами выступили и преподаватели, и студенты. Слушателями были многие преподаватели всего института.

В 1953 году на вакантную должность заведующего кафедрой химии была избрана кандидат химических наук, до-

цент Ольга Владимировна Нейман (рис. 2.), ранее работавшая на кафедре физической и коллоидной химии ВГУ.



Рис.2. Нейман О.В.

Увеличение приёма студентов в институт по новым специальностям требовало организации на кафедре новых лабораторий и подбора соответствующих преподавательских кадров. Это касалось в первую очередь спецкурсов для студентов специальности ПСК: неорганической, органической, аналитической, физической и коллоидной химии. Благодаря огромному организаторскому таланту О.В. Нейман, её неистощимой энергии, кафедра химии оснащается лабораторным оборудованием, приборами, внедряются в спецкурсы методические разработки, необходимые инженерам-технологам, налаживаются тесные контакты с выпускающими кафедрами. Сама прекрасный методист, О.В. Нейман возглавляет работу по изданию методических пособий и указаний к лабораторным работам.

Ведётся подготовка преподавателей через целевую аспирантуру: Г.В. Либерман, Л.М. Кудинова, несколько позднее — Г.Г. Кривнева. Под руководством О.В. Нейман окончила аспирантуру и защитила диссертацию по профилю института М.И. Беликова.

Расширяются возможности для научно-исследовательской работы сотрудников кафедры, которая соответствует профилю института. Именно по химии

вяжущих веществ делали свои сообщения сотрудники кафедры на Всесоюзной конференции по коллоидной химии (Воронеж, 1968 год) и физико-химической механике дисперсных систем (Минск, 1970 год, Ленинград, 1972 год).

В 1969 году кафедра химии была переведена во вновь построенный корпус 2, где имела специализированные лаборатории общей и неорганической, аналитической, органической и физической химии, весовую комнату, склад для реактивов, преподавательскую, лаборантскую, препаратную комнаты. Кафедра могла полностью обеспечить учебный процесс по химико-технологической специальности «Химическая технология керамики и огнеупоров», которая пользовалась огромной популярностью у абитуриентов.

Ольга Владимировна была очень популярна в институте. Популярна, прежде всего, своей преданностью делу, способностью трудиться, не зная усталости, бескомпромиссностью, а также некоторой неординарностью, например, она ездила на работу на велосипеде. Можно сказать, что О.В. Нейман реализовала себя с большой пользой для дела в должности заведующей кафедрой.

С 1969 по 1974 г.г. кафедрой заведовала Г.В. Либерман (рис. 3). Она блестяще окончила химический факультет ВГУ, работала на Урале, защитив под руководством В.А. Киреева во МХТИ диссертацию и получив звание доцента, она возглавила кафедру химии ВИСИ. В эти годы на кафедре работали доценты О.В. Нейман, Н.М. Тарасова, ст. преподаватель Л.М. Кудинова и ассистенты Р.М. Бабич, Н.Н. Буренина, Т.Г. Целиковская, Е.А. Левина, Ж.А. Нечпаева, М.И. Беликова, А.В. Лапшова. После ухода на пенсию старейших опытных преподавателей по конкурсу были выбраны кандидаты химических наук В.В. Шаталова, Л.Г. Барсукова, О.Р. Сергуткина, В.В. Заречанская, Г.Г. Кривнева, а также М.М. Аболь, В. И. Галлактионова.

Из инженерного и лаборантского состава кафедры следует особо отметить заведующую лабораторией кафедр-

ры Л. И. Безрядину и старшего лаборанта Р.Г. Черепахину, которые обеспечивали учебный процесс всем необходимым: оборудованием, реактивами, химической посудой, руководили учебно-вспомогательным персоналом, среди которых были замечательные работники: И.А. Скобочкин, Н.М. Дятчина, Л.И. Казакова.



Рис. 3. Либерман Г.В.

В годы заведования кафедрой Г.В. Либерман значительно повысился уровень преподавания общей и неорганической химии. Сотрудники кафедры участвовали в работе симпозиумов преподавателей химии в нехимических вузах (Москва, Казань, Уфа), перенимали передовой опыт и внедряли его в учебный процесс. Г.В. Либерман в сотрудничестве с физиками-теоретиками разрабатывает курс «Строение вещества» и руководит работой семинара кафедры по данной проблеме. Были изданы ряд учебных пособий, по которым затем учились молодые преподаватели и студенты.

С 1974 по 1990 г.г. кафедру возглавляет доктор химических наук, профессор Алевтина Прокопьевна Перова (рис. 4). Кафедра обеспечивается техническими средствами обучения: диапроекторы различных марок для демонстрации слайдов на лекциях и лабораторных занятиях, в лекционной аудитории 3222 устанавли-

вается электрифицированная периодическая система, оборудуется лаборатория для программированного контроля знаний студентов с 15-ю машинами КИСИ. Издаются методические указания к программированному контролю по общей химии и спецкурсам, создаются учебно-методические комплексы, готовятся тексты лекций. Научно-исследовательская работа преподавателей кафедры химии проводится согласно договора о научно-техническом содружестве между ВИСИ, институтом общей и неорганической химии АН СССР и войсковой частью 44526 по изысканию антигололёдных реагентов для размораживания и предотвращения смерзаемости грунтов и карьерных заполнителей цементобетона.



Рис. 4. Перова А.П.

Большое внимание уделяется воспитательной работе среди студентов, направленной на формирование интереса к будущей профессии, развитию общественной активности, развитию эстетических представлений. На кафедре составляется план мировоззренческой подготовки по всем читаемым курсам. Ежегодно большая часть преподавателей кафедры являются кураторами студенческих групп. Они руководят проведением политинформаций, принимают участие в комсомольских собраниях, организуют участие студентов в кружках СНО, субботниках, дежурствах ДНД,

демонстрациях, сельхозработах, посещают и ведут работу в студенческих общежитиях. При кафедре работает школа молодого лектора. Алевтина Прокопьевна, сама участница Великой Отечественной войны, очень внимательно относилась к студентам, прошедшим службу в армии.

С 1990 по 2004 г. г. кафедрой руководит кандидат химических наук, доцент Октябрина Романовна Сергуткина, подготовившая и защитившая кандидатскую диссертацию в Воронежском технологическом институте (рис. 5). Много внимания уделяется методической работе: переиздаются и издаются новые учебные пособия и методические указания к выполнению лабораторных и исследовательских работ, решению контрольных заданий для студентов очной и заочной формы обучения, разрабатываются руководства по проведению лабораторных работ для преподавателей и подготовке работ для лаборантов. В учебный процесс внедряется рейтинговая система оценки и контроля знаний студентов. Ежегодно преподаватели кафедры участвуют в конференции вуза по учебно-методическим вопросам.



Рис. 5. Сергуткина О.Р.

Тематика научно-исследовательской работы кафедры находится в тесной связи с профилем вуза, ряд исследований, проводимых М.И. Беликовой под руководством

проф. Е.М. Чернышова, нашли широкое применение в практике строительства. Совместно с кафедрами строительного-технологического факультета и проблемной лабораторией силикатных и автоклавных материалов при самом активном участии академика РААСН Е.М. Чернышева ведутся исследования по комплексной переработке природного и техногенного сырья в целях использования его в технологиях производства строительных материалов. В рамках данной проблемы после окончания аспирантуры О.Б. Кукина успешно защищает диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук.

Наступает очередное время смены поколения преподавателей на кафедре химии. Но рядом с преподавателями старшего возраста работают молодые, способные кандидаты наук, пришедшие из ВГУ: О.В. Слепцова, Г.Ю. Вострикова, О.В. Артамонова.

С 2004 года и по настоящее время кафедрой химии заведует доктор химических наук, профессор Олег Борисович Рудаков (рис. 6). С его приходом на кафедре начала работать докторантура и заметно оживилась работа аспирантуры: два докторанта – Глазков С.С. и Подолина Е.А. и четыре аспиранта - Хорохордина Е.А., Байдичева О.В., Скрипченков А.В. и Фан Винь Тхинь и соискатель Бочарникова И.В. Сейчас на кафедре работают доктор химических наук, профессор Г.В. Славинская, доцент С.С. Глазков, готовящий к защите докторскую диссертацию по профилю, близкому к одному из ведущих направлений научных исследований, проводимых в ВГАСУ, доцент О.В. Артамонова, которая ведет исследования в области наноматериалов и нанотехнологий.

Преподаватели и научные сотрудники кафедры активно участвуют в работе Российских и международных конференций, публикуются в престижных журналах и академических изданиях. Например, проф. Рудаков О.Б. участвует в написании статей в таком фундаментальном академическом издании, как Большая Российская Энциклопедия, в которую он уже подготовил около 60

статей по химическим вопросам. За последние три года с участием сотрудников кафедры опубликовано более 200 публикаций.

Следует отметить, что в этом году проф. Рудакову О.Б. исполняется 50 лет, из них он 30 лет активно занимается наукой, написал 5 книг, имеет 10 патентов и около 400 публикаций, подготовил 3 кандидатов наук и является членом 2-х Научных Советов РАН.



Рис.6. Рудаков О.Б.

В работе кружка СНО кафедры также наметились заметные успехи, когда его работу возглавила доц. Артамонова О.В.

Студенческие работы, выполняемые под ее руководством, занимают призовые места на международных научных конференциях.

Таким образом, есть все предпосылки к тому, чтобы говорить о научно-исследовательской работе на кафедре химии как соответствующей современным требованиям и профилю вуза.

Кафедра химии имеет самый высокий рейтинг среди кафедр естественнонаучного профиля, О.Б. Рудаков — среди профессоров, О.В. Артамонова — среди доцентов, в призёрах также доцент С.С. Глазков и старший преподаватель Г.Ю. Вострикова.

Уверены, что новое поколение преподавателей кафедры химии продолжит славные традиции, и будет достойно сочетать научно-исследовательскую работу с учебным процессом, а также будет требовательно и внимательно относиться к студентам, что послужит залогом качественной химической подготовки будущих специалистов.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ. КНИЖНОЕ ОБОЗРЕНИЕ

Издательство Воронежского государственного архитектурно-строительного университета выпускает в начале 2008 г. учебное пособие «Вопросы прикладной химии в строительном материаловедении», предназначенное для студентов и магистрантов всех специальностей строительного профиля.

В учебном пособии рассматриваются вопросы современной теоретической и практической химии, нашедшие широкое применение в различных отраслях промышленности, но недостаточно освещенные в рекомендованной учебной литературе.

Первая глава пособия посвящена методам идентификации веществ и материалов, статистической обработке результатов измерений. В пособии дан обзор современных инструментальных методов химического анализа. Без представлений о физико-химическом и химическом анализе веществ и материалов невозможно представить подготовку специалиста в области строительного материаловедения и строительных технологий.

Производство цемента, стекла, керамики, сплавов, различных строительных композитов, модификация их свойств, грамотная эксплуатация различных материалов требуют знания основ физико-химического анализа твердых растворов. В пособии разбираются типовые диаграммы фазовых и полиморфных превращений, диаграммы реальных двухкомпонентных систем. Одна из глав пособия посвящена физико-химическим аспектам долговечности строительных материалов различного происхождения и назначения.

В предлагаемой методической разработке большое внимание уделено органическим материалам, применяемым в строительном производстве – горючесмазочным материалам, органическим вяжущим, а также новым, активно внедряющимся в современные технологии, – ионообменным смолам. Эти разделы особенно будут интересны будущим специалистам в области строительства и эксплуатации автомобильных дорог, инженерных систем и сооружений, производства строительных материалов и изделий на их основе, создателям и пользователям различной строительной техники.

В пособии рассматриваются наиболее важные свойства полупроводниковых материалов, использование которых лежит в основе автоматизации производства. В этой главе также даны представления о наноматериалах и нанотехнологиях – последнем слове науки и техники.

Безусловно, можно говорить о важности рассмотренных вопросов для будущих специалистов определенного профиля, но их универсальность, широта применения, конечно, интересны и полезны практически всем будущим инженерам, особенно тем, которые собираются посвятить свою деятельность созданию новых материалов и технологий.

Заключительный раздел пособия представляет современные концепции естествознания. Эти вопросы активно развиваются в наше время, когда огромный накопленный фактический материал, взаимопроникновение наук требуют от исследователей, создателей нового универсальности, умения разрабатывать методологию своей отрасли, понимать взаимосвязь и взаимообусловленность явлений. Особенно это важно для специалистов, работающих в технических областях: экономистам, менеджерам, экологам и др., далеких от естественнонаучных дисциплин. Идеи самоорганизации, глобального эволюционизма, развиваемые учеными-естественниками, лежат в основе развития мира, его познания и поэтому должны быть донесены до каждого образованного человек.

Пособие написано четким, доходчивым языком на современном научном уровне. В предлагаемой методической разработке учитывается как уровень подготовки студентов, так и научные интересы будущих специалистов различных производств. В каждой главе приводится литература, которая позволит после знакомства с основами вопроса расширять познания в химических аспектах строительного материаловедения. Пособие полезно также для магистрантов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей смежных дисциплин.

Объем 169 с., ил. 34, табл. 9, библиогр. 62 назв.

Л.Г. Барсукова, доцент кафедры химия
Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета

СОДЕРЖАНИЕ

СЛОВО ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА	3
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	4
А.М. Болдырев, А.С. Орлов, Е.Г. Рубцова. ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ (МЕТАЛЛОБЕТОНОВ).	4
И.С. Суровцев, Т.Д. Никулина, О.Б. Рудаков. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТЕРМО-ОГНЕСТОЙКИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР	12
С.С. Глазков. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	17
Г.Ю. Вострикова, В.Н. Вережников, Ю.Ф. Шутилин, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова. ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, РЕЗИН И ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК	21
Г.В. Славинская, Бычковская Г.И. СТАРЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ ГЛУБОКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ	27
В.В. Шаталова, А.Е. Турченко. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТЫХ ДИСПЕРСИЙ И ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ВВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК	36
О.В. Слепцова, Б.А. Фофанов, А.Н. Шальнев, К.А. Соловьев. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ	47
В.Т. Перцев, Т.Ф. Ткаченко. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВОЙ ПОРИСТОСТИ ПЕНОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИИ ...	52
Н.Л. Золотарева, Е.И. Шмитько, О.Б. Рудаков. АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА ДИФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОНОВ	60
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	64
Е.М. Чернышов, Н.Д. Потамошнева, О.Р. Сергуткина, О.Б. Кукина. ДИАГНОСТИКА И ТЕСТИРОВАНИЕ СЫРЬЯ КАК ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	64
Ю.Б. Потапов, Ю.М. Борисов, Д.Е. Барабаш. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПРОЕКТИРОВАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОДИЕНОВ	69
Ю.М. Борисов, С.И. Матренинский, Р.И. Сапелкин. ВЫСОКОПРОЧНОЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ, ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА	75
Г.В. Славинская. СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ КАК СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	78
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ	85
Ю.М. Борисов, С.А. Гошев. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАУЧУКОВОГО СВЯ-	

ЗУЮЩЕГО КАУТОНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	85
Ю.М. Борисов, Д.В. Панфилов. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИБРОКАУТОНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ДЕЙСТВИИ НАГРУЗКИ.....	90
О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина, Фан Винь Тхинь. УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МЕТОДИКИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АНАЛИЗА ФЕНОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОТОКОЛОРИМЕТРИИ И ВЭЖХ.....	93
О.В. Байдичева., И.В. Бочарникова, О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин. ПРИМЕНЕНИЕ СКАНЕРМЕТРИИ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	100
А.В. Калач, Ю.В. Спичкин, В.Ф. Селеменев, И.В. Бочарникова, О.Б. Рудаков. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ АЛКИЛАЦЕТАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС».....	106
И.В. Федоров. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ УСИЛИЙ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ В СЖАТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ФИБРОКАУТОНА.....	111
Т.В. Макарова, В.В. Платошкина. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ НА ПРИМЕРЕ КАУЧУКОВОГО ПОЛИМЕРБЕТОНА.....	113
ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ	116
С.С. Глазков, А.В. Скрипченков, О.Б. Рудаков. СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ.....	116
Г.В. Славинская. ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПРИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИИ ХЛОРИРОВАНИЕМ.....	119
Э.В. Сазонов. НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОХРАНЕ АТМОСФЕРЫ ГОРОДОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.....	126
В.В. Власов, Л.Г. Барсукова, Г.Г. Кривнева, Е.В. Баутина. КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГАЗОСИЛИКАТА КАК ИНСТРУМЕНТ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЙ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	134
С.Д. Николенко. К ВОПРОСУ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ.....	141
А.В. Калач, А.И. Ситников. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ И НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	146
В.Я. Манохин, М.В. Манохин. ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛАВЛИВАНИЯ ГИДРОФОБНОЙ ПЫЛИ.....	151
ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	155
О.Р. Сергуткина, М.И. Беликова, О.В. Байдичева. КАФЕДРА ХИМИИ ВГАСУ–КОЛЛЕКТИВ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ.....	155
ИНФОРМАЦИЯ. КНИЖНОЕ ОБОЗРЕНИЕ.....	160