

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 № 2, 2009 г.

О.Е. Перекальский

ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ КАУЧУКОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНОвого ОЛИГОМЕРА, ПОДВЕРЖЕННОГО ГАММА- И НЕЙТРОННОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Описывает эксперимент по исследованию методом ИК-спектроскопии структуры современного композитного материала – каутона, а также изменений, происходящих в его структуре после воздействия γ - и нейтронного излучения.

Для изучения влияния γ -излучения на структуру композиционного материала использовали метод инфракрасной спектроскопии.

Исследуемое вещество – каутон (каучуковый композит на основе полибутадиенового олигомера) – прессовали в таблетки с порошком наполнителя – КВг; инфракрасные спектры исследовали на Фурье-спектрометре ФТ-02 (Инфралюм) в спектральной области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Полученный спектр каутона был обработан с помощью программы «Omnis».

Таблица
Состав каутона, использованного при проведении эксперимента

| Наименование компонентов | Содержание компонентов, мас. % |
|------------------------------|--------------------------------|
| Низкомолекулярный каучук ПБН | 11,28 |
| Сера техническая | 5,64 |
| Тиурам-Д | 0,56 |
| Оксид цинка | 2,03 |
| Оксид кальция | 0,56 |
| Зола - унос ТЭЦ | 10,03 |
| Кварцевый песок | Остальное (69,9) |

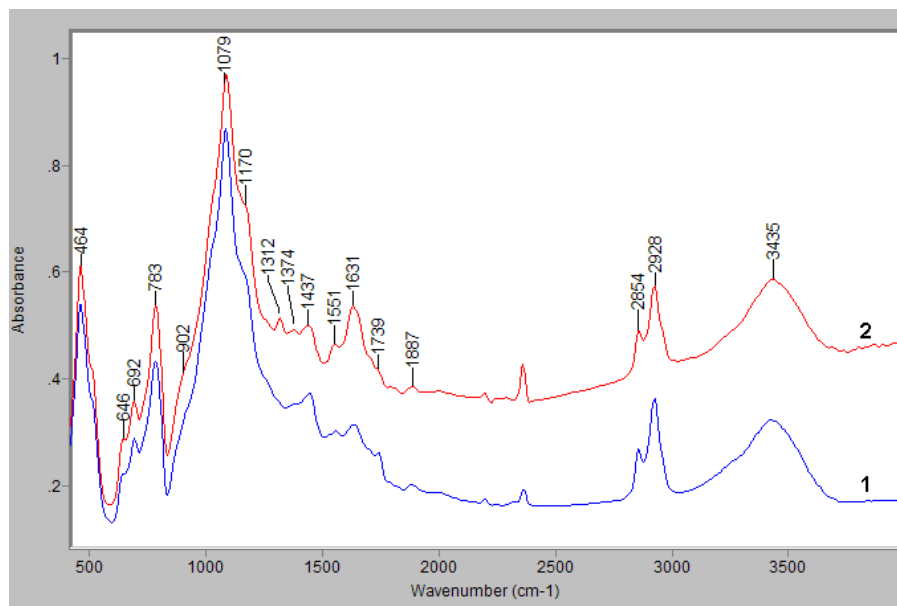


Рис. 1. Спектр каутона до (1) и после γ -облучения (2)

На рис. 1 - 2 представлены спектры каутона до и после облучения γ -излучением ($1 \cdot 10^8 \text{ Р}$).

На рис. 1 представлены обзорные спектры каутона до и после облучения, на

рис. 2 – спектры в интервале $400-2000 \text{ см}^{-1}$, в котором замечены наиболее существенные изменения. Видно, что уменьшилась интенсивность линии 1747 см^{-1} , которая соответствует колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе.

Наиболее вероятное объяснение данного изменения может быть связано с перераспределением электронной плотности связи C=O на C-O и C-H, что в свою очередь приводит к усилению полос 2550 см^{-1}

и 1628 см^{-1} и появлению новой линии - 1314 см^{-1} . Таким образом, можно полагать, что происходит структурная модификация каучука.

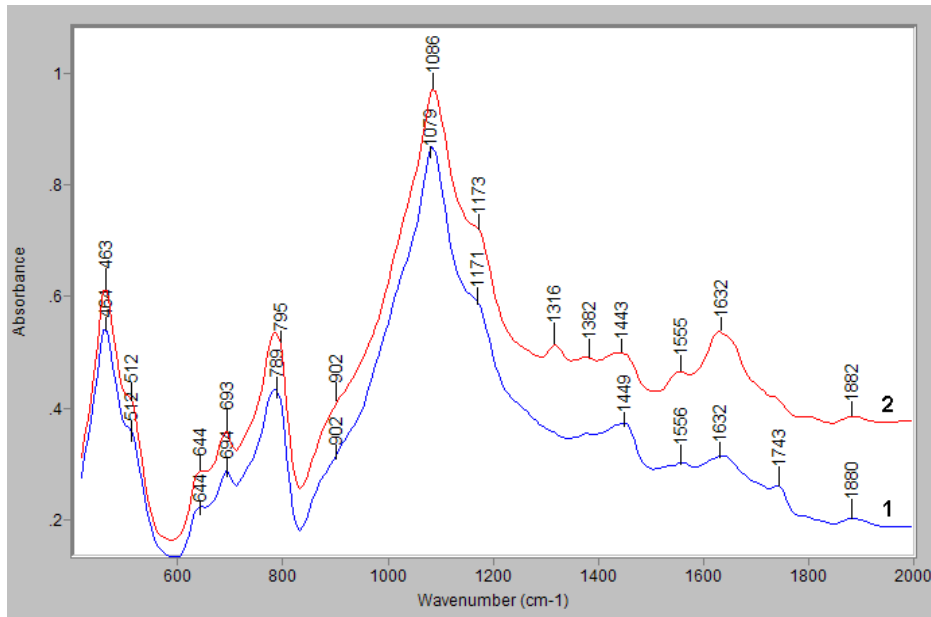


Рис. 2. Спектры каутона до (1) и после γ -облучения (2)

Аналогичные изменения претерпевает ИК-спектр каутона при облучении последнего нейтронами (рис. 3, 4).

На рис. 3 присутствуют полосы при 1440 и 1370 см^{-1} , асимметричные и сим-

метричные колебания CH_2 – групп и при 1322 см^{-1} и 971 см^{-1} (-CH=CH- (транс)деформационные колебания), 677 см^{-1} (-CH=CH- (цис)деформационные колебания), а также при 919 см^{-1} ,

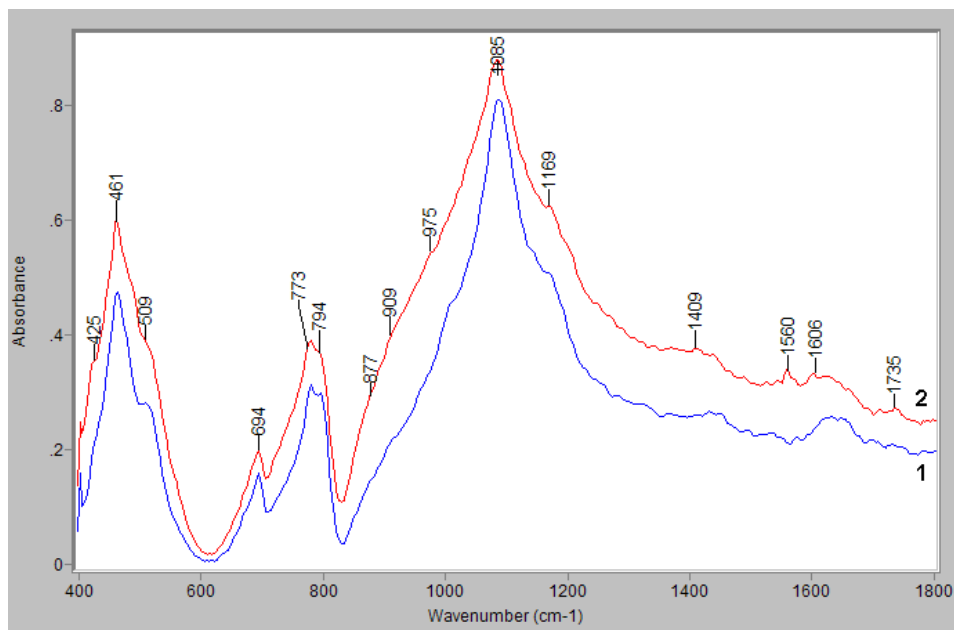


Рис. 3. Спектры каутона до (2) и после облучения нейтронами (1)

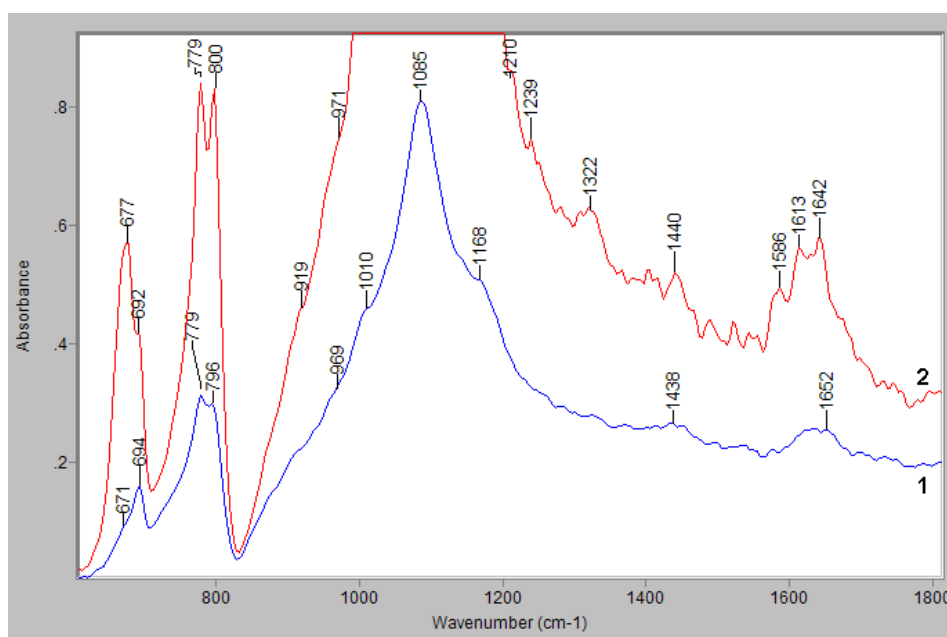


Рис. 4. Спектры каутона до (2) и после облучения нейтронами (1)

относящиеся к деформационным СН-колебаниям в винильной группе. После облучения нейтронами интенсивность указанных полос уменьшается, а полосы при 1322 и 677 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $-\text{CH}=\text{CH}-$ (транс)связей практически исчезают, что свидетельствует о модификации и частичной деструкции полимерной части каутона.

Широко известно, что прессование образца в бромиде калия имеет некоторые недостатки. Для более детального изучения в настоящей работе были получены ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

На ИК-спектрах НПВО образцов каутона присутствуют полосы 1166, 1081, 1060, 800, 774, 693 см^{-1} , относящиеся к силикатной основе образца, обуславливающие валентные симметричные и асиммет-

ричные колебания связей Si-O. В работе для установления структуры каучуков использовался метод ИК-спектроскопии с НПВО [4]. Отмечается наличие на ИК-спектрах полибутадиенового каучука полос 680, 910 и 998 см^{-1} – $\delta(\text{CH})$ внеплоскостные колебания в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Анализ ИК - спектров НПВО показывает, что указанные полосы на спектрах каутона появляются в виде «плечь» на фоне полос Si-O.

Облучение каутона γ -излучением (рис. 5) приводит к обострению полос 1166, 1081, 1060, 800, 774, 693 см^{-1} , что указывает на уменьшение доли полос 680, 910 и 998 см^{-1} – $\delta(\text{CH})$, характеризующих внеплоскостные колебания С-Н в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$. Данный факт о разрушении кратных связей каучука согласуется с выводами, сделанными выше на основе ИК - спектров пропускания.

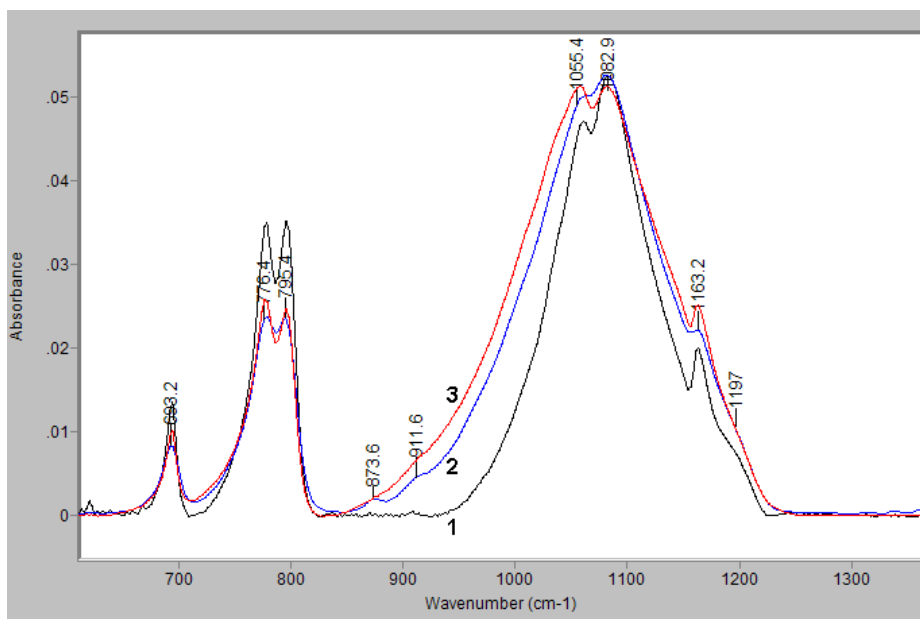


Рис. 5. ИК-спектры НПВО каутона: исходный (2), γ -облученный (3), облученный нейтронами (1)

Если в случае γ -излучения уменьшалась интенсивность полос, соответствующих кратным связям при сохранении полос при 2930, 1440 cm^{-1} , то при облучении каутона нейтронами указанные полосы исчезали, что свидетельствовало не только о разрушении кратных связей (полосы 910 и 998 cm^{-1} – $\delta(\text{CH})$ внеплоскостных колебаний C-H в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$), но и о разрушении углеводородной цепи (отсутствие полос C-H связей 2930, 1440 cm^{-1}). Профиль полос Si-O 1166, 1081, 1060, 800, 774, 693 cm^{-1} при облучении нейтронами практически не изменяется, что указывает на устойчивость этих связей.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Воздействие на композит гамма - облучения до поглощенных доз $1 \cdot 10^8$ Р

приводит к незначительным изменениям, происходящим в органической части структуры композита.

2. Гамма- и нейтронное облучение не оказывают значительного воздействия на неорганическую часть структуры каутона.

3. Установлено, что воздействие нейтронного облучения сказывается в первую очередь на органической части каутона. Происходит разрушение двойной связи каутона и окисление непредельного углеводорода (разрушение углеводородной цепи).

Таким образом, можно рекомендовать данный композит для конструкций, эксплуатирующихся при воздействии гамма - облучения.

Список литературы

1. Кесслер И.Е. Методы ИКС в химическом анализе / Пер. с нем. – М.: Мир, 1964. – 287 с.
2. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 412 с.
3. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 190 с.
4. Седова Т. А. Применение спектроскопии внутреннего отражения в судебной экспертизе – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 108 с.

А.А. Леденёв, С.М. Усачёв, В.Т. Перцев

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-ЗЕРНИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ СДВИГЕ

Работа посвящена исследованию реологического поведения дисперсно-зернистых систем в условиях сдвига. Установлено влияние природы, дисперсности твёрдой фазы и водосодержания на структурно-реологические свойства дисперсных систем, являющихся компонентами многих строительных материалов.

The study is devoted to rheological behaviour research of disperse-granular systems in shift conditions. Nature influence, dispersiveness of a solid phase and water content on structurally-rheological properties of disperse systems, being components of many building materials is established.

Реологические свойства дисперсно-зернистых систем во многом зависят от вида и свойств формирующихся структур. В реальных системах вследствие межчастичного взаимодействия, обусловленного силами физико-химической природы, формируется неоднородная агрегированная структура. Формирование и разрушение агрегатов или кластеров оказывает значительное влияние на структурно-реологические характеристики систем, что неоднократно показывалось в исследованиях, например [1, 2].

Классические реологические модели упруго-вязко-пластичной среды, построенные на допущениях, исходящих из представлений о сохранении постоянства внутренней структуры вещества независимо от величины и скорости деформации, не всегда дают достаточно полное реологическое описание течения концентрированных водных суспензий. Вполне возможны случаи, когда такие представления перестают быть справедливыми, в частности, они нарушаются на стадии разрушения материала, когда утрачивается его сплошность.

Согласно современным представлениям, механизм поведения дисперсно-зернистых систем в достаточно подробной форме может быть описан с помощью модели Миллса [3], согласно которой кластеры мелких частиц при определённом режиме течения можно рассматривать как эффективные крупные частицы и описывать вязкость такой системы на основе гидроди-

намики крупных частиц в жидкости. Механизм течения может быть представлен следующим образом. При отсутствии внешних воздействий образующиеся между кластерами связи остаются устойчивыми. Внутри системы формируется упругий перколяционный силовой каркас из кластеров. С ростом напряжений происходит разрыв упругих связей (рис. 1, т. 0) и при дальнейшем увеличении сдвиговых напряжений среда переходит в текучее состояние (т. 1). По мере роста скорости течения сила внутреннего трения в системе будет уменьшаться (участок кривой: т. 1 – т. 2). При полном разрыве связей дальнейшая зависимость силы трения от скорости будет определяться кластерным механизмом трения, подобно трению в обводнённых грубодисперсных системах, поэтому падение силы трения с увеличением скорости сменится её ростом и соответственно увеличением вязкости системы (т. 2). При дальнейшем увеличении напряжения сдвига происходит вновь снижение вязкости в результате разрыва сплошности вещества (т. 3).

Целью данной работы является исследование реологического поведения дисперсно-зернистых систем в условиях сдвига с учётом структурного фактора. Изучалось влияние технологических факторов на реологические свойства систем, являющихся основными компонентами многих строительных материалов. Исследования выполнялись на модельных системах: “молотый песок – вода”, “молотый цемент – вода”, “молотый известняк – вода” с помощью ро-

тационной вискозиметрии. Удельная поверхность твёрдой фазы варьировалась в диапазоне от 300 до 700 м²/кг.

Для количественной оценки параметров формирования и разрушения структуры исследуемых дисперсных систем были использованы такие показатели как фрактальная размерность системы D ; критическая концентрация кластеров φ^* и эффективная концентрация кластеров φ_A . Данные показатели определялись по экспериментальным зависимостям “напряжение – деформация” в условиях изменяющегося напряжения сдвига, и моделированием на ЭВМ с применением математической модели, которая имеет вид:

$$\frac{\eta_A(\varphi, \tau)}{\eta_0} = \frac{1 - \varphi_A}{(1 - \varphi_A / \varphi^*)^2};$$

$$\varphi_A \approx \varphi \left[1 + \left(\frac{\tau^*}{\tau} \right)^{1/2} \right]^{3-D},$$

где $\eta_A(\varphi, \tau)$ – эффективная вязкость системы; η_0 – вязкость несущей жидкой фазы; φ – объёмная концентрация твёрдой фазы; φ_A – эффективная концентрация кластеров; φ^* – критическая концентрация кластеров, характеризующая порог между жидким и твёрдым состоянием системы и соответствующая предельному напряжению сдвига; τ^* – предельное напряжение сдвига, при котором происходит разрушение кластеров; τ – напряжение сдвига; D – показатель фрактальной размерности.

Экспериментальные реологические кривые дисперсно-зернистых систем, представленные на рис. 1, 3, 4, характеризуются наличием “площадок” (т. 2), соответствующих незначительному увеличению вязкости систем. На данном участке кривой, соответствующей полному разрушению агрегированных систем, проявляется кластерный механизм трения, изложенный выше.

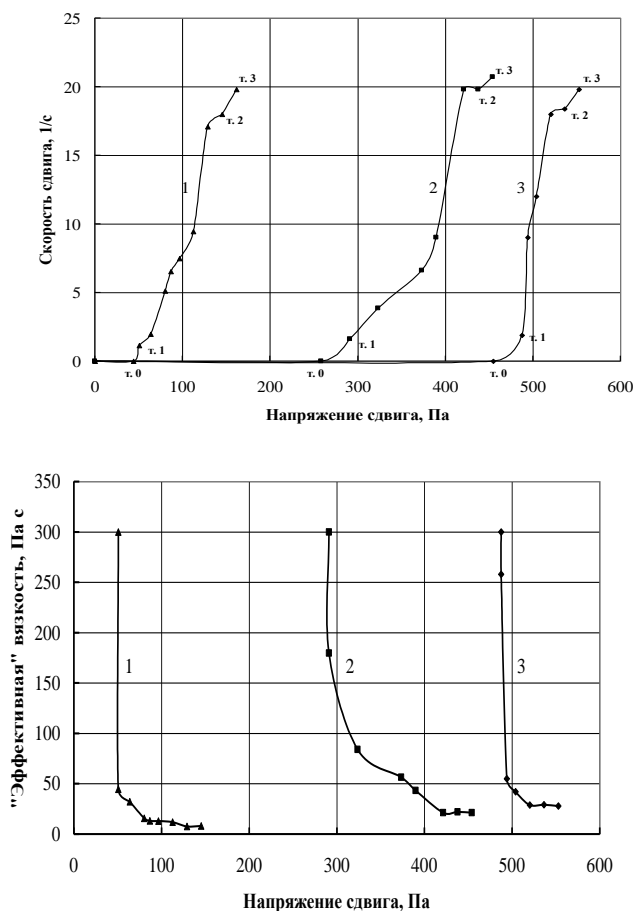


Рис. 1. Реологические кривые дисперсных систем при $V/T = 0,28$; $S_{уд} = 500$ м²/кг:

1 – “молотый известняк – вода”; 2 – “молотый песок – вода”; 3 – “молотый цемент – вода”

На рис. 2 показано, как изменяется структура исследуемых дисперсий при воздействии сдвиговых деформаций. В системе, находящейся в состоянии покоя (без сдвиговых деформаций), формируется бесконечная сеть взаимосвязанных фрактальных

ных кластеров (рис. 2, а). При воздействии сдвигающих напряжений происходит разрыв сети связей и разрушение фрактально-кластерных агрегатов (рис. 2, б). Агрегаты разбиваются на более мелкие кластеры или даже индивидуальные частицы.

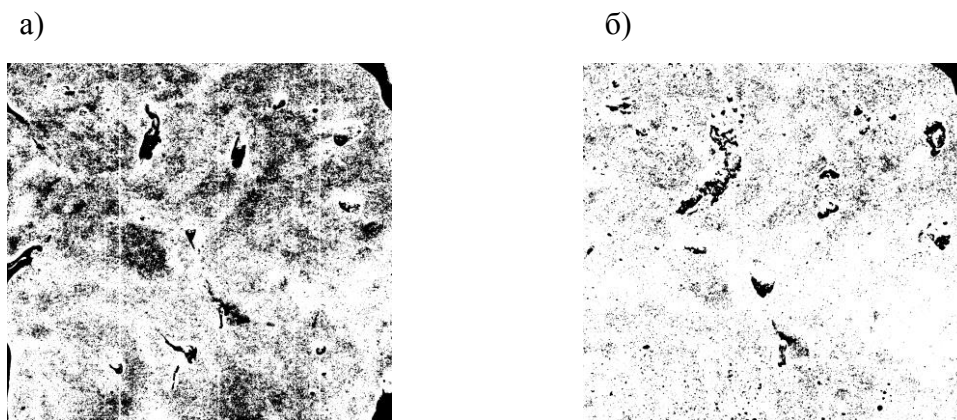


Рис. 2. Изменение структуры дисперсно-зернистой системы “молотый песок-вода” при сдвиговых деформациях: а) без сдвига; б) в результате сдвига.

Полученные с помощью предложенной математической модели показатели, представленные в табл. 1, дают достаточно полную количественную характеристику фор-

мирования и разрушения фрактально-кластерных образований в дисперсно-зернистых системах в условиях сдвиговых напряжений.

Таблица 1
Зависимость структурных показателей от вида дисперсных систем ($V/T=0,28$; $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$)

| Показатель | Вид системы | | |
|-------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| | Молотый цемент – вода | Молотый песок – вода | Молотый известняк – вода |
| φ | 0,54 | 0,57 | 0,56 |
| φ^* | 0,73 | 0,76 | 0,76 |
| D | 2,67 | 2,65 | 2,65 |

Из данных табл. 1 видно, что структурные характеристики независимо от природы дисперсных систем при прочих равных условиях изменяются незначительно. Это даёт основание полагать, что процессы формирования структуры, протекающие в данных дисперсиях, по внешним проявлениям сходны. Вместе с тем существуют и некоторые различия в реологическом поведении. Из данных, представленных на рис. 1, можно сделать вывод: более высокие показатели предельного напряжения сдвига в системе “молотый цемент – вода”

связаны с образованием более крупных оболочек двойного электрического слоя, обусловленного хемосорбционными связями.

Рассмотрение на примере системы “молотый песок – вода” (рис. 3) реологических характеристик показало, что с ростом V/T - отношения при постоянной дисперсности снижаются величины предельного напряжения сдвига и “эффективной” вязкости. Это соотносится и с характером изменения структурных показателей систем (табл. 2).

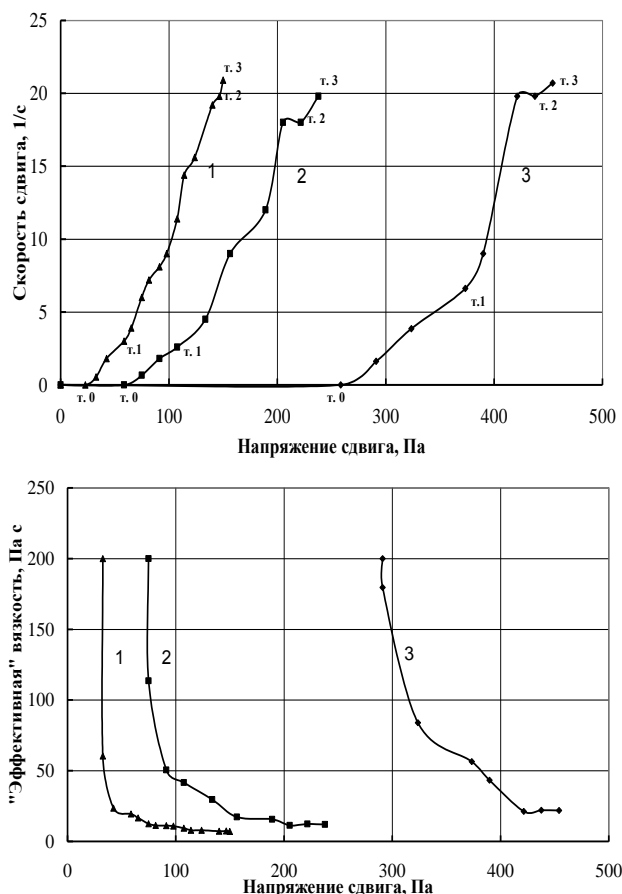


Рис. 3. Реологические кривые дисперсной системы “молотый песок-вода”
 $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$:
 1 – $V/T = 0,36$; 2 – $V/T = 0,32$; 3 – $V/T = 0,28$.

Представленные в табл. 2 данные показывают взаимосвязь формирующихся фрактальных кластеров с концентрацией твёрдой фазы. Видно, что увеличение концентрации твёрдой фазы вызывает повышение концентрации кластеров. Это можно

объяснить тем, что с уменьшением количества воды возрастают величины внутренних взаимодействий за счёт увеличения числа контактов между частицами твёрдой фазы, что отражается на количественном изменении исследуемых параметров.

Таблица 2

Зависимость структурных показателей от В/Т-отношения (система “молотый песок – вода” $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$)

| Показатель | В/Т-отношение | | |
|-------------|---------------|------|------|
| | 0,28 | 0,32 | 0,36 |
| φ | 0,57 | 0,54 | 0,51 |
| φ^* | 0,76 | 0,73 | 0,71 |
| D | 2,65 | 2,61 | 2,57 |

С увеличением дисперсности твёрдой фазы значительно изменяются структурно-реологические свойства исследуемых систем (рис. 4). В системах с более высоко-

дисперсной твёрдой фазой возрастают силы внутреннего взаимодействия за счёт действия межмолекулярных и адгезионных сил, уменьшается толщина водных просло-

ек и, как результат, возрастают значения предельного напряжения сдвига и “эффективной” вязкости.

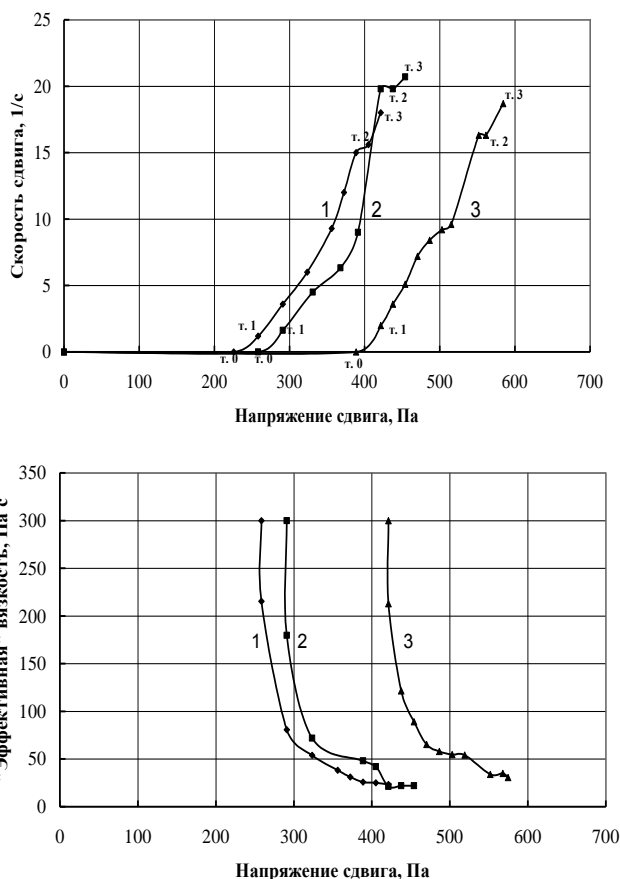


Рис. 4. Реологические кривые дисперсной системы “молотый песок-вода”

$V/T = 0,28$:

1 - $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 - $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 - $S_{уд} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что вышеописанный механизм поведения дисперсно-зернистых систем в условиях сдвига проявляется для широкого круга дисперсий. Установлено, что структурно-реологические характеристики изученных систем могут быть оценены как классическими показателями (напряжением сдвига τ , предельным

напряжением сдвига τ^* , “эффективной” вязкостью η_A), так и показателями, характеризующими особенности структуры (фрактальная размерность D и критическая концентрация кластеров φ^*), которые дают достаточно полную количественную характеристику формирования и разрушения фрактально-кластерных образований в дисперсно-зернистых системах.

Список литературы

1. Перцев В.Т. Управление процессами раннего структурообразования бетонов. – Воронеж: Изд-во ВГАСУ, 2006. – 234 с.
2. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
3. Mills P., Snabre P. The fractal concept in the rheology of concentrated suspension // Rheol. Acta 26. – 1988. – P. 105-108.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

**Т.И. Шелковникова, Е.В. Баранов, О.В. Артамонова,
Н.А. Петухова, Ю.И. Моисеенко**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАСОВОГО ПЕСКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Изучена принципиальная возможность получения динасового песка с использованием в качестве минерализатора карбонатного отхода Россошанского химического комбината. Современными методами физико-химического анализа установлен фазовый и гранулометрический состав полученных образцов.

The preparation of structure of sand dinas with using the mineralizer waste carbonate of Rossosh chemical works has been studied in this work. The phase and grained composition by X-ray diffraction has been determined.

Типичный представитель кремнеземистых огнеупоров – динас. Это огнеупорные изделия, содержащие не менее 93 % SiO_2 и обжигаемые при таких температурах, которые обеспечивают перекристаллизацию содержащегося в них кремнезема в виде кварца в тридимит и кристобалит.

Основное сырье для получения динаса – очень твердые и непластичные цементные и кристаллические кварциты. Динасовые огнеупорные изделия можно изготавливать из разных массивных кремнеземистых материалов, имеющих надлежащий химический состав: жильного кварца, халцедона, песчаников и кварцитов. Для получения прочного черепка добавляют минерализаторы, в основном известь, а также железную окалину, оксид марганца в количестве 1,5-2,5 %. Наиболее сложный процесс при производстве динаса – обжиг.

Особенность формирования динасового камня состоит в том, что он образуется при очень малом количестве расплава в основном за счет полиморфных превращений кремнезема. При этом последние сопровождаются существенными изменениями истинной плотности и объема, вызывающими в изделии возникновение напряжений и возможность появления трещин. Обжиг динаса должен не только придать керамическому телу камневидное строение, но и обеспечить более полное полиморфное превращение кварца в тридимит и кристобалит с получением

прочного сростка кристаллов [1].

В металлургии применяется динасовый песок, поставки которого полностью осуществляются из-за границы (Германия, Китай).

Таким образом, возникает необходимость разработки технологии получения динасового песка в России. В данной работе проведено лабораторное исследование процесса получения динасового песка при использовании в качестве минерализатора отхода Россошанского химического комбината.

Основные требования к динасовому песку - это определенный минералогический и гранулометрический составы. Для определения прекурсоров и разработки методики экспериментальных изделий были проанализированы образцы динасового песка, поставляемого из-за рубежа. Фазовый состав их исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН – 4 (с компьютерной обработкой данных).

Основными фазами динасового песка, определенными по данным рентгенофазового анализа (рис. 1) являются: α -кварц, α - Al_2O_3 . В качестве небольших примесей присутствуют фазы: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (клиноэнстатит), фазы оксида хрома переменного состава, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2O , Na_2O . Ситовым методом определяли гранулометрический состав образцов. Гранулометрический состав представлен зернами размером 0,63-0,14 мм со следующим содержанием фракций: 0,63-1,25 – 14,6 %, 0,315-0,63 – 44,88 %, 0,14-

0,315 – 35,54 %, менее 0,14 – 4,98 %.

($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) приведены в таблице (ГОСТ 18307–78).

Поскольку кварцитов, пригодных для получения динаса в Воронежской области нет, в исследованиях в качестве кремнеземистого компонента использовалась белая сажа.

Основными свойствами белой сажи

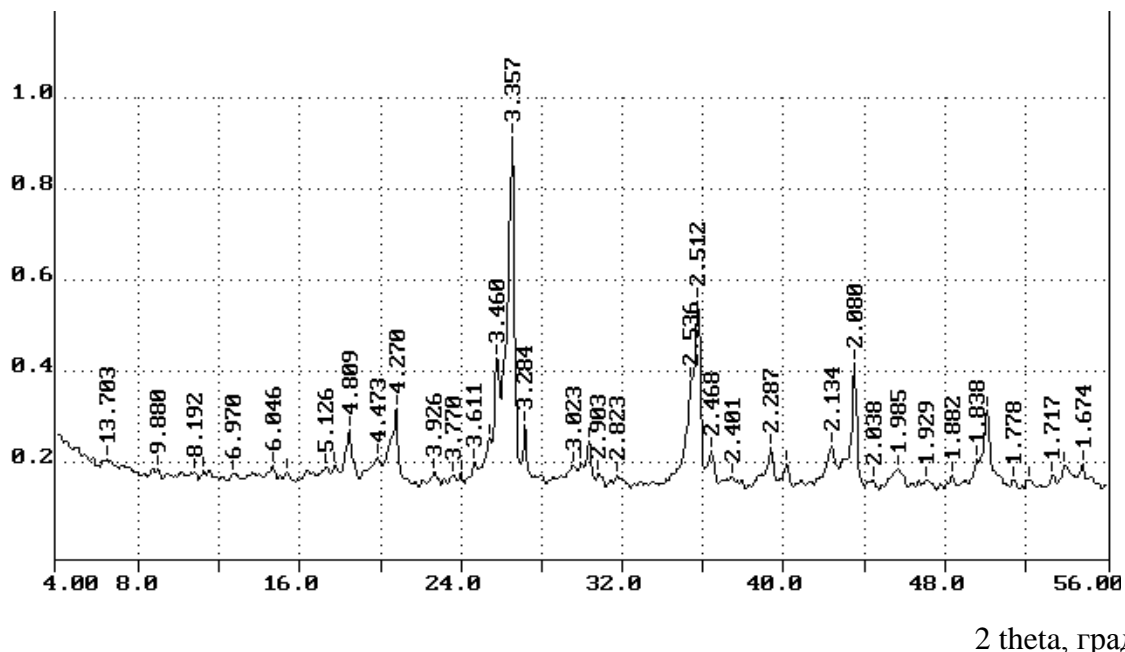


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма образцов динасового песка (Германия)

Таблица

Основные показатели белой сажи

| Наименование показателя | Содержание, % |
|---|---------------|
| Массовая доля оксида кремния | 76 – 86 |
| Массовая доля влаги | 3,5 – 10 |
| Массовая доля железа в пересчете на оксид железа | 0,03 – 0,17 |
| Массовая доля алюминия в пересчете на оксид алюминия | 0,6 – 1,0 |
| Массовая доля кальция и магния в пересчете на оксид кальция | 0,8 - 7 |
| Массовая доля щелочности в пересчете на оксид натрия | 1,1 – 1,8 |
| рН водной вытяжки | 7,0 – 10,5 |
| Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г | 45 – 120 |

При производстве динаса минерализаторы ускоряют процессы полиморфных превращений β-кварца и его переход в тридимит и кристобалит. Отмечено [1] положительное влияние Sr на ускорение полиморфных превращений β-кварца. В этой связи была предпринята попытка получения

динаса с использованием в качестве минерализатора отхода Россошанского химического комбината, образующегося при производстве нитроаммофоски и содержащего до 99 % зерен CaCO₃ размером 0,05÷2,5 мм).

Для получения динасового песка предложена технология получения зернистого

динасового материала в виде гравия с последующим обжигом и рассевом на ситах для получения нужных фракций. Получен динасовый гравий в виде зерен размером 5÷20 мм. Прочность свежотформованных гранул определялась по высоте падения без разрушения; она составляет 50 см. Такая прочность сырца достаточна для организа-

ции промышленной технологии производства динаса на исследуемом составе.

Обжиг гранул выполнен при температуре 1430 °С в лабораторной муфельной печи.

Результаты рентгенодифрактометрического анализа динасового гравия приведены на рис. 2.

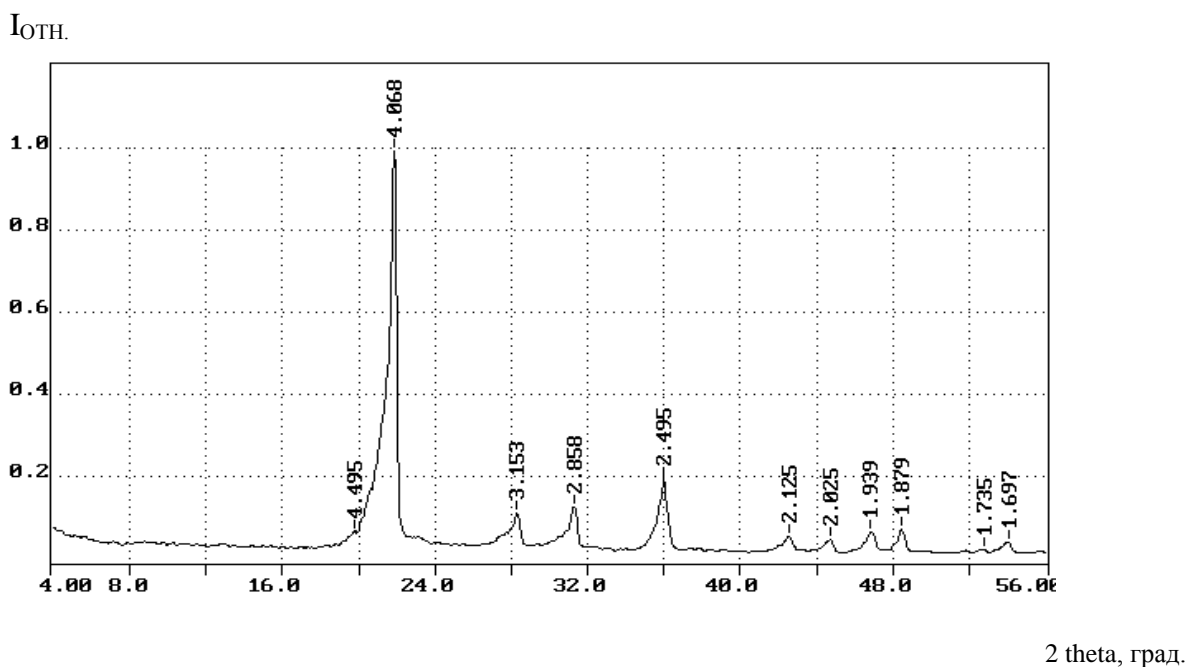


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма образцов динасового гравия, полученного в лабораторных условиях

Установлено, что дифракционные максимумы для исследованных образцов соответствуют стандартам, приведенным в картотеке международного центра дифрактометрических данных JCPDS [2]. По данным рентгенофазового анализа установлено содержание в обожженном гравии следующих фаз: α-кristобалит – 95 %, α-кварц – 1 %, тридимит – 1 %, СаО – 1 %.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность получения динасового песка с использованием в качестве минерализатора карбонатных отходов Россошанского химического комбината.

Установлено, что при введении в состав сырьевой смеси для получения динаса карбонатных отходов, формируется керамический черепок, содержащий 95 % α-кristобалита. Динас такого состава имеет температуру плавления более 1700 °С, что соответствует требованиям, предъявляемым металлургической промышленностью. На основании выполненных исследований можно рекомендовать карбонатные отходы Россошанского химического комбината для использования в качестве минерализатора при производстве динаса.

Список литературы

1. Будников П.И. Технология керамики и огнеупоров. М.:Госстройиздат, 1962. - 708 с.
2. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ СУШКИ СЫРЦА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ПРИ КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННОМ СПОСОБЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по определению оптимальных режимов сушки глиняного сырца контактно-диффузионным способом. Получены значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги при различных режимах высушивания, которые использованы в модели управления процессом контактно-диффузионной сушки

In work results of experimental researches by definition of optimum modes of drying the clay raw contact-diffusive are presented by way. Values of factors of diffusion and superficial evaporation of a moisture are received at various modes of drying which are used in model of management by process contact-diffusive drying

Лицевой керамический кирпич является одним из наиболее востребованных строительных и облицовочных материалов в современном строительстве. Однако немногие керамические заводы могут выпустить лицевой кирпич. Главная причина этого – растрескивание сырца в процессе высушивания в результате неравномерных усадочных деформаций, особенно при использовании высокочувствительных к сушке глин. Трещинообразованию способствует, в основном, конвективный способ сушки, применяемый на большинстве заводов. При конвективном высушивании имеют место неоднозначные скорости внутреннего и внешнего влагопереноса: как правило, скорость поверхностного испарения влаги значительно превышает скорость внутрен-

ней диффузии, что приводит к образованию в сырце недопустимо высоких влажностных градиентов, которые и являются причиной деформаций и напряжений, приводящих к образованию трещин.

Равномерному удалению влаги из сырца способствует применение контактно-диффузионного способа сушки, в котором основной влажностный поток из высушиваемого изделия во внешнюю среду обеспечивается через посредника [1-3].

В исследованиях, проведенных авторским коллективом в промышленных условиях, были получены результаты (табл. 1), которые доказывают эффективность контактно-диффузионного способа сушки по сравнению с традиционным конвективным.

Таблица 1

Показатели свойств керамического кирпича

| Способы сушки | | Формовочная влажность сырца, % | Средняя плотность высушенных изделий, кг/м ³ | Наличие дефектов на высушенных изделиях | Воздушная усадка, % | Средняя плотность обожженных изделий кг/м ³ | Предел прочности при сжатии, МПа | Водопоглощение, % |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|---|---------------------|--|----------------------------------|-------------------|
| Контактно-диффузионный способ | Посредник пеношам. легковес | 25 | 1980 | Трещины отсутствуют | 8,1 | 1860 | 17,3 | 11,9 |
| | Посредник цементный камень | 25 | 1990 | | 8,0 | 1880 | 16,3 | 11,0 |
| Конвективный способ | | 25 | 1920 | Наличие трещин | 6,2 | 1800 | 12,6 | 12,3 |

промышленных испытаний на одном из кирпичных заводов г. Воронежа при высушивании керамического кирпича, изготовленного пластическим способом формования. В качестве посредников использовались характерные материалы, обеспечивающие различные режимы высушивания. Для осуществления ускоренного (жесткого) режима применялся пеношамотный легковес, для замедленного (мягкого) – цементный камень. Сушка кирпича-сырца осуществлялась в камерных сушилках по следующему режиму: выдержка 36 ч при температуре теплоносителя 25 ± 5 °С и 60 ч при температуре теплоносителя 50 ± 5 °С.

После сушки изделия обжигались в туннельной печи при температуре 950 °С, в течение 72-х часов.

В полученных результатах обращает на себя внимание следующее:

- применение контактно-диффузионного способа сушки позволяет исключить образование сушильных трещин на кирпиче - сырце и повысить качество готовой продукции;

- в результате более равномерного удаления влаги при контактно-диффузионном высушивании получена более плотная структура изделий, что согласуется с показателями предела прочности при сжатии и водопоглощения.

Не менее значимым является тот факт, что контактно-диффузионный способ высушивания позволяет сократить продолжительность тепловой обработки по сравнению с конвективным в результате использования теплоносителя с более высоким потенциалом сушки, так как исключается рецидив пересушивания поверхностного слоя сырца.

Основное внимание в выполненных исследованиях уделено выявлению оптимального режима сушки глиняного сырца контактно-диффузионным способом. Оптимальным режимом сушки следует считать такой режим, который обеспечивает минимальную продолжительность процесса и при котором на поверхности сырца не образуются трещины. Оценка напряженного состояния производилась по известному критерию трещинообразования Кирпичева (Ki).

На начальном этапе для сравнения нами был определен оптимальный режим конвективной сушки. Для этого из высокочувствительной глины Семилукского месторождения (Воронежской обл.) формовались образцы с размерами $160 \times 90 \times 40$ мм, которые затем помещались в сушильный шкаф, где проходили сушку при следующих режимах, наиболее характерных для технологии производства керамического кирпича (включая естественную сушку):

1) температура 20 °С, относительная влажность воздуха $\phi = 80$ % и скорость движения сушильного агента $v = 0,01$ м/с;

2) температура первые 24 ч – 20 °С затем плавный подъем до 40 °С, $\phi = 55$ % и $v = 0,37$ м/с;

3) температура первые 24 ч – 20 °С, затем плавный подъем до 60 °С, $\phi = 30$ % и $v = 0,37$ м/с;

4) температура первые 24 ч – 20 °С, затем плавный подъем до 80 °С, $\phi = 15$ % и $v = 0,37$ м/с.

Выдержка образцов при комнатной температуре в течение одних суток принята такой же, что и на большинстве предприятий с целью предохранения сырца от растрескивания в начальный период. И хотя размеры экспериментальных образцов были несколько меньше размеров реальных изделий, полученные данные с достаточной точностью позволяют прогнозировать закономерности влагопереноса.

В процессе сушки образцы взвешивались, рассчитывалось их среднее влагосодержание, что потребовалось для построения кривых сушки. Также определялись значения влажности в центральном (U_u) и поверхностном (U_n) слоях, которые использовались для расчета критерия Кирпичева (Ki) по формуле [4]:

$$Ki = 2 \frac{U_u - U_n}{U_n}, \quad (1)$$

где U_n – начальное влагосодержание образца, %.

Коэффициент диффузии влаги D рассчитывался по формуле [4]:

$$D = \frac{qR}{\rho_m Ki U_n}, \quad (2)$$

где q – скорость сушки, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

R – характерный размер тела (для пластины – это половина ее толщины), м;

ρ_m – средняя плотность сухого материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Значения скорости конвективного высушивания вычислялись по кривым, представленным на рис. 1, для периода постоянной скорости сушки.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения скорости конвективной сушки, критерия Кирпичева и коэффициентов диффузии влаги в зависимости от режима высушивания

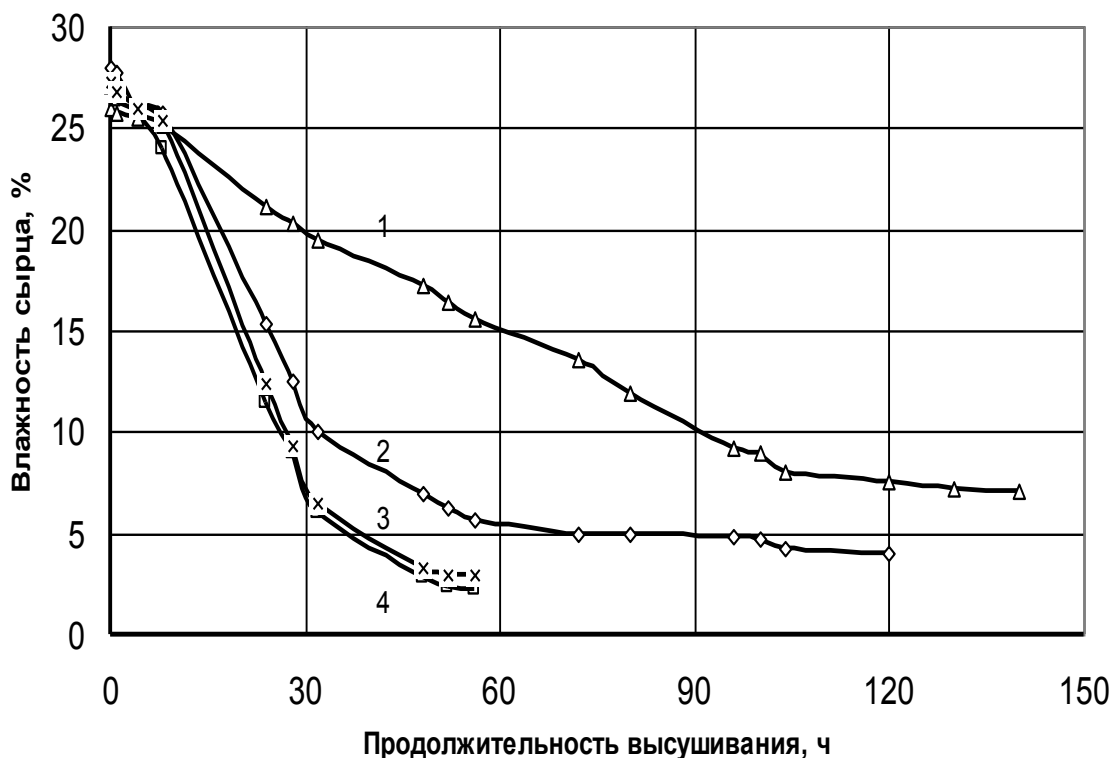


Рис. 1. Изменение влажности сырка в процессе конвективной сушки при различных режимах:

1 - $t = 20^\circ\text{C}$, $\varphi = 80\%$, $v = 0,01$ м/с; 2 - $t = 40^\circ\text{C}$, $\varphi = 55\%$, $v = 0,37$ м/с;

3 - $t = 60^\circ\text{C}$, $\varphi = 30\%$, $v = 0,37$ м/с; 4 - $t = 80^\circ\text{C}$, $\varphi = 15\%$, $v = 0,37$ м/с

| Режим сушки | Скорость конвективной сушки q , $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ | Максимальное значение критерия Ki | Допустимое значение критерия Ki | Коэффициент диффузии влаги в сырке D , $\text{м}^2/\text{ч}$ |
|--|---|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| $t = 20^\circ\text{C}$, $\varphi = 80\%$, $v = 0,01$ м/с | 0,29 | 0,40 | 0,58 | $0,85 \cdot 10^{-5}$ |
| $t = 40^\circ\text{C}$, $\varphi = 55\%$, $v = 0,37$ м/с | 0,58 | 0,86 | | $1,71 \cdot 10^{-5}$ |
| $t = 60^\circ\text{C}$, $\varphi = 30\%$, $v = 0,37$ м/с | 0,69 | 0,91 | | $2,98 \cdot 10^{-5}$ |
| $t = 80^\circ\text{C}$, $\varphi = 15\%$, $v = 0,37$ м/с | 0,80 | 1,02 | | $2,90 \cdot 10^{-5}$ |

Исходя из полученных данных следует отметить, что допустимый режим конвективной сушки достигается лишь при темпе-

ратуре теплоносителя $t = 20^\circ\text{C}$, относительной влажности $\varphi = 80\%$ и движении теплоносителя со скоростью $v = 0,01$ м/с.

Только при таких условиях высушивания образующийся влажностный градиент в объеме изделия не превышает опасного уровня, оцениваемого критерием Кирпичева, равного **0,58** (табл. 2) и на сырце не образуются трещины. Однако, продолжительность процесса до достижения сырцом критической (10 %-ой) влажности составляет недопустимо большой срок – около 90 часов (рис. 1).

С повышением температуры сушильного агента, которое сопровождается уменьшением его относительной влажности, а также при увеличении скорости теплоносителя до $v = 0,37$ м/с интенсивность испарения влаги с поверхностных слоев сырца увеличивается. Это приводит к значительным влажностным градиентам в объеме изделия, к созданию напряженного состояния и в конечном итоге к растрескиванию сырца, что подтверждается значениями критерия K_i , превышающими предельное значение, равное **0,58**.

В случае применения контактно-диффузионного способа сушки возможно получение бездефектного полуфабриката за более короткие сроки высушивания, но здесь для оценки режима сушки приходится привлекать дополнительные показатели. Так, если режим конвективной сушки можно характеризовать тремя параметрами: температурой сушильного агента t , влажностью φ и скоростью его движения v , то для контактно-диффузионной сушки к ним добавляются влагоемкостные характеристики материала-посредника, которые в совокупности с внешними параметрами среды создают информационную базу для управления процессом и определяют как продолжи-

тельность высушивания, так и качество готовых изделий.

Так же, как и в случае исследования режима конвективной сушки, формовались образцы с размерами $160 \times 90 \times 40$ см из высокочувствительной глины. Затем образцы укладывались на подложки из пеношамотного легковеса или цементного камня, изолировались от окружающей среды влагонепроницаемым колпаком и помещались в сушильный шкаф. Контактно-диффузионная сушка образцов осуществлялась при тех же режимах, что и конвективная. Главной измеряемой величиной в опытах была интегральная влажность сырца, на основе показателей которой строились кривые сушки (рис. 2).

Параллельно в экспериментах изучалось распределение влагосодержания в слоях образцов, что потребовалось для определения критерия Кирпичева K_i , а также коэффициентов диффузии влаги. Коэффициент влагоотдачи (испарения) с поверхности материала-посредника был определен из соотношения (закон Дальтона):

$$\beta_{noc} = \frac{q}{(U_{noc} - U_{cp})}, \quad (3)$$

где q – скорости сушки, кг/(м²·ч);

U_{noc} – влагосодержание посредника на границе с окружающей средой, кг/кг;

U_{cp} – влагосодержание окружающей среды, кг/кг.

Значения скорости сушки, критерия Кирпичева K_i , а также значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги приведены в табл. 3.

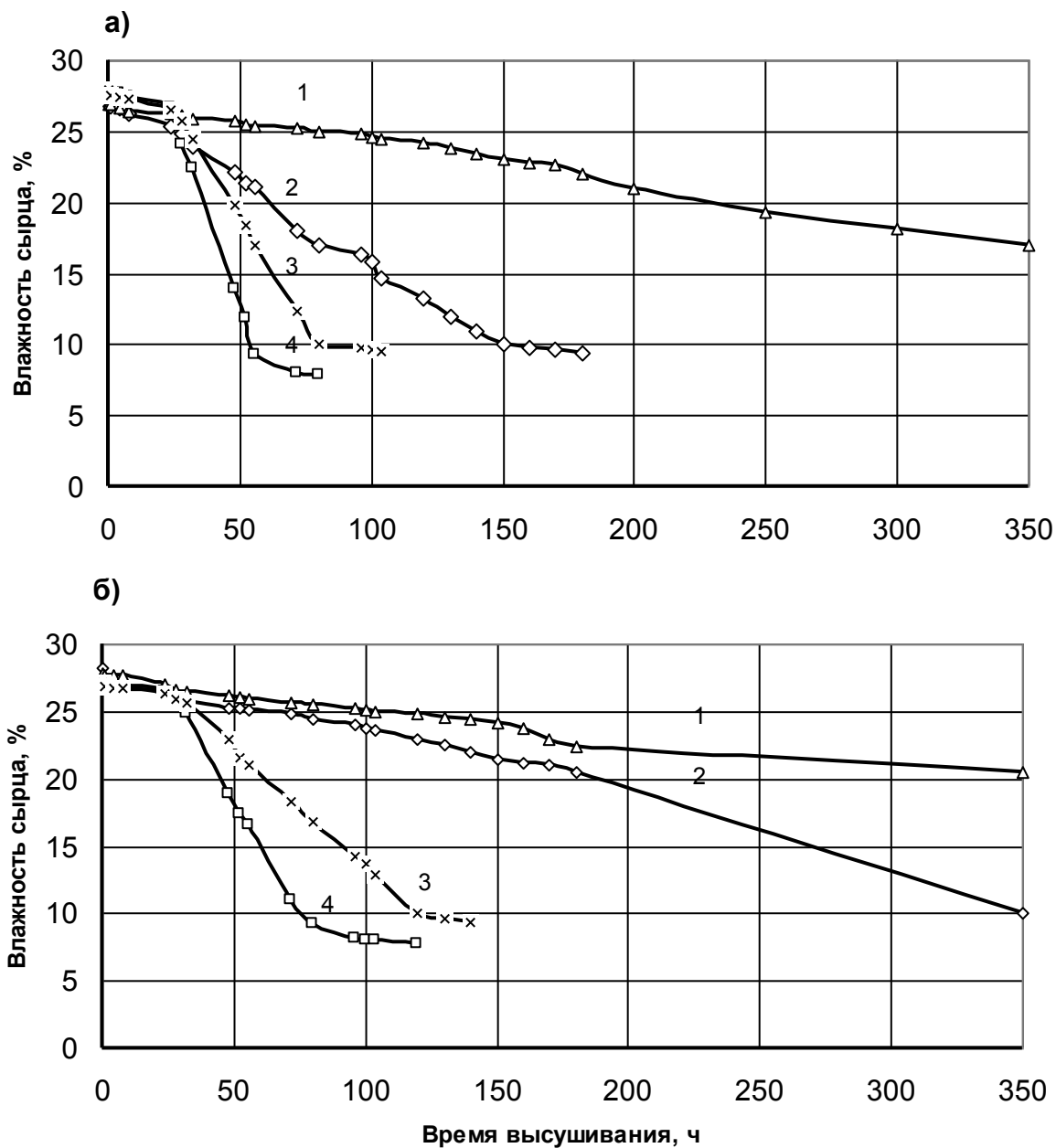


Рис. 2. Изменение влажности сырка в процессе контактно-диффузионной сушки с применением посредников: а) из пеношамотного легковеса; б) из цементного камня при различных режимах:

1 - $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 80\%$, $v = 0,01\text{ м/с}$; 2 - $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 55\%$, $v = 0,37\text{ м/с}$;
 3 - $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 30\%$, $v = 0,37\text{ м/с}$; 4 - $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 15\%$, $v = 0,37\text{ м/с}$

Значение скорости сушки, коэффициентов диффузии и поверхностного испарения, а также критерия Кирпичева в зависимости от режима контактно-диффузионной сушки

| Режим сушки | Скорость сушки q , кг/(м ² ·ч) | Коэффициент диффузии влаги в сырце D , м ² /ч | Коэффициент диффузии влаги в посреднике D , м ² /ч | Коэффициент поверхностной влагоотдачи β , кг/м ² ·ч | Критерий Кирпичева K_i |
|---|---|--|---|--|--------------------------|
| Посредник пеношамотный легковес $\rho_m = 300$ кг/м ³ | | | | | |
| $t = 20$ °С, $\varphi = 80$ %, $v = 0,01$ м/с | 0,03 | $2,37 \cdot 10^{-5}$ | $3,84 \cdot 10^{-5}$ | 1,45 | 0,11 |
| $t = 40$ °С, $\varphi = 55$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,18 | $4,07 \cdot 10^{-5}$ | $6,84 \cdot 10^{-5}$ | 10,8 | 0,37 |
| $t = 60$ °С, $\varphi = 30$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,31 | $6,15 \cdot 10^{-5}$ | $14,99 \cdot 10^{-5}$ | 26,8 | 0,44 |
| $t = 80$ °С, $\varphi = 15$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,60 | $9,03 \cdot 10^{-5}$ | $18,62 \cdot 10^{-5}$ | 41,3 | 0,58 |
| Посредник цементный камень В/Ц = 0,4, $\rho_m = 1760$ кг/м ³ | | | | | |
| $t = 20$ °С, $\varphi = 80$ %, $v = 0,01$ м/с | 0,01 | $2,19 \cdot 10^{-5}$ | $0,41 \cdot 10^{-5}$ | 0,13 | 0,04 |
| $t = 40$ °С, $\varphi = 55$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,04 | $2,39 \cdot 10^{-5}$ | $1,65 \cdot 10^{-5}$ | 1,15 | 0,14 |
| $t = 60$ °С, $\varphi = 30$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,15 | $5,04 \cdot 10^{-5}$ | $3,51 \cdot 10^{-5}$ | 2,90 | 0,26 |
| $t = 80$ °С, $\varphi = 15$ %, $v = 0,37$ м/с | 0,31 | $8,49 \cdot 10^{-5}$ | $4,38 \cdot 10^{-5}$ | 3,05 | 0,32 |

Из представленных в табл. 3 данных следует, что наиболее благоприятные относительно продолжительности процесса режимы сушки сырца создаются при повышенной температуре и пониженной влажности сушильного агента, которые позволяют в несколько раз повысить скорость сушки в пределах значений критерия Кирпичева, не превышающих критического уровня.

Кривые сушки сырца, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что использование в качестве посредников материалов, обладающих большим объемом макропор (например, пеношамотного легковеса), будет обеспечивать относительно высокие скорости контактно-диффузионной сушки и, наоборот, использование материалов с высокой микропористостью будет замедлять этот процесс.

Пеношамотный легковес способствует интенсивной сушке в результате того, что он с легкостью отдает поглощенную из сырца влагу в окружающую среду, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения коэффициентов поверхностной влагоотдачи. Значения коэффициентов диффу-

зии влаги в пеношамотном легковесе при рассмотренных режимах были всегда более высокими, чем аналогичные показатели в глиняном сырце. Все эти данные убедительно доказывают, что данный посредник способствует высушиванию сырца в жестком режиме.

Однако при параметрах теплоносителя, более «жестких», чем $t = 80$ °С, $\varphi = 15$ % и $v = 0,37$ м/с, использование пеношамотного легковеса может оказаться нежелательным, о чем свидетельствуют недопустимо высокие значения критерия Кирпичева (табл. 3), что чревато риском трещинообразования.

Цементный камень (в отличие от пеношамота) трудно подвергается сушке, о чем наглядно свидетельствуют полученные значения коэффициентов поверхностного испарения влаги, представленные в табл. 3. Поэтому посредник из этого материала требует более жесткого для себя режима высушивания. Для него допустимы параметры сушильного агента: $t = 80$ °С, $\varphi = 15$ %, $v = 0,37$ м/с. При таких параметрах возможно высушить глиняный сырец до критической влажности за 80 часов. Вместе с тем, судя по значениям критерия Кирпичева, приведенных в

табл. 3, возможности «ужесточения» режима контактно-диффузионной сушки при применении этого посредника вовсе далеко не исчерпаны.

В целом же можно утверждать, что контактно-диффузионный способ сушки позволяет сократить продолжительность процесса по сравнению с конвективным способом на $10 \div 40$ часов.

Полученные экспериментальные зависимости, а также значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги позволили представить следующую математическую модель управления процессом контактно-диффузионной сушки глиняного сырца:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_{сыр} = \frac{k_1 \cdot D_{сыр} \cdot \rho_{сыр}}{h_{сыр}} (U_{сыр} - U_{сырг}), \\ \frac{U_{сырг}}{C_{тсыр}} = \frac{U_{носг}}{C_{тнос}}, \\ M_{нос} = \frac{k_2 \cdot D_{нос} \cdot \rho_{нос}}{h_{нос}} (U_{носг} - U_{нос}), \\ M^I_{нос} = \beta_{нос} (U_{нос} - U_{ср}). \end{array} \right.$$

где $M_{сыр}$, $M_{нос}$, $M^I_{нос}$ - удельное количество влаги, диффундирующее в сырце, посреднике и из посредника в окружающую среду, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $D_{сыр}$, $D_{нос}$ - коэффициенты диффузии влаги в сырце и посреднике, $\text{м}^2/\text{ч}$; $\rho_{сыр}$, $\rho_{нос}$ - средние плотности сырца и посредника, $\text{кг}/\text{м}^3$; $h_{сыр}$, $h_{нос}$ - толщины сырца и посредника, м; $C_{тсыр}$, $C_{тнос}$ - удельные изотермические влагоемкости материалов, $\text{кг}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{М})$; $(U_{сыр} - U_{сырг})$ - разность влагосодержаний поверхностей сырца, $\text{кг}/\text{кг}$; $(U_{носг} - U_{нос})$ - разность влагосодержаний поверхностей посредника, $\text{кг}/\text{кг}$; $(U_{нос} - U_{ср})$ - разность влагосодержаний между поверхностью посредника и окружающей средой, $\text{кг}/\text{кг}$; k_1 , k_2 - коэффициенты пропорциональные толщине сырца и посредника.

Первое и третье уравнения системы (4) характеризуют влагоперенос в объеме сырца и материала-посредника, второе уравнение описывает закон распределения влагосодержания на границе между сырцом и посредником; четвертое уравнение учитывает скорость испарения влаги с поверхности посредника.

Предложенная модель позволяет рассчитывать оптимальные параметры режима сушки для керамического сырца с любыми влажностными характеристиками и сушильными свойствами.

Список литературы

1. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М. и др. Исследование влияния характеристик посредника и параметров внешней среды на кинетику контактно-диффузионной сушки керамических изделий // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - № 8. - С. 36-40.
2. Усачев А.М., Шмитько Е.И., Суслов А.А. Повышение эффективности сушильных процессов путем применения контактно-диффузионного способа сушки // Юбилейная Международная молодежная конференция. Туполевские чтения. - Казань; КГТУ им. А.Н. Туполева. - 2005. - Т.1. - С. 126-127.
3. Патент № 2274621 РФ, МПК С04В 33/00. Способ сушки отформованного кирпичасырца / Е.И. Шмитько, А.А. Суслов, А.М. Усачев, Р.А. Важинский; № 2004116165/03; заявл. 7.06.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11 - 4 с.: ил.
4. Юшкевич М.О., Роговой М.И. Технология керамики: учеб. - М.: 1969. - 352 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

**О.Л. Фиговский, Л.Г. Барсукова, В.Т. Перцев, С.М. Усачев,
А.В. Скрипченков, О.В. Байдичева, О.Б. Рудаков**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

В статье рассматриваются синтез, химические превращения тетрафурфурилоксисилана и продуктов его гидролиза, а также возможности применения тетрафурфурилоксисилана в качестве наноструктурирующей добавки в строительных композициях.

In article possible mechanisms of influence of tetrafurfuriloxysilane used as nanostructure-forming additive in building composites is discussed, also synthesis of additive is described

Широкое применение кремнийорганических соединений объясняется их специфическими свойствами: термо- и водостойкостью, гидрофобностью, высокими диэлектрическими показателями, способностью практически не изменять вязкость в широком интервале температур и другими свойствами. На основе этих соединений изготавливают смолы различного назначения, лаки, пластмассы, особые виды каучука, электроизоляционные материалы. Широко кремнийорганические соединения применяются в строительных технологиях. На их основе изготавливают керамику, огнеупоры, клеивающие, пропитывающие, герметизирующие, цементирующие и другие строительные материалы.

Различают несколько методов обработки строительных материалов и изделий кремнийорганическими соединениями:

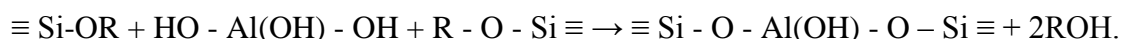
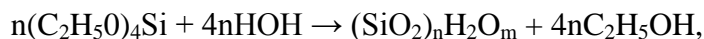
а) поверхностная обработка парами летучих кремнийорганических соединений (создание поверхностных водоотталкивающих пленок); б) покрытие поверхности жидкими кремнийорганическими соединениями или лаками, изготовленными на их основе; в) пропитка пористых материалов и изделий жидкими кремнийорганическими соединениями; г) введение кремнийорганических соединений в исходные сырьевые компоненты строительных материалов;

д) комбинированные методы обработки.

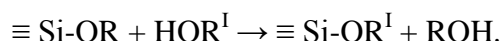
В производстве новых видов строительных материалов в качестве кремнийорганических соединений применяются эфиры ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, в которой атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Такие соединения как алкокси-, арилалкоксисиланы способны гидролизоваться под действием воды, кислот, щелочей.

Продукты гидролитического расщепления алкоксисиланов подвержены последующей конденсации с образованием полимерных кремнийорганических соединений, характеризующихся наличием силоксановых связей. Полученные при этом высокомолекулярные кремнийорганические соединения по своим свойствам приближаются к сильно дегидратированным поликремниевым кислотам. Характер этих соединений зависит от степени гидролитического расщепления и конденсации исходных алкоксисиланов, а также от строения начальных продуктов реакции.

Известно, что алкоксисиланы и их производные легко вступают в реакции с различными неорганическими и органическими соединениями, содержащими в своем составе активные функциональные группы, например:



Взаимодействие алкоксисиланов с эфирами и спиртами сопровождается переэтерификацией:



Образующиеся силоксановые связи $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ отличаются большой прочностью и с трудом поддаются разрушению. Молекулы силоксанов напоминают в известной степени молекулы природных силикатов, в которых атомы водорода и металлов замещены на углеводородные радикалы.

Эфиры ортокремниевой кислоты используют также для получения различных высокомолекулярных соединений, синтезируемых путем совместной конденсации алкоксисиланов или полиалкоксисиланов с начальными продуктами конденсации (олигомерами) альдегидов, кетонов, фенолов и аминов. Эти олигомеры применяют в качестве добавок к связующему при получении цементных бетонов, керамических и других строительных материалов, а также в качестве пропиточных составов.

Пропитка строительных материалов жидкими кремнийорганическими соединениями основана на диффузии жидкости по капиллярам и порам в объем исходного материала, где пропиточные вещества гидролизуются, а затем поликонденсируются. Конденсация приводит к образованию геля с высоким содержанием кремнезема, который плотно заполняет микропоры и капилляры пропитываемого материала и придает последнему повышенную водонепроницаемость, термостойкость, высокую механическую прочность.

Но не только в этом проявляется действие кремнийорганических соединений. Гель с высоким содержанием кремнезема обладает большой активностью и попадая в поры материала, участвует в сложных физико-химических процессах структурообразования. Кроме этого, кремнийорганиче-

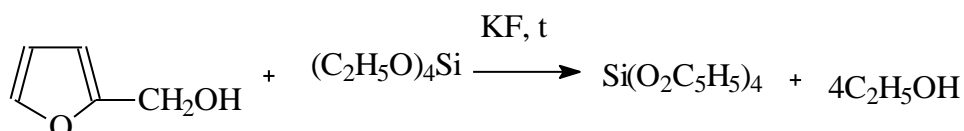
ские соединения способствуют модифицированию структуры продуктов гидратации.

Кремнийорганические вещества являются перспективными в связи с возможностью их применения в нанотехнологиях для получения наноматериалов. С позиций нанотехнологического подхода формирование структуры строительного композита может быть реализовано по двум направлениям: «снизу вверх» методом синтеза матричного материала композита, который применяется, например, в золь-гель технологии при выращивании кристаллов силикатов, и «сверху вниз» – когда частицы твердой фазы наполнителя или модификатора измельчаются до наноразмерного масштаба [1 - 4].

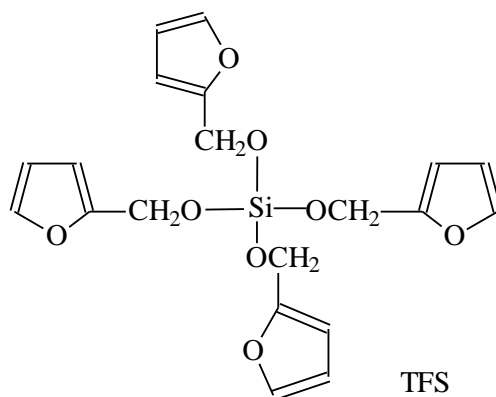
Цель данной работы состояла в повышении показателей физико-механических характеристик цементного камня путем формирования его структуры в присутствии нанодобавки на основе эфиров ортокремниевой кислоты.

Наноструктурирующая добавка разрабатывалась на основе концепции создания новой «нанофазы». Известно, что наиболее эффективными при реализации выбранной технологии являются добавки органических щелочерастворимых силикатов. Следует выделить добавку тетрафурфурилоксисилан (tetrafurfuriloxysilane - TFS), которая может в щелочных средах цементных систем в процессе их гидратации формировать активные частицы нанокремнезема SiO_2 . Одновременно с образованием наночастиц SiO_2 образуется фурфуриловый спирт, способный на реакции поликонденсации и, возможно, полимеризации с образованием нанопленки олигомеров на поверхности цементных зерен [5-8].

Синтез наноструктурирующей добавки тетрафурфурилоксисилан (TFS) проводили методом переэтерификации тетраэтоксисилана фурфуриловым спиртом по следующей реакции:



Ниже приведена структурная формула тетрафурфурилоксисилана:



Синтез TFS проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. В реакционную колбу вносили 1/10 часть фурфурилового спирта и добавляли катализатор (безводный фтористый калий). При интенсивном перемешивании в реакционную колбу вносили остальную часть фурфурилового спирта и тетраэтоксисилана. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре и затем нагревали до 90 °С в течении 45 мин на водяной бане. Затем в системе с помощью вакуумного насоса медленно (избегая вспенивания) со-

здавали вакуум (около 650 мм рт. ст.) и производили медленную отгонку образовавшегося этилового спирта при температуре 50± 53 °С.

Когда выделение спирта практически прекращалось, вакуум увеличивали и завершали отгонку спирта. После завершения процесса реакционную смесь отстаивали несколько мин, а затем в горячем виде сливали в темную, герметически закрывающуюся склянку, и хранили при пониженных температурах (от 2 до 5 °С).

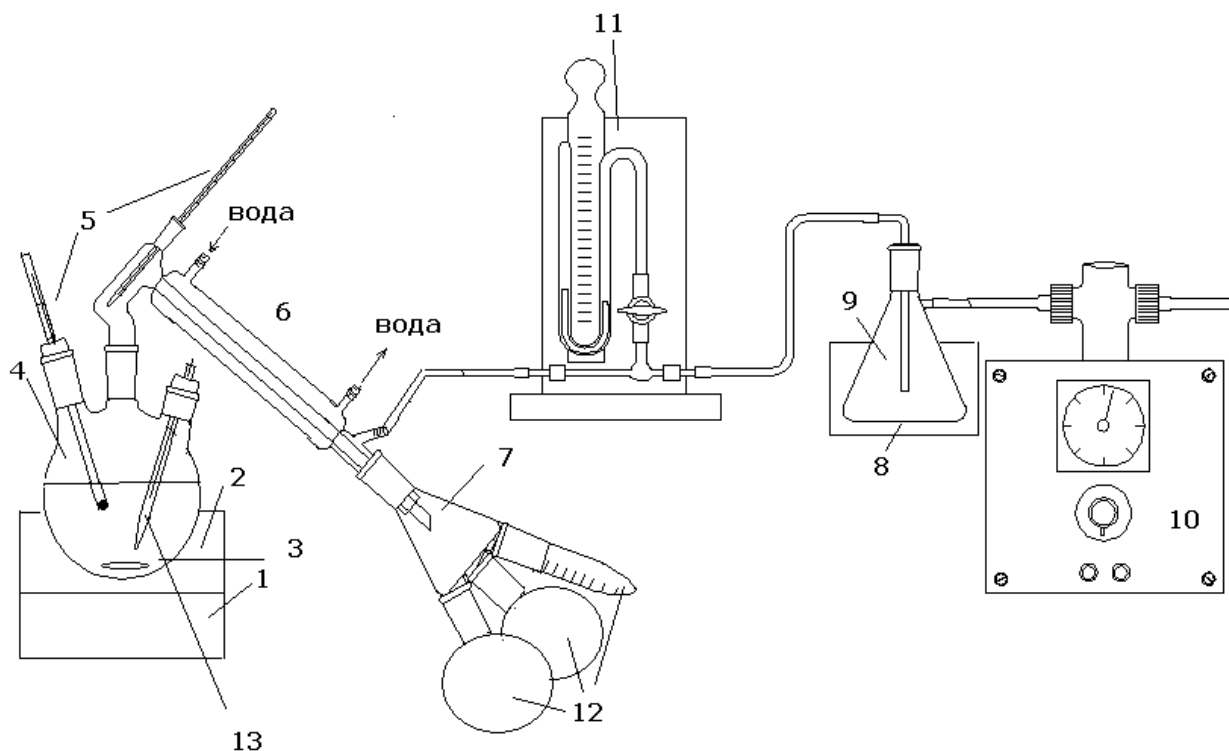


Рис. 1. Схема установки для синтеза тетрафурфурилоксисилана (TFS): 1 - нагревательная плита с магнитной мешалкой; 2 - водяная баня; 3 - магнитная мешалка; 4 - реакционная круглодонная колба; 5 - термометр; 6 - прямой холодильник Либиха; 7 - переходная наклонная муфта; 8 - охладитель с сухим льдом; 9 - охлаждаемая бутылка; 10 - вакуумный насос; 11 - вакуумметр; 12 - круглодонная колба для забора этилового спирта; 13 - капилляр

Характеристичные полосы поглощения функциональных групп продуктов

| Функциональная группа | Характеристичные полосы поглощения |
|---|--|
| Первичная спиртовая группа $-\text{CH}_2-\text{OH}$ | Широкая интенсивная полоса при 3400 см^{-1} для валентных колебаний O-H, деформационные колебания O-H при $1300-1250 \text{ см}^{-1}$, две интенсивных полосы колебаний C-O при 1130 и 1070 см^{-1} |
| Простая эфирная связь фуранового цикла $=\text{HC}-\text{O}-\text{CH}=\text{}$ | Широкая полоса при 1370 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1100 см^{-1} |
| Сопряженная двойная связь фуранового цикла – $\text{CH}=\text{CH}-$ | Интенсивная полоса ароматической системы при 700 см^{-1} , 2 полосы средней интенсивности при 1400 см^{-1} и 3020 см^{-1} |
| Кремнийорганическая группа $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ | Интенсивная полоса при 970 см^{-1} |

Выход продукта TFS составлял 92 % в расчете на тетраэтоксисилан, так как фурфуриловый спирт брался в некотором избытке, что наряду с отгонкой выделяющегося этанола способствовало смещению равновесие в сторону образования TFS.

Конец реакции переэтерификации и качество TFS контролировали методом инфракрасной спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры фурфурилового спирта, тетраэтилорксисилана и TFS.

Для получения ИК-спектров в качестве подложки использовали пластины из монокристаллического кремния. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-02 в диапа-

зоне $500-3500 \text{ см}^{-1}$. Полученные ИК-спектры анализировали с помощью программы редактирования спектров Grams/32 R Version 4.02 Spectral Notebase. В табл. 2 даны основные характеристические полосы поглощения исходных и конечного продуктов.

Химические свойства TFS заключаются в том, что он склонен со временем при нагревании темнеть и осмоляться, а также образовывать ортокремниевую кислоту, фурфуриловый спирт, монофурфурилоксисилантриол, дифурфурилоксисиландиол и другие соединения в результате гидролиза и поликонденсации продуктов гидролиза.

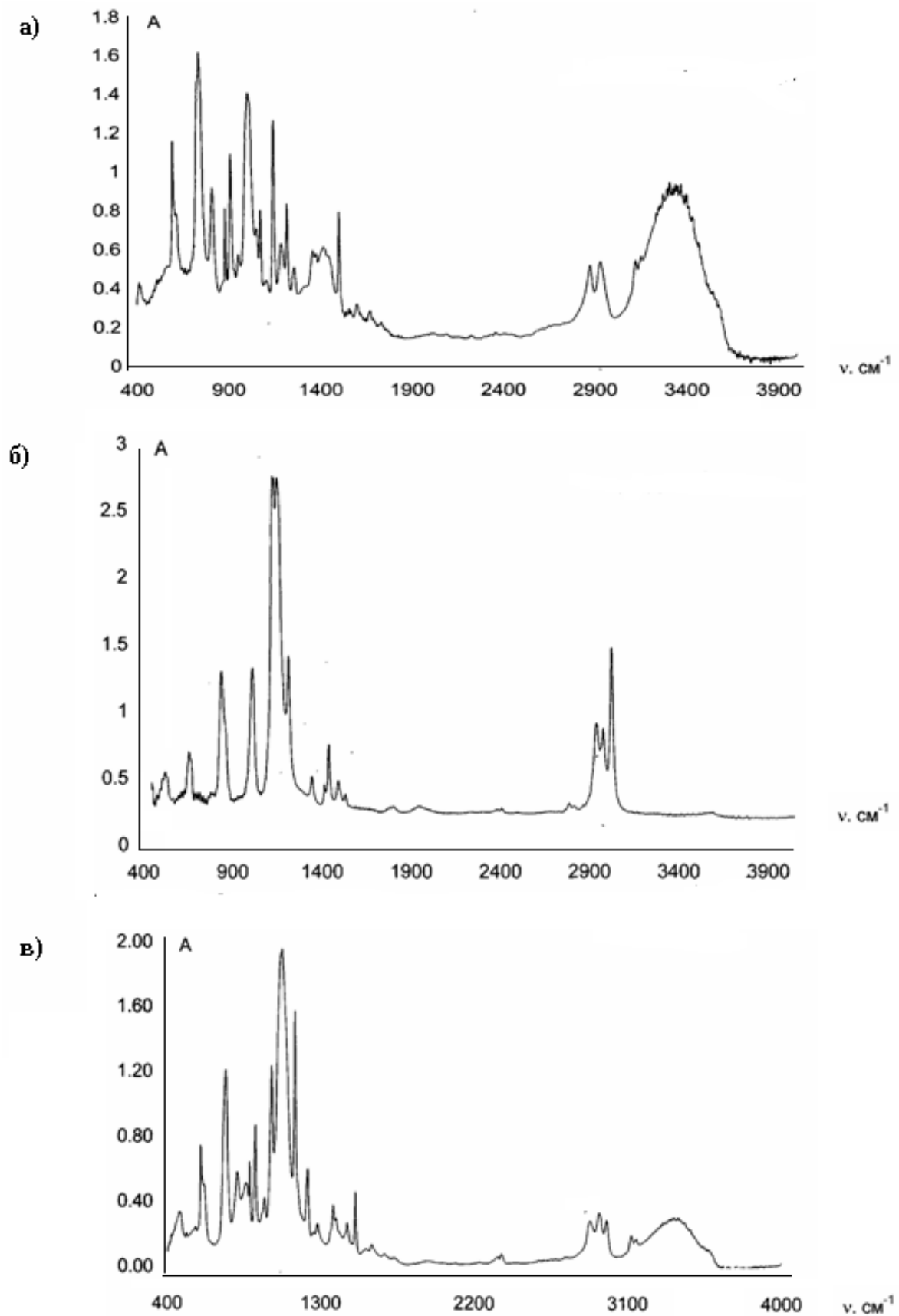


Рис. 2. Инфракрасные спектры:
а) фурфуролового спирта; б) тетраэтилоксисилана; в) тетрафурфурилоксисилана TFS

одинаковом водоцементном отношении $В/Ц=0,27$. Количество вводимой добавки варьировалось от 0,1 до 10 % от массы цемента. После твердения в нормальных условиях ($t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 100 \%$) определялась прочность образцов в возрасте 1, 7 и 28 суток. Результаты испытаний, представленные на рис. 4, показали следующее. Введение добавки TFS изменяет как дина-

мику роста прочности, так и контрольные 28-суточные показатели прочности. Оптимальная дозировка TFS составила 0,5 % от массы цемента. В 7-ми суточном возрасте указанная добавка обеспечивает повышение прочности цементного камня по сравнению с эталонным на 35 - 40 %, в 28-ми суточном возрасте применение добавки дает прирост прочности в 1,2 раза.

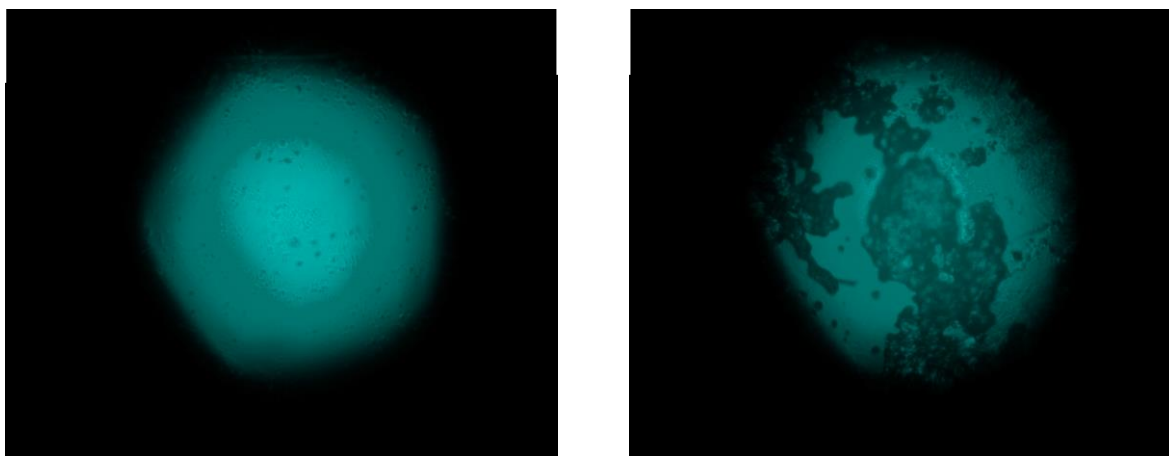


Рис. 3. Изменение структуры тетрафурфурилоксисилана (TFS) при обработке в щелочной среде:
а) до обработки; б) после обработки через 15 мин (x150)

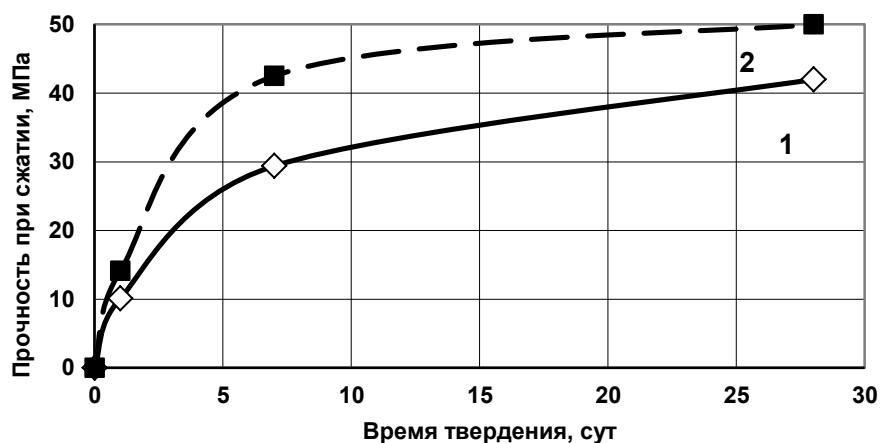


Рис. 4. Изменение прочности цементного камня во времени:
1 - без добавки; 2 - с добавкой TFS в количестве 0,5 % от массы цемента

В результате исследования установлено, что цементный камень, модифицированный добавкой, обладает повышенной плотностью по сравнению с эталоном. По-

вышение плотности обусловлено как уменьшением объема пор в целом, так и смещением пористости в область более мелких пор. Формирование плотных струк-

тур цементного камня, на наш взгляд, связано с активным взаимодействием наночастиц SiO₂ с продуктами гидратации цемента, а также образованием в поровом пространстве цементного камня нанопленки, возникающей в результате поликонденсации фурфуроливого спирта, являющихся продуктами гидролиза TFS в щелочной среде.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о перспективности применения добавки тетрафурфурилокси-силана в

цементных системах. Вместе с тем, необходимо проводить дальнейшие исследования и изучить механизмы катализа, гидролиза, поликонденсации продуктов гидролиза TFS; оценить влияние предлагаемой добавки на строительные композиты с различными вяжущими; экспериментально определить оптимальные дозировки добавки и разработать способы введения; совершенствовать технологию изготовления строительных материалов с повышенными физико-механическими показателями.

Список литературы

1. Комохов П.Г. Нанотехнология, структура и свойства бетона // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. - Сб. трудов междунар. конф. - Ростов-на-Дону, 2004. - С. 263 - 269.
2. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // Строительные материалы. - Наука. - 2006. - № 8 - С. 14 - 15.
3. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. - Пер. с японск. Под ред. Л.Н. Патрикеева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. - 134 с.
4. Уайтсайд Дж., Эйглер Д., Андерс Р. и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. - Пер. с англ. Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. - М.: Мир, 2002. - 292 с.
5. Фиговский О.Л. Монолитные покрытия полов на основе реакционно-способных олигомеров: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук в форме науч. доклада: 05.23.05. - М., 1990. - 53 с.
6. Usathev S.M., Perzev V.T., Baidicheva O.V., Rudakov O.B. The modification of concretes to nano-sized carbonic agent. Book of Abstracts Intern. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology" Sept.28-Oct.2, 2008, Tuapse.- 2008, KubGU.- P.135.
7. Figovsky O.L., Borisov Yu. M., Rudakov O.B. Concretes with nanostructured binder. Book of Abstracts Intern. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology" Sept.28-Oct.2, 2008, Tuapse. - 2008, KubGU. - P.113.
8. Усачев С.М., Рудаков О.Б., Перцев В.Т., Барсукова Л.Г. Синтез наноразмерных частиц кремнезема и олигомерных пленок на основе тетрафурфурилоксисилана. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. - VIII Междунар. конф. 14-19 сент. 2008. - Кисловодск - Ставрополь: СевКазГТУ, 2008. - С. 94-96.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

*Polymate Ltd. – International Nanotechnology
Center Migdal HaEmek, Israel*

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе рассмотрены результаты исследований по созданию клеевых латексных композиций (КЛК) и использованию последних в качестве модификаторов карбаминоформальдегидных смол (КФС). Изучено влияние КЛК на токсикологические и физико-химические свойства связующих и прессованных материалов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства. Показан характер зависимости свойств плитных изделий от рецептуры связующего и установлены наиболее эффективные условия для изготовления низкотоксичной продукции.

This article includes results of researches on creation glutinous latex compositions (FLC) and use of the last as modifiers carbamideformaldehyde resins (CFR) are considered. Influence FLC on toxicological and physical - chemical properties binders and the pressed materials on the basis of waste woodworking the industries and an agriculture is studied. Character of dependence of properties the pressed materials from a composition of binder is shown and the most effective conditions for manufacturing nontoxic production are established.

Широкое применение в производстве древесно-полимерных композиций, а именно при изготовлении ДСтП, ДВП, фанеры и др., получили связующие на основе термоактивных полимеров, в частности феноло-, карбамино-, меламиноформальдегидных смол [1]. При этом наибольший спрос имеют карбаминоформальдегидные смолы, которые отличаются низкой стоимостью и сравнительно высокими физико-механическими показателями. Однако в связи с возросшими требованиями к экологической чистоте материалов большинство выпускаемых в настоящее время КФС не отвечает мировым стандартам в основном за счет присутствия свободного формальдегида, который отличается высокой токсичностью [2]. Существует ряд исследований и технических решений, направленных на улучшение свойств КФС [3]. К приоритетным можно отнести изменение мольного соотношения между карбамидом и формальдегидом при синтезе смолы и выпуск так называемых низкомолекулярных смол с низким содержанием свободного формальдегида, а также модификацию готовых смол веществами органического и неорганического происхождения, способных уменьшить содержание остаточного формальдегида. В обоих направлениях достигнуты

определенные успехи, но актуальности данная проблема не потеряла. Последнее определяется как наличием недостатков у предлагаемых решений, так и необходимостью совершенствования любого процесса. К недостаткам первого направления можно отнести производство низкотоксичных смол с потерей ими реакционной способности из-за уменьшения содержания формальдегида и, как следствие, снижение клеящей способности смол.

Во втором случае, при модификации смол, нередко наблюдаются трудности технологического характера: плохое совмещение, увеличение вязкости, низкая жизнеспособность смол и др. При этом второе направление, на наш взгляд, представляется перспективным с точки зрения возможности комплексного улучшения свойств КФС в зависимости от марки и цели их использования.

В настоящей работе исследована модификация карбаминоформальдегидных смол типа КФЖ латексными композициями на основе бутадиенстирольных латексов. Последние нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства в качестве основы для изготовления клеев, мастик, резинотехнических изделий и др. Исследования проводились с использованием бутадиенстирольных латексов типа СКС 65-ГПН, БСК-70/2. В отличие от СКС-65ГПН, латекс БСК-70/2 содержит 2 % зве-

ньев метакриловой кислоты и относится к карбоксилатным бутадиенстирольным латексам. Они несколько дороже бутадиенстирольных, но значительно дешевле, чем латексы функциональных полимеров (поливинилацетатные и акрилатные). Кроме того, доступность мономеров делает карбоксилатные латексы весьма перспективным сырьем для изготовления клеевых композиций [4]. Карбоксилирование полимера улучшает стабильность латексов, позволяет снизить содержание эмульгатора, а следовательно, повысить водостойкость клеевого шва. Изменяя порядок введения в полимеризуемую смесь мономеров, можно влиять на структуру глобул от модели “ядро-оболочка” до модели “салями”, в которой в матричном полимере распределены зерна привитого. Использование латексов и, в частности карбоксилатных, в сочетании с КФС обусловлено их высокой эластичностью и устойчивостью к динамическим нагрузкам, способностью повысить низкую водостойкость и присущую КФС хрупкость, которая возрастает в процессе старения поверхностного слоя клея [5]. Карбоксилатные латексы способны также к взаимодействию карбоксильных групп с амидными и метилольными группами с образованием соли амида или эфира. Таким образом, латекс выполняет роль дополнительного сшивающего агента для смолы, образуя с ним трехмерную “сшитую” полимерную матрицу.

Высокие эксплуатационные показатели характерны для клеевых латексных композиций (КЛК) при следующем соотношении компонентов, мас. ч. (по сухому остатку):

Латекс.....100

Вещество, повышающее клейкость и вязкость композиции - фосфопротеидный

комплекс (ФПК).....1-2
 Загуститель - бутадиенстирольный метакрилатный латекс (БСМК).....0,2-0,8
 Эмульгатор (ОП-7) - 10 %-й раствор3
 Буферный раствор тринатрийфосфата (ТНФ) - 20 %-й раствор 1
 Наполнитель - аэросил.....1-2

ФПК представляет собой сухую смесь технического казеина, соды, фторида натрия и других добавок. КЛК готовили путем последовательного введения в латекс эмульгатора, ТНФ, ФПК и аэросила. После тщательного перемешивания КЛК приобрела вид однородной сметанообразной массы.

Содержание последних трех компонентов обусловлено априорными данными по стабилизации подобных композиций. Интервалы, представленные для ФПК и БСМК, установлены исходя из требуемых клеящих и технологических характеристик КЛК. Исходя из графической зависимости, представленной на рис. 1 и 2, следует, что загущающий эффект от введения БСМК наблюдается в начальный период с последующей стабилизацией. Причем отмечено значительное повышение вязкости уже при введении 0,2 % БСМК. С увеличением содержания БСМК в системе происходит рост вязкости и времени желатинизации. Для последнего отмечен минимум, который наблюдается для всех концентраций БСМК в период 1-2 часов после приготовления композиции. Введение БСМК до 0,8 % обеспечивает сокращение срока стабилизации при достаточно высоком уровне реакционной способности (снижение времени желатинизации - рис. 2). Интервал содержания для ФПК основан на данных, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики КЛК в зависимости от содержания ФПК

| ФПК, % мас | Предел прочности при отрыве, МПа | Предел прочности при сдвиге, МПа | Водостойкость клеевого шва, % | Время желатинизации, мин |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 0,5 | 2,21 | 3,17 | 35,5 | 64,2 |
| 1,5 | 2,73 | 4,21 | 55,8 | 63,1 |
| 2,0 | 2,93 | 5,06 | 55,7 | 69,2 |
| 3,0 | 2,37 | 3,78 | 31,8 | 71,1 |

Анализ табличных данных показывает, что при увеличении концентрации ФПК до 2,0 % и выше приводит к снижению прочностных характеристик и водостойкости клеевого шва. Кроме того, отмечен рост времени желатинизации, то есть рост стабильности композиции, которая может привести к нежелательному увеличению времени отверждения смолы.

Уровень физико-механических показателей для КЛК на основе латексов СКС-65ГПН и БСК-70/2, представленный в

табл. 2, имеет существенное различие в пользу латекса БСК-70/2. Вероятно, это связано в первую очередь с различием в составе сополимеров, который для латекса БСК-70/2 отличается более высоким содержанием звеньев стирола, а также присутствием звеньев метакриловой кислоты. Если стирол определяет более высокую когезию, то карбоксильные группы метакриловой кислоты ответственны за повышение адгезионной характеристики клеевой композиции.

σ - БСМК 0,2 %; ● - БСМК 0,4 %; ◆ - БСМК 0,8 %

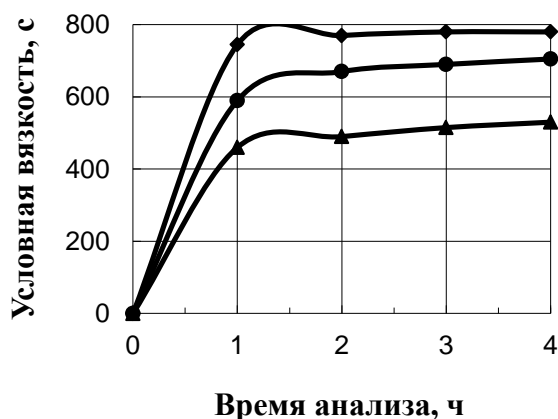


Рис. 1. Изменение вязкости КЛК от содержания БСМК во времени

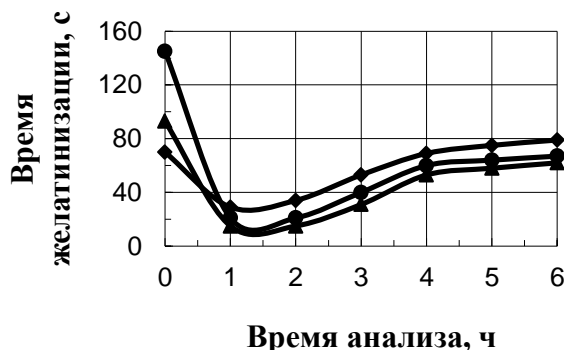


Рис. 2. Зависимость времени отверждения КЛК от содержания БСМК во времени
◆ - БСМК 0,2 %; ● - БСМК 0,4 %; σ - БСМК 0,8 %

Таким образом, на основании полученных данных (табл. 2) для модификации

КФС была выбрана композиция на основе латекса БСК-70/2.

Сравнительные характеристики КЛК на различных латексах

Таблица 2

| Вид латекса | Предел прочности при отрыве, МПа | Предел прочности при сдвиге, МПа | Водостойкость клеевого шва, % | Время желатинизации, мин |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| СКС-65 ГПН | 1,54 | 2,98 | 36,2 | 53,1 |
| БСК-70/2 | 2,73 | 4,21 | 31,2 | 63,1 |

Полученную КЛК вводили в связующее в количествах 10, 20, 30, 40 % мас. При приготовлении связующего к КЛК постепенно при перемешивании добавляли соответствующее количество смолы до получения однородной массы. Такая последовательность введения компонентов позволяет избежать коагуляции латексов, которые устойчивы в щелочной среде.

Существенную роль при изготовлении ДКМ играет средняя толщина клеевого слоя. Размеры капилляров древесины (от 20÷40 до 100÷200 нм в зависимости от породы древесины), межфибриллярных пор (7÷10 нм) и молекул олигомеров (7÷40 нм) имеют сопоставимые величины. Для частиц латексов наблюдаются более крупные размеры. В связи с отмеченными обстоятель-

ствами введение латексов в связующие на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС) будет обеспечивать следующее:

- снижение поверхностного натяжения, краевого угла смачивания и вязкости будет способствовать лучшей смачиваемости и более равномерному нанесению связующего по наружной поверхности древесного наполнителя;

- с другой стороны, частицы латекса обладают размерами большими или сопоставимыми с размерами капилляров. Поэтому они способны закупорить капиллярную систему и тем самым замедлить впитывание связующего в капиллярно-пористую структуру древесных частиц и увеличить среднюю толщину клеевого слоя.

Введение небольших количеств латексных композиций, размеры частиц которых достигают в случае синтетических латексов 300÷400 нм, должно обеспечивать на стадии адсорбции снижение величины последних. Глобулы латекса, играя роль активного наполнителя, оседают на поверхности подложки, обеспечивают закупорку пористой структуры адсорбата и тем самым увеличивают число точек контакта. Выполняя своеобразную роль “шлюзового затвора” латексные частицы способствуют увеличению толщины клеевого слоя и снижают риск образования “голодного” клеевого шва.

Величина удельной адсорбции или количество поглощенного древесным образцом полимерного вещества имеет максимальное значение (0,17 г/г) для чистой смолы. Для стабилизированной смолы с ростом содержания латекса наблюдается последовательное снижение величины удельной адсорбции 0,09; 0,058; 0,042 г/г при содержании латекса соответственно 0,05; 0,1; 15,0 % мас. В случае чистого латекса отмечен минимальный уровень удельной адсорбции – $1,5 \cdot 10^{-2}$ г/г.

Основные показатели качества модифицированного связующего приведены в табл. 3, из которых следует, что повышение содержания КЛК в связующем приводит к снижению свободного формальдегида в последнем: при увеличении первого показателя

в 4 раза (с 10 до 40 %) второй уменьшается более чем в два раза (с 1,1 до 0,5 %). Продолжительность желатинизации изменяется при этом не столь сильно, причем при повышении содержания КЛК с 0 (чистая КФС) до 10 % показатель снижается с 92 до 75 с, а при увеличении первого показателя с 10 до 20 % второй выходит на уровень, характерный для чистой КФС. При повышении содержания КЛК в диапазоне 20÷40 % продолжительность желатинизации возрастает, что, по-видимому, обусловлено уменьшением скорости протекания реакции поликонденсации при разбавлении КФС более инертной КЛК. Отметим также, что при увеличении содержания КЛК в связующем резко падает вязкость (показатель реологических свойств связующего). А массовая доля сухого остатка снижается при этом незначительно.

Для изготовления образцов плит использовали станочную стружку. Породный состав стружечной массы: береза - 29 %, осина - 71 %. Фракционный состав стружки, определенный по стандартной методике, характеризуется следующим распределением :

| | | | | | | |
|--------------------------|-------|----------|--------|------|------|------|
| Номер фракции | -/10 | 10/7 | 7/5 | 5/3 | 3/2 | 2/1 |
| | 1/0,5 | 0,5/0,25 | 0,25/0 | | | |
| Массовая доля фракции, % | 0,7 | 2,9 | 6,8 | 16,4 | 36,6 | 26,5 |
| | | | | 4,4 | 2,7 | 3,0 |

Стружку сушили в конвективной сушильной камере при температуре 105 °С до влажности 2,5÷3 %. Влажность контролировали электровлагомером ЭВМ-1 с последующей проверкой весовым методом.

Композиционное связующее готовили непосредственно перед изготовлением плит. В качестве отвердителя использовали 20 % раствор хлорида аммония, количество которого зависело от реакционной способности смолы и составляло 0,5÷1 % от сухого остатка. Растворы связующих вводили в стружку в количестве 12 % от ее массы в сухом состоянии в барабане-смесителе при помощи форсунок воздушного распыления и смешивали в течение 2÷2,5 мин. Влажность осмоленной стружки составляла 14÷16 %.

Таблица 3

| Показатели | Величины показателей | | | | |
|--|-----------------------------------|-----|------|------|-----------|
| | при содержании КЛК в связующем, % | | | | КФС/КЛК |
| | 10 | 20 | 30 | 40 | |
| Содержание сухого остатка, % | 67 | 64 | 62 | 60 | 69/58 |
| Концентрация водородных ионов, рН | 8,0 | 8,0 | 8,5 | 8,5 | 7,5/10 |
| Предельная смешиваемость с водой, об. | 8 | 30 | 32 | 33 | 10/- |
| Условная вязкость по ВЗ-4, с | 95 | 74 | 63 | 51 | 125/56 |
| Продолжительность желатинизации, с | 75 | 97 | 108 | 125 | 92/70-140 |
| Содержание свободного формальдегида, % | 1,1 | 0,7 | 0,60 | 0,50 | 1,30/- |
| Содержание метилольных групп, % | 6,2 | 9,1 | 8,1 | 7,4 | 13,2/- |

Сформированный стружечный ковер после холодной подпрессовки прессовали в прессе Д2430Б с размерами плит 600 x 600 мм. Параметры режима прессования были следующими: температура плит пресса 150-160 °С, продолжительность посадки на его дистанционные планки - 60 с; продолжительность прессования зависела от степени давления: при 2,9 МПа - 100 с; при 2,9-1,7 МПа, 1,7-0,9 МПа, 0,9-0,5 МПа - по 10 с; 0,5-0,2 МПа - 130 с; при 0,2-0 МПа - 25 с.

Готовые плиты имели толщину 12 ± 0,5 мм. Их охлаждали в вертикальном положении без обдува при комнатной температуре. Физико-механические испытания плит проводили через 7 сут. после изготовления. Содержание свободного формальдегида в плитах определяли в соответствии с методиками “Перфоратор” и WKI (табл. 4).

Повышенные физико-механические показатели имеют плиты на основе связующего, содержащего КЛК от 10 до 20 %. Количество свободного формальдегида в них снижается с 32 до 8,5 мг/100 г плиты (более чем в три раза). При этом наилучшие показатели наблюдали у плит, содержащих в связующем 20 % КЛК. При дальнейшем увеличении содержания КЛК снижаются прочность и водостойкость плит, а массовая доля свободного формальдегида в них постепенно возрастает.

Установленные зависимости физико-механических свойств плит от содержания КЛК в связующем отражают общий характер повышения прочностных показателей вулканизатов, наблюдающийся при пласти-

фикации резиновых смесей низкомолекулярными полимерами. Аналогичные тенденции проявляются при введении в состав терморезактивной композиции небольших количеств термопластичных полимеров. При этом происходит упрочнение композиции в результате увеличения сегментальной подвижности макромолекул и их ориентации под нагрузкой.

Снижение содержания свободного формальдегида можно объяснить также его способностью образовывать устойчивые связи с адсорбционно-гидратной оболочкой мицеллярных частиц латекса. Концентрируя таким образом формальдегид, и, являясь термодинамически неустойчивыми, частицы латекса выступают в качестве центров поликонденсационных процессов, где начинает возникать твердая полимерная фаза. Последним соображением можно объяснить снижение времени желатинизации, т.е. повышение реакционной способности КФЖ в случае низких концентраций латекса (табл. 2).

С другой стороны, сетчатая структура полимера приобретает более равномерный характер, определяемый средней молекулярной массой M_c , между узлами “сшивки” и частотой химических связей - “узлов” сетки полимера. Известно, что увеличение числа поперечных связей и, соответственно, уменьшение средней величины M_c до определенного момента сопровождается ростом прочностных показателей. После чего происходит потеря гибкости цепей и увеличение структурных дефектов сетки.

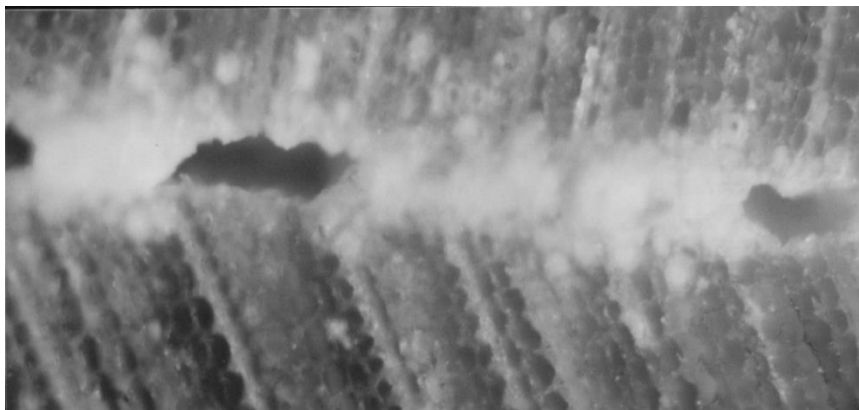


Рис. 3. Клеевой шов чистой КФС (80×)

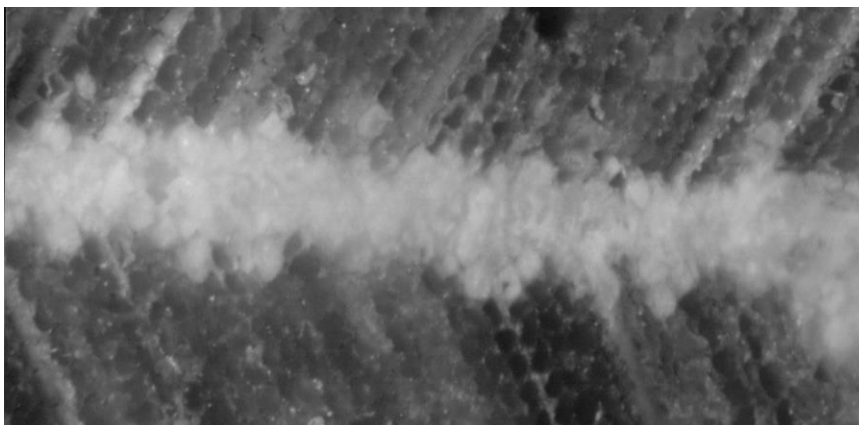


Рис. 4. Клеевой шов на основе КФС, содержащей 4,0 % КЛК (80×)

Анализ микроснимков (рис. 3 и 4) экспериментально подтвердил предположение о возможном механизме модифицирующего влияния КЛК на процесс образования клеевого шва. В отличие от чистой КФС (рис. 3), клеевой шов которой имеет разрывы сплошности, а также большую толщину и глубину впитывания; для модифицированной КФС (рис. 4) наблюдается более узкий и равномерный характер клеевого шва без видимых разрывов сплошности.

Существенную роль в связывании свободного формальдегида выполняет активный наполнитель - аэросил. Он, вероятно, обеспечивает хемосорбцию формальдегида благодаря своей гидроксильной поверхности. Необходимо отметить, что связывание формальдегида протекает при комнатной температуре, а это означает снижение токсичности связующего (табл. 4). Однако при повышенных температурах, соответствующих температуре прессования, формальдегид, вероятно, десорбиру-

ясь, активно участвует в процессе поликонденсации. При последующем остывании плит вновь проявляется активность аэросила. В этом, на наш взгляд, преимущество данного сорбента.

Рекомендуемая модификация связующего обеспечивает изготовление древесностружечных плит с содержанием свободного формальдегида ниже 10 мг/100 г плиты, что соответствует аналогичному показателю продукции класса E1, не имеющей ограничений по областям применения.

Положительный опыт, приведенный выше, подсказал целесообразность дальнейших исследований по созданию низкотоксичных плитных материалов с использованием различных отходов сельского хозяйства. К наиболее распространенным отходам, образующимся в Центральном Черноземье и способных найти применение в качестве наполнителя для древесно-полимерных композиций, можно отнести подсолнечную лузгу и оболочки семян гре-

чихи. Известны способы изготовления плитных материалов на основе подсолнечной лузги [6], которые обеспечивают изготовление прессованных плит с достаточно высоким уровнем эксплуатационных свойств. К основным недостаткам этих

способов можно отнести использование токсичных КФС, для которых характерна также низкая устойчивость к переменным влажностным условиям эксплуатации.

Таблица 4

Физико-механические и токсикологические показатели ДСтП*

| Показатели плит | Величины показателей при содержании КЛК в композиционном связующем, % | | | | |
|--|---|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Плотность, кг / м ³ | 694 | 750 | 812 | 768 | 865 |
| Влажность, % | 4,43 | 3,74 | 4,52 | 4,61 | 4,68 |
| Предел прочности при разрыве перпендикулярно пласти, МПа | 0,41 | 0,52 | 0,55 | 0,40 | 0,37 |
| Предел прочности при статическом изгибе, МПа | 16,5 | 17,5 | 16,8 | 17,2 | 16,3 |
| Водопоглощение за 24 часа, % | 67,3 | 49,4 | 44,8 | 53,4 | 55,4 |
| Разбухание за 24 часа, % | 10,4 | 9,1 | 9,5 | 12,4 | 17,3 |
| Содержание свободного формальдегида, мг/100г плиты | 32,0 | 16,2 | 8,5 | 17,3 | 20,1 |

* Прочностные показатели приведены к плотности 700 кг/м³

Были изготовлены прессованные плиты из подсолнечной лузги и оболочек семян гречихи в соответствии со следующей технологией: готовили композиционное связующее путем совмещения КФС с КЛК в соотношении 80 к 20 по массе растворов. Для этого в КЛК при постоянном перемешивании добавляли соответствующее количество смолы до получения однородной массы. Затем вводили отвердитель - 20 % раствор хлористого аммония в количестве 1,5 % мас. по сухому веществу на смолу. Лузгу подсушивали в конвективной сушильной камере при температуре 105±2 °С до влажности 2÷4 %. Смешение с приготовленным связующим осуществляли в смесителе барабанного типа с помощью пневматической форсунки в течении 2÷4 мин. Концентрация связующего составляла 55÷57 %, вязкость по ВЗ-4 - 70÷90 с. Расход связующего составил для подсолнечной лузги 12 % по сухому остатку к массе абсолютно сухой лузги, а для гречишной - 20 %. Проклеенную лузгу формировали в виде ковра с помощью деревянной рамки, подпрессовывали в холодном прессе и прессовали в горячем прессе при температуре

150 °С, удельном давлении 2,0 МПа и продолжительности прессования 0,6 мин на один мм толщины плиты. Изготовленные плиты имели толщину 12 мм. Их физико-механические характеристики приведены в табл. 5.

Свойства плит (табл. 5), изготовленных на модифицированных связующих, не уступают по прочности контрольному образцу и имеют преимущества по водостойкости. При этом отмечено существенное преимущество по эмиссии формальдегида из плит (содержание свободного формальдегида снижается практически в 2 раза).

В данном случае, наряду с когезионной прочностью, обеспечивается высокая адгезия связующего к восковой поверхности лузги семян подсолнечника за счет химического сродства жирных кислот, образующих воск, и ненасыщенных алифатических структур карбоксилатного полимера. Последнее обстоятельство позволяет облицовывать плиты, изготовленные на модифицированных связующих, шпоном без появления в дальнейшем на их поверхности масляных пятен, что характерно для плит, изготовленных на чистых КФС.

Физико-механические и токсикологические свойства плит*

| Показатели | Величины показателей | | |
|--|----------------------|------------|----------|
| | контрольн. | подсолнеч. | гречиха |
| Плотность, кг/м ³ | 662 | 738 | 720 |
| Предел прочности при статическом изгибе, МПа | 5,7/15,0 | 7,4/17,6 | 5,6/15,3 |
| Разбухание по толщине, % за 2 часа | 50,1 | 35,1 | 30,2 |
| за 24 часа | 53,2 | 37,5 | 33,7 |
| Содержание свободного формальдегида, мг/100г плиты | 17,3 | 9,3 | 9,7 |

*В знаменателе приведены значения показателя для плит, облицованных синтетическим шпоном. Контрольный образец изготовлен на основе подсолнечной лузги.

Существенным преимуществом использования модифицированных связующих является также возможность изготовления плит без предварительной энергоемкой операции измельчения лузги, которая используется для повышения адгезии КФС к частицам лузги [7]. Предел прочности при статическом изгибе опытных плит, облицованных шпоном, соответствует ГОСТ 10635-78 на ДСтП. Промышленное производство прессованных плит из лузги подсолнечника и гречихи экономически выгодно, так как себестоимость древесных опилок, включая перевозку, для изготовления ДСтП в 17 раз больше себестоимости лузги.

Учитывая огромные количества данных отходов (только по Воронежской области прирост подсолнечной лузги составляет 40 тонн в сутки), становится очевидным актуальность использования для изготовления плит такого многотоннажного отхода.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о возможности эффективной модификации КФС латексными композициями на основе карбоксилатных бутадиенстирольных латексов. При этом достигается снижение содержания свободного формальдегида в связующем и соответствие уровня токсикологических и прочностных показателей плит требованиям стандарта.

Список литературы

1. Доронин Ю.Г., Свиткина М.П. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1979. - 208 с.
2. Азаров В.И., Цветков В.Е. Технология связующих и полимерных материалов. - М.: Лесная промышленность, 1985. - 216 с.
3. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1987. - 320 с.
4. Глазков С.С. Латексные композиции в производстве древесностружечных плит // Матер. VIII симп. «Древеснополимерные композиционные материалы и изделия». - Гомель, 1991. - С. 10.
5. Иосифов Н., Вылчева Л., Ганев С. Свойства древесностружечных плит на основе модифицированных латексными составами карбамидоформальдегидных смол // IX Symposium Pokroky vo vyrobe a pouziti lepidiel v drevoprieysle - zbornik referatov Strazke, 1989. - S.185 -188.
6. Гирман В.В. и др. Утилизация подсолнечной лузги // Пищевая промышленность. - 1990, № 5. - С. 42-43.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассмотрены результаты исследований плитных материалов на основе отходов деревообработки и вторичного полиэтилена. Рассмотрен гранулометрический состав исходного сырья и его физико-химические свойства. Проведена оптимизация рецептурного состава композитов методом планирование эксперимента для диаграмм состав-свойство. Установлены оптимальные соотношения ингредиентов и области эффективного применения опытных композитов в строительстве.

Results of researches plate materials on the basis of waste woodworking and secondary polythene are considered. It is established granulometric structure of feedstock and its physical and chemical properties. Optimization prescribed structure of composites by a method planning of experiment for diagrams structure-property is lead. Optimum parities of components and areas of effective application of skilled composites in construction are established.

В настоящее время уделяется большое внимание созданию композиционных материалов. Интерес к последним обусловлен возможностью создания композиций, которые наряду со свойствами компонентов обладают принципиально новыми полезными свойствами [1]. В ряде случаев существует возможность квалифицированного использования отходов и вторичных материалов промышленности в качестве ингредиентов композиционных материалов. При этом наряду с изготовлением товарной продукции создаются предпосылки для улучшения экологической обстановки и повышения эффективности действующих производств.

Большое распространение в производстве изделий из измельченной древесины получили связующие на основе терморепактивных смол [2]. Отмечены достаточно высокие технологические и эксплуатационные показатели связующих на основе данных смол. Например, хорошие прочностные свойства и показатели водостойкости достигнуты для изделий из измельченной древесины с использованием карбамидо-, меламино-, феноло-формальдегидных смол [3]. Однако в большинстве случаев применение указанных смол затруднено из-за возросших требований экологии.

Для изготовления изделий, для которых отсутствуют высокие требования конструкционной прочности, но сохраняется высокий уровень экологических показате-

лей, в частности, детские игрушки, декоративные, теплозвукоизоляционные панели и др. находят применение термопластичные полимеры [4]. Наряду с высокими экологическими показателями термопласты обладают уникальной способностью к многократному расплавлению и затвердеванию, которая дает возможность использования в качестве связующего отходы термопластов.

В настоящей работе приведены и обсуждаются результаты исследований по созданию древесно-полимерных композиций на основе древесных отходов и вторичного полиэтилена, способных найти применение в качестве декоративных, теплозвукоизоляционных панелей, прокладок, наполнителей и др.

В качестве древесных отходов использованы опилки, образующиеся в больших количествах на деревообрабатывающих производствах от круглопильных станков, лесопильных устройств и т.д. Вторичное полиэтиленовое сырье в соответствии с ТУ 63-476-32-90 "Сырье полимерное вторичное необработанное" представляло собой вышедшую из употребления пленку и пленочные изделия, применяемые в сельском хозяйстве, для упаковки и транспортирования промышленной продукции, пленочные полиэтиленовые мешки из-под минеральных удобрений и рыбной продукции.

Однородность композиционного материала и его уровень эксплуатационных по-

казателей 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.

Поэтому на начальном этапе исследований стояла задача изучения процесса измельчения полимерных компонентов и оценка их гранулометрического состава. Если в измельчении опилок не было необходимости, то полиэтиленовая пленка по-

сле предварительного раскроя с помощью нити накаливания подавалась в типовую ножевую дробилку для пленочных полимерных материалов. Одновременно с полиэтиленом в дробилку подавалась вода, которая обеспечивала отделение частиц грязи от полимера, а также предохраняла от чрезмерного перегрева и спекания полимера в крупные агломераты. Далее проводилось фракционирование опилок и измельченного полиэтилена с использованием методики усреднения анализируемых проб.

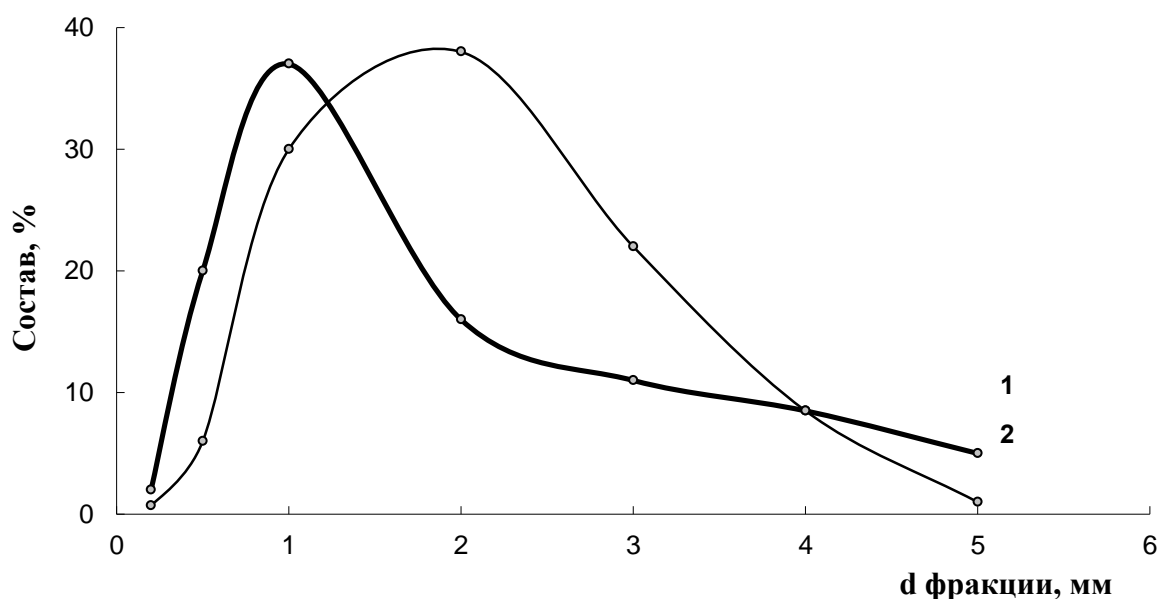


Рис. 1. Фракционный состав. 1 - древесные частицы; 2 - полиэтилен.

Полученные результаты свидетельствуют (рис.1), что основной фракцией (~38 %) для опилок и полиэтилена являются соответственно частицы с размерами 1 и 2 мм. По характеру кривых можно отметить более однородный фракционный состав для древесных частиц (кривая 1), что, по видимому, определяется однородностью породного состава древесины (сосна) и однотипным лесопильным оборудованием. Более широкий фракционный состав измельченного полиэтилена (кривая 2) связан, вероятно, с более сложными процессами, которые протекают при измельчении термопластов: наряду с механической деструкцией (измельчением) протекает конкурирующее физико-химическое структурирование (агломерация).

Далее проведена оценка некоторых физико-химических показателей отдельных фракций измельченной древесины и полиэтилена (табл. 1, 2).

Из результатов следует (табл. 1), что отдельные фракции опилочной массы характеризуются примерно одинаковой влажностью и содержанием свободного формальдегида, при последовательном уменьшении насыпной плотности с ростом размера фракции. Присутствие свободного формальдегида вероятно связано с наличием метилольных групп как у целлюлозной составляющей, так и у других компонентов древесины, способных отщепляться при повышенных температурах (в условиях анализа при 70-80 °С) с образованием последнего.

Таблица 1

Свойства древесных частиц

| Показатели | Размер фракций, мм | | | |
|---|--------------------|------|------|------|
| | 0,25 | 0,50 | 1,00 | 2,00 |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | 86 | 66 | 44 | 30 |
| Влажность, % | 5,37 | 5,15 | 5,55 | 5,54 |
| Содержание свободного формальдегида, мг/100 г образца | 3,42 | 1,02 | 2,02 | 2,48 |

Таблица 2

Свойства полиэтилена

| Показатели | Вторичный полиэтилен | Полиэтилен низкого давления ПНД | Полиэтилен высокого давления ПВД |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Плотность, кг/м ³ | 890-915 | 940-960 | 920-930 |
| Температура плавления, °С | 125-160 | 120-180 | 108-110 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 9,8 | 22-35 | 12-16 |
| Водопоглощение за 30 суток, % | 0,05 | 0,03-0,04 | 0,04 |

Вторичный полиэтилен представляет собой смесь приблизительно равных количеств полиэтилена высокого и низкого давления. Однако уровень показателей вторичного полиэтилена значительно ниже ПНД и ПВД. Отмеченная особенность определяется процессами старения структурно-деструктивного характера, которым подвергались изделия из кондиционного полиэтилена в процессе эксплуатации под воздействием света и тепла. Определенный вклад внес также процесс измельчения. Таким образом, измельченный вторичный полиэтилен представляет собой полимер, макромолекула которого в отличие от ПНД и ПВД имеет более разветвленную структуру неупорядоченного характера, о чем свидетельствует (табл. 2) снижение физико-механических показателей.

С учетом существенных различий в химической природе древесины и полиэтилена, а также отмеченных особенностей исходных отходов можно говорить о малой совместимости последних и низкой вероятности их химического взаимодействия. С целью улучшения совместимости древесного и полиэтиленового компонентов пред-

ложено использовать третий компонент - этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ).

Изготовление композиционного материала включало несколько стадий: фракционирование наполнителя, обработка исследуемой фракции раствором СКЭПТ в нефрасе с последующей сушкой, совмещение модифицированных древесных частиц с полиэтиленом путем предварительного смешивания и нагревания с последующим вальцеванием на лабораторных вальцах с диаметром валков 20 мм и зазором между ними 1 мм, прессование полученной массы в пресс-форме гидравлического пресса марки ПГ-60 при температуре 130-140 °С и давлении 5 МПа.

В соответствии с изложенной методикой изготовления композиций далее исследовано влияние размера фракции наполнителя на физико-механические свойства композиционного материала. Показано (рис. 2), что с ростом размера древесных частиц наблюдается увеличение физико-механических показателей, которое наиболее заметно в интервале фракций от 0,25 до 1,50 мм.

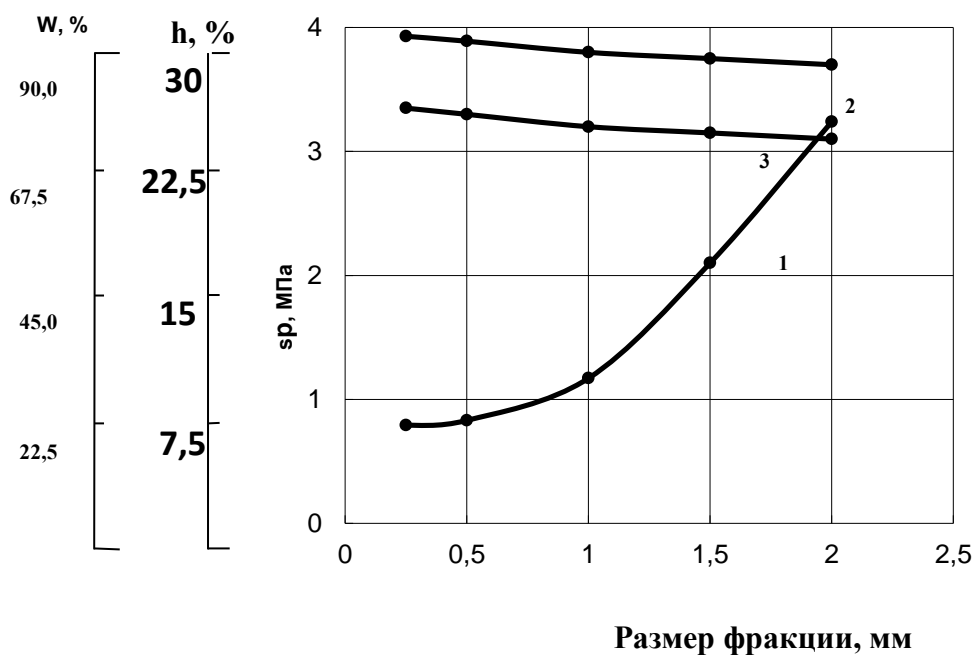


Рис. 2. Зависимость физико-механических показателей композиционных материалов от размера древесных частиц. 1 - предел прочности при растяжении; 2 - водопоглощение; 3 - набухание

С целью подбора области оптимального соотношения между наполнителем (опилки), связующим (полиэтилен) и модификатором (СКЭПТ) осуществлялось планирование эксперимента для диаграмм состав-свойство, позволяющее значительно сократить объем эксперимента [4]. Исследованию подвергался локальный участок диаграммы, представляющий собой неправильный симплекс с координатами вершин

$$A_1(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}), A_2(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}), A_3(x_1^{(3)}, x_2^{(3)}, x_3^{(3)}).$$

Исследуемая локальная область определялась условием

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1,$$

где a_i, b_i - ограничения по компонентам.

Построение плана эксперимента для исследования свойств композиционных материалов и оптимизации состава осуществлялось по [4].

Содержание компонентов варьировали в следующих пределах:

$$\begin{aligned} *40 &\leq x_1 \leq 100 \\ 0 &\leq x_2 \leq 5 \end{aligned}$$

$$0 \leq x_3 \leq 55$$

где x_1 - содержание вторичного полиэтилена, мас.д., %; x_2 - содержание СКЭПТ, мас.д., %; x_3 - содержание древесных частиц, мас.д., %.

Для определения уравнения регрессии был составлен симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси относительно псевдокомпонент z_1, z_2, z_3 , полученных из x_1, x_2, x_3 пересчетом по формуле

$$x_i^{(u)} = x_i^{(1)} + z_2^{(u)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) + z_3^{(u)} (x_i^{(3)} - x_i^{(1)}),$$

где $x_i^{(u)}$ - содержание компонентов в любой u -й точке плана; $z_i^{(j)}$ - содержание псевдокомпонентов в любой u -й точке плана эксперимента.

С учетом вышеуказанных ограничений и зависимостей получен план эксперимента с вершинами симплексной решетки в координатах x_i : $A_1(100, 0, 0)$, $A_2(40, 5, 55)$, $A_3(45, 0, 55)$, указанной в табл. 3.

В качестве функций отклика для определения оптимальной области состава композиций были выбраны следующие свойства композиционных материалов: предел

прочности при растяжении, МПа; водопоглощение, %; набухание, %. Реализация плана дала возможность представить функции отклика в виде уравнений регрессии:

$$\hat{y} = \beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{12} z_1 z_2 + \beta_{13} z_1 z_3 + \beta_{23} z_2 z_3 + \gamma_{12} z_1 z_2 (z_1 - z_2) +$$

$$\gamma_{13} z_1 z_3 (z_1 - z_3) + \gamma_{23} z_2 z_3 (z_2 - z_3) + \beta_{123} z_1 z_2 z_3$$

Экспериментальные данные, использованные для получения коэффициентов приведенного полинома, указаны в табл. 4.

Таблица 3

Матрица планирования для построения полинома третьей степени

| № опыта | Координаты псевдокомпонент | | | Координаты компонент | | |
|---------|----------------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| | z_1 | z_2 | z_3 | x_1 | x_2 | x_3 |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 40,0 | 5,0 | 55,0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 45,0 | 0,0 | 55,0 |
| 4 | 2/3 | 1/3 | 0 | 80,2 | 1,6 | 18,2 |
| 5 | 1/3 | 2/3 | 0 | 60,4 | 3,3 | 36,3 |
| 6 | 0 | 2/3 | 1/3 | 42,2 | 3,3 | 54,5 |
| 7 | 0 | 1/3 | 2/3 | 43,9 | 1,6 | 54,5 |
| 8 | 2/3 | 0 | 1/3 | 81,8 | 0,0 | 18,2 |
| 9 | 1/3 | 0 | 2/3 | 63,7 | 0,0 | 36,3 |
| 10 | 1/3 | 1/3 | 1/3 | 62,1 | 1,6 | 36,3 |

Рассчитанные по специально разработанной программе коэффициенты полинома использованы для построения изолиний свойств композиционных материалов (рис.

3). Адекватность полученного уравнения подтверждена постановкой опытов в контрольных точках.

Таблица 4

Свойства композиционных материалов на основе отходов производств

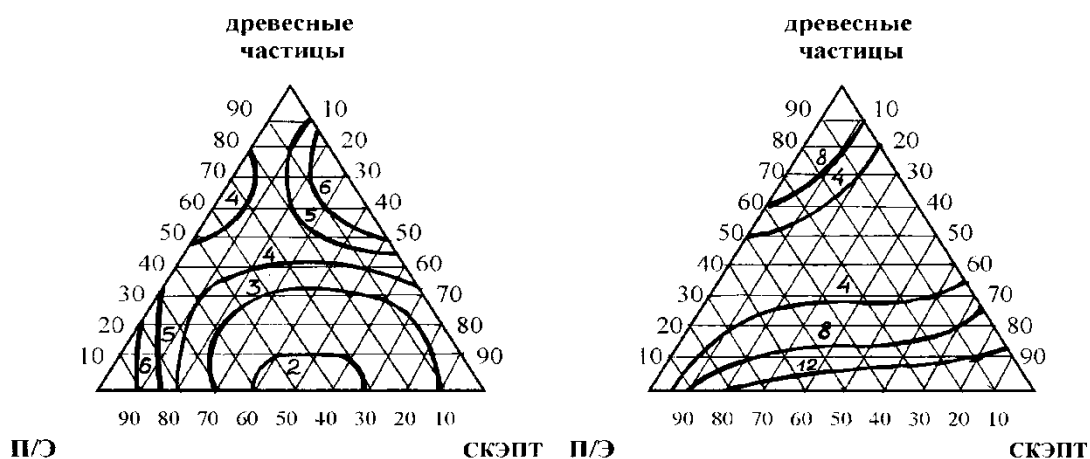
| Физико-механические свойства | Номер опыта по матрице планирования | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 8,50 | 1,88 | 2,77 | 4,83 | 3,77 | 2,84 | 2,33 | 7,12 | 4,15 | 3,08 |
| Водопоглощение, % | 0,0 | 1,9 | 22,5 | 1,9 | 8,5 | 17,3 | 18,5 | 1,7 | 6,0 | 3,9 |
| Набухание, % | 0,0 | 20,1 | 19,1 | 1,2 | 10,0 | 15,3 | 15,5 | 1,0 | 4,2 | 2,5 |

Сравнительный анализ изолиний позволил определить область оптимального состава композиционного материала по всем функциям отклика. Так, наибольшее значение предела прочности при растяжении (исключая область, близкую к вершине x_1 треугольника - вторичный поли-

этилен без добавок других компонентов), а также наименьшее значение водопоглощения и набухания наблюдались у композиций состава: вторичный полиэтилен - 41÷48 мас.д., %; древесные частицы - 49÷55 мас.д., %; СКЭПТ - 3÷4 мас.д., %.

а) Предел прочности при растяжении, МПа

в) Набухание, %



б) Водопоглощение, %

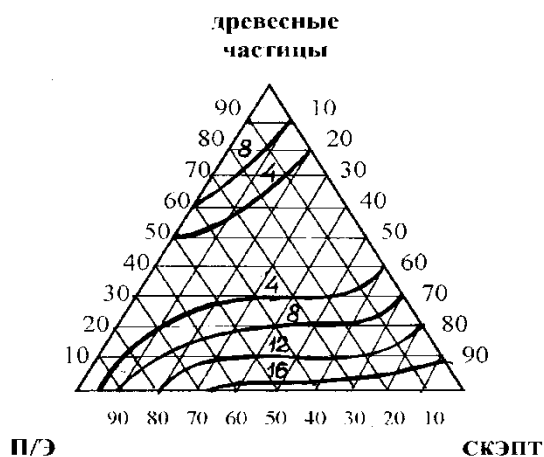


Рис. 3. Изолинии свойств композиционных материалов

Очевидно, дальнейшие исследования, посвященные возможности получения и

применения необходимо проводить для композиций указанного состава.

Список литературы

1. Вигдорович А.И. и др. Древесные композиционные материалы в машиностроении: Справочник (А.И. Вигдорович, Г.В.Сагалаев, А.А. Поздняков.-2-изд.перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1991. – 240 с.
2. Поздняков А.А. Прочность и упругость композиционных древесных материалов. - М.: Лесная промышленность, 1988. - 136 с.
3. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. Изд. 2-е, исправ. и доп. - М.: Лесная промышленность, 1970. – 288 с.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1985. - 327 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕНТА АРМИРОВАНИЯ НА ОСНОВНЫЕ РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗГИБАЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АРМОКАУТОНА

В статье изложены результаты экспериментальных исследований изгибаемых элементов из армокаутона. Выявлена зависимость прочности и трещиностойкости от процента продольного армирования.

In the article the results of experimental researches of the bent elements are expounded from armokauton. Dependence of durability and crackfirmness is exposed on the percent of the longitudinal reinforcing.

В современном промышленном производстве существует множество отраслей, где применение железобетонных конструкций является неэффективным. В основном это относится к зданиям и сооружениям, конструкции которых подвергаются воздействию агрессивных сред. В частности к ним относятся объекты химической, пищевой и других отраслей промышленности. В этих условиях традиционные железобетонные элементы следует заменять более эффективными конструкциями с применением различных полимербетонов.

В Воронежском архитектурно-строительном университете на кафедре железобетонных и каменных конструкции разработан материал, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками. Это полимербетон на основе жидких каучуков — каучуковый бетон (каутон). Последние исследования показывают, что каутон можно применять в качестве конструкционного материала.

Наибольшее распространение в строительстве имеют конструкции с применением изгибаемых элементов. Нами предлагается в данной области в качестве конструкционного материала использовать каучуковый бетон, армированный стальной арматурой — армокаутон. В связи с этим был проведен ряд исследований, направленных на изучение работы изгибаемых элементов из армокаутона. Одним из них был эксперимент, целью которого было определение несущей способности и трещиностойкости данных конструкций в зависимости от процента армирования.

Исследование изгибаемых элементов из армокаутона проводили на балках сечением 6x12 см, с расчетным пролетом 120 см. В качестве продольного армирования использовалась стальная арматура класса А500С. Процент армирования μ варьировали от 0,8 до 3,6 %. Схема загрузки и армирования образцов представлена на рис. 1.

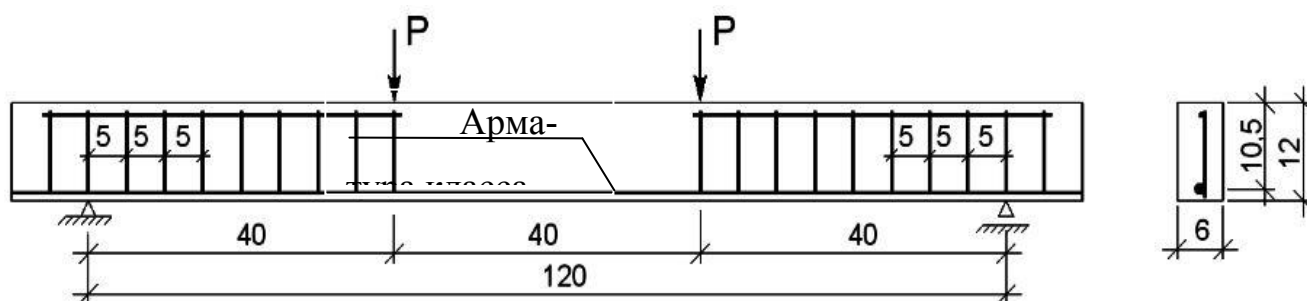


Рис. 1. Схема загрузки и армирования образцов

Загружение балок производили двумя

симметрично расположенными сосредоточенными нагрузками. В результате чего в средней трети пролета получили зону чистого изгиба. Образцы (балки)

испытывали на лабораторном прессе П-10. Нагружение осуществлялось ступенями. Каждая ступень составляла величину, равную 0,1 от предполагаемой разрушающей нагрузки. Для определения момента образования

трещин, нормальных к оси образца, использовали тензодатчики, наклеенные по нижней растянутой грани балки для измерения деформаций.

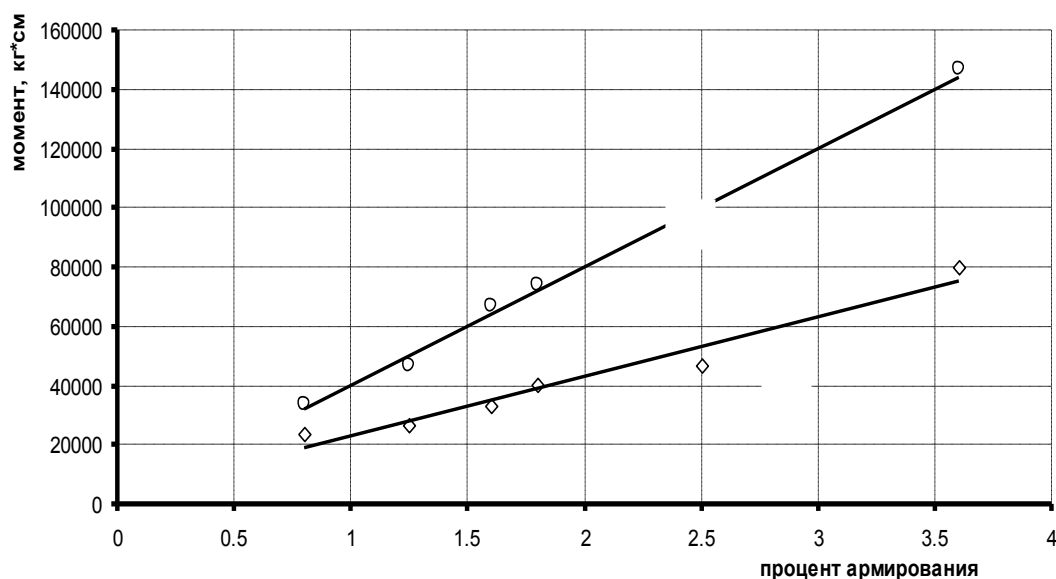


Рис. 2. Влияние процента продольного армирования на несущую способность (1) и момент трещинообразования (2)

В результате проведенного эксперимента были получены зависимости несущей способности и трещиностойкости от процента продольного армирования. Полученные зависимости приведены на рис. 2. Глядя на данные графики можно сделать вывод, что момент трещинообразования и несущая способность изгибаемых элементов из армокаутона прямо пропорционально зависят от процента продольного армирования. Также следует отметить, что для испытанных балок отношение момента трещинообразования к изгибающему моменту при разрушении изменялось в пределах от 0,5 до 0,65. Зависимости 1 и 2 пока-

зывают, что основные рабочие характеристики армокаутоната выше, чем у большинства полимербетонов.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что армокаутон является одним из перспективных материалов в области строительных конструкций для зданий химической и других отраслей промышленности, где встречается воздействие агрессивных сред, так как наряду с высокой прочностью и трещиностойкостью конструкции из данного материала обладают высокой химической стойкостью по отношению к большинству реагентов.

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. Аналитический обзор. - Вып. 2. М.: ВНИИЭСМ. - 1992. - 32 с.
2. Пинаев С.А. Короткие сжатые элементы строительных конструкций из эффективного композита на основе бутадиенового полимера. Дис. канд. техн. наук. Воронеж, 2001. – 190 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА И АЛКИЛФЕНОЛОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Обобщены данные о современных способах концентрирования фенола и алкилфенолов, приведены примеры применения индивидуальных и бинарных гидрофобных и гидрофильных экстрагентов для извлечения и последующего определения фенолов из водной и твердой матрицы.

The data on the modern ways of concentration of phenol and alkylphenols is summarized, examples of application of individual and binary hydrophobic and hydrophilic extractants for extract with subsequent determination of phenols from aqueous and solid matrices are given.

Современные способы определения токсичных органических соединений, в том числе фенола и его алкил- и гидроксил-замещённых, включают стадию предварительной подготовки пробы [1-6]. Чаще всего пробоподготовка исследуемых объектов осуществляется наиболее распространенными способами концентрирования – жидкостно-жидкостной экстракции и сорбционным концентрированием. Выбор экстрагента для жидкостно-жидкостной экстракции является важной научной и практической задачей [7]. Одним из показателей в поиске индивидуального или смешанного экстрагента является экстракционная способность фенолов различного строения.

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) как метод разделения, выделения и концентрирования многих неорганических и органических соединений – хорошо изученная область научного исследования. Научные сотрудники МГУ им. Ломоносова, РХТУ им. Менделеева, ВГТА, ВГУ и других научных школ подробно исследовали основные процессы жидкостной экстракции неорганических и органических соединений [8-17]. ЖЖЭ нашла широкое практическое применение в химической и фармацевтической промышленности, а также в аналитической практике при селективном извлечении и количественном определении исследуемых веществ [18]. В статье [19] академик Ю.А. Золотов рассматривает основные перспективы развития ЖЖЭ как одного из методов концентрирования, разделения и выделения исследуемых веществ.

Фенол и его производные характери-

© Подолина Е.А., 2009

зуются следующими физико-химическими параметрами: гидрофобностью ($\log P$), радиусом жирации (R_G), стерической энергией ($E_{стер}$), дипольным моментом (μ) (табл.1). Параметры $\log P$ и R_G характеризуют перенос фенолов через границу раздела водной и органической фаз, отличающихся общей полярностью и часто используются для описания специфических и неспецифических взаимодействий растворенного фенола с органическим растворителем [20, 21]. Величина стерической энергии характеризует наиболее выгодную геометрическую конфигурацию извлекаемого фенола в пространстве. Чем выше величина $E_{стер}$, тем больше вероятность, что в межмолекулярных взаимодействиях преобладают ван-дер-ваальсовы взаимодействия [22–24]. Одной из важнейших характеристик полярности соединения является дипольный момент (μ), который характеризует векторную сумму диполей связей в молекуле [25].

В равновесных водной и органической фазах фенолы присутствуют в разных таутомерных формах, так например, 1,4-дигидроксibenзол в водной и органической фазах может присутствовать в двух формах гидрохинон \leftrightarrow хинон, а экстрагент – ацетилацетон кетон \leftrightarrow енол [26]. Поэтому необходимы количественные характеристики, которые можно измерять непосредственно в ходе эксперимента. Это прежде всего коэффициент распределения D , представляющий собой отношение концентрации вещества в органической фазе (c_o) к концентрации вещества в водной фазе (c_e) [27, 28]:

$$D = \frac{c_o}{c_e} \quad (2)$$

Физико-химические параметры фенолов

| Фенол | logP | R _G , нм | E _{эстер} × 10 ⁻³ , Дж/моль | μ, D |
|-------------------------------|------|---------------------|---|-------|
| фенол | 1,64 | 0,2207 | -16,033 | 1,245 |
| 1,2-дигидроксибензол | 0,91 | 0,2297 | -28,158 | 1,676 |
| 1,3-дигидроксибензол | 0,80 | 0,2396 | -21,690 | 1,261 |
| 1,4-дигидроксибензол | 0,56 | 0,2454 | -21,506 | 0 |
| 2-метилфенол | 2,13 | 0,2377 | -21,435 | 0,962 |
| 3-метилфенол | 2,00 | 0,2497 | -16,975 | 1,037 |
| 4-метилфенол | 2,13 | 0,2553 | -17,108 | 1,340 |
| 4-этилфенол | 2,43 | 0,2785 | -13,067 | 1,037 |
| 4-пропилфенол | 2,97 | 0,2983 | -9,171 | 0,962 |
| 4-бутилфенол | 3,38 | 0,3142 | -3,699 | 1,340 |
| 2-трет.бутилфенол | 3,35 | 0,2716 | 6,791 | 0,938 |
| 4-трет.бутилфенол | 3,1 | 0,2985 | 13,025 | 1,333 |
| 4-трет.октилфенол | 5,44 | 0,3480 | 4,786 | 1,346 |
| 4-метил-2,6-дитрет.бутилфенол | 5,54 | 0,3427 | 34,359 | 1,219 |
| 2,4,6-тритрет.бутилфенол | 6,8 | 0,3710 | 54,112 | 1,216 |

В отличие от константы распределения для коэффициента распределения нет требования постоянства, равенства форм существования фенола в общих фазах и равновесности системы [29]. Коэффициент распределения описывает способность фенола экстрагироваться, но не определяет реальную полноту извлечения, которая зависит от соотношения объёмов органической (V_o) и водной (V_e) фаз. При одном и том же коэффициенте распределения фенол извлекается тем полнее, чем больше объём органической фазы (при постоянном объёме водной фазы). Долю проэкстрагированного фенола выражают величиной степени извлечения (R , %):

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_o}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Часто отношение объёмов равновесных водной и органической фаз заменяют величиной – кратностью концентрирования (k):

$$k = \frac{V_e}{V_o} \quad (4)$$

Величина k может принимать различные значения, наиболее распространенные значения 1:1, 10:1, 100:10, 500:10, 500:5 [30]. В публикациях последних 10 лет по-

явились данные по микрожидкостной экстракции, где $k = 500 \div 2000$ [31].

Наиболее полное извлечение фенола из водной фазы достигается при последовательном проведении двух, трех и более экстракций [1]. Число последовательных экстракций (n) для наиболее полного извлечения вычисляют:

$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{\left[D \cdot \frac{1}{k} + 1 \right]^n} \right] \quad (5)$$

Если для проведения определения фенола необходима степень извлечения ~99 %, то, зная коэффициент распределения фенола и кратность концентрирования, можно рассчитать число последовательных экстракций. Например, при экстракции фенола ацетилацетоном в присутствии сульфата лития и соотношении водной и органической фаз – 10, коэффициент распределения $D \sim 280$, степень извлечения 96,5 % [32]. Используя уравнение (5) установлено, что при двукратной экстракции ($n=2$) степень извлечения фенола будет равной 99,88 %. На практике рекомендуется проводить не более 5-6 последовательных экстракций [1].

Для повышения степени извлечения

фенола ($R \approx 99\%$) из водной фазы применяют следующие приёмы: выбирают более эффективный индивидуальный или смешанный экстрагент [6], применяют последовательную экстракцию [1], высаливатель [33]; обрабатывают пробу микроволновым излучением [34, 35], переводят фенол в гидрофобное соединение [36].

В [1] приводят описание методик проведения ЖЖЭ, например, экстракцию проводят в делительных воронках, мерных колбах, аппарате Сокслета. Авторы [30] предлагают использовать устройство, которое позволяет проводить микроэкстракцию фенолов из водной пробы, объём которой равен 50-2000 мл, а объём экстрагента 0,5-1,0 мл.

В [1, 16, 30, 34] экстракцию фенолов проводят при $pH \sim 2$, времени контакта водной и органической фаз ~ 15 мин (в микрожидкостной экстракции 20-25 мин) температуре 23 ± 2 °С. Выбор способа проведения экстракции зависит от величины коэффициента распределения фенола. Получено, что при $D < 500$ проводить микроэкстракцию фенола нецелесообразно [37], поэтому необходим выбор эффективного экстрагента для экстракции фенола.

Ряд публикаций посвящен оценке экстрагирующей способности органических растворителей при экстракции различных классов соединений [7]. Для количественной оценки эффективности растворителя применено корреляционное уравнение, в котором коэффициент распределения извлекаемого соединения учитывает значение электроотрицательности и констант Тафта для некоторых заместителей в экстрагенте [8]. Кроме того, возможно применение шкалы основности органических растворителей для предсказания экстракционной способности экстрагента по отношению к компонентам разной природы [9]. Установлено, что при увеличении основности экстрагента меняется механизм экстракции извлекаемых соединений. Это изменение приводит к повышению или убыванию экстракционной способности. Характер экстракции органических соединений кислотного характера зависит от величины pK_a извлекаемого фенола.

Традиционно для экстракции фенолов используют экстрагенты, которые применяют для концентрирования неорганических соединений [8, 10]. Экстракция наиболее распространенными гидрофобными растворителями (табл. 2), как правило, не обеспечивает полноту экстракции при однократном извлечении фенолов из водных сред, достаточного для последующего определения микроколичеств фенолов [16].

Трибутилфосфат и триизобутилфосфат характеризуются эффективной экстрагирующей способностью по сравнению с наиболее часто применяемыми органическими экстрагентами. Так, при экстракции фенолов ТБФ образуются прочные сольваты, из-за чего практически невозможна реэкстракция [38].

В качестве экстрагентов фенола применены гидрофобные растворители: спирты, алкилацетаты, алифатические углеводороды, ароматические углеводороды в присутствии высаливателей. Установлено, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкилфенола величина константы высаливания систематически увеличивается [39].

Производные различных замещенных фенолов можно извлекать дихлорметаном или гексаном [40]. Для повышения экстрагирующей способности этих гидрофобных растворителей фенолы подвергают галогенированию [41].

Изучена ЖЖЭ фенолов алифатическими N-оксидами (ТООА- триоктиламиноксид); рассчитаны константы экстракции и константы образующихся сольватов; в разбавителях с различной сольватирующей способностью. Дана оценка вклада сольватации экстрагентов в образование комплексов. Получена корреляционная зависимость между константами устойчивости и донорной способностью S-, P-, N- оксидов [42].

Определен состав и устойчивость образующихся экстрагируемых комплексов, дано количественное описание межфазного равновесия при экстракции фенола и дигидроксибензолов метил-третбутиловым эфиром в присутствии высаливателя [43].

Физико-химические свойства гидрофобных растворителей

| Растворитель | ε_r | μ, D | $\delta_T, \text{МПа}$ | $\sigma, \text{дин/см}$ | $\eta \cdot 10^3, (\text{Па} \cdot \text{с})$ | ПДК, мг/м^3 |
|--------------------|-----------------|----------|------------------------|-------------------------|---|----------------------|
| Трибутилфосфат | 6,8 | 3,06 | - | 27,9 | 3,366 | - |
| Этилацетат | 6,0 | 1,78 | 19,58 | 23,0 | 0,426 | 200 |
| Пропилацетат | 5,6 | 1,86 | - | 24,3 | 0,551 | - |
| Бутилацетат | 5,04 | 1,84 | 17,39 | 24,6 | 0,672 | 200 |
| <i>n</i> -бутанол | 17,47 | 1,64 | 23,30 | 24,2 | 2,593 | 10 |
| <i>n</i> -пентанол | 14,4 | 1,7 | - | 25,2 | 3,41 | - |
| <i>n</i> -гексанол | 12,5 | 1,64 | - | 24,0 | 4,46 | - |
| <i>n</i> -гептанол | 11,1 | 1,71 | - | - | 5,71 | - |
| <i>n</i> -октанол | 9,8 | 1,67 | - | 25,6 | 7,30 | - |
| Гексан | 1,87 | 0,0 | 15,84 | 18,0 | 0,292 | 300 |
| Гептан | 1,93 | 0,0 | 16,18 | 19,9 | 0,3903 | 300 |
| Нонан | 1,97 | 0,0 | - | 22,9 | 0,666 | - |
| Декан | 1,99 | 0,0 | 15,95 | 23,92 | 0,854 | 300 |
| Бензол | 2,28 | 0,0 | 19,86 | 28,2 | 0,608 | 75 |
| Толуол | 2,38 | 0,39 | 19,49 | 27,9 | 0,552 | 50 |
| <i>o</i> -ксилол | 2,57 | 0,62 | - | 30,03 | 0,756 | - |
| <i>m</i> -ксилол | 2,27 | 0,37 | - | 28,1 | 0,581 | - |
| <i>n</i> -ксилол | 2,27 | 0,0 | 17,94 | 28,31 | 0,605 | 50 |
| Тетрахлорметан | 2,24 | 0,0 | 17,59 | 25,1 | 0,905 | 20 |

Возможна ЖЖЭ фенолов нефтяными сульфоксидами, которые образуются при окислении дизельного топлива. Коэффициенты распределения фенолов при экстракции такими экстрагентами аналогичны величинам коэффициентов распределения фенолов в системе вода – изопропиловый эфир. Кроме того, коэффициенты распределения фенолов зависят от исходной концентрации фенолов в воде. Так при концентрациях выше ~5 г/л коэффициенты распределения фенола заметно снижаются за счет эффекта насыщения и снижения равновесной концентрации сульфоксидов в экстрактах [44].

Рассмотрена экстракция фенолов смешанными растворителями. Так, при экстракции фенола из водных растворов смесью трибутилфосфат – сульфоксид наблюдается прямолинейный тип изотермы экстракции в области, далекой от насыщения

трибутилфосфатом или сульфоксидом; в области насыщения этих растворителей наблюдается характерный изгиб в сторону оси абсцисс. Обнаружено, что при увеличении концентрации фенола в водном растворе и уменьшении концентрации органических растворителей получены S-образные изотермы экстракции [45].

Найдены оптимальные условия экстракции фенола, изомеров крезолов и гидроксibenзолов смешанными растворителями: растворами триоктиламина и трибутилфосфата в керосине, октаноле и изобутилметилкетоне. По данным ИК-спектров полученного экстракта установлен механизм экстракции фенола трибутилфосфатом: фенол образует с экстрагентом комплекс с Н-связью [46]. В [47] предложено уравнение, с помощью которого можно вычислить константы распределения и экстракции фенолов.

Для повышения эффективности экстракции фенолов применяют эмульгированные растворители, которое увеличивает поверхность границы раздела фаз и, соответственно, скорость массопереноса [48].

При экстракции фенола из водных растворов смешанными растворами N-октаноилпирролидина в керосине образуется комплексное соединение N-октаноилпирролидин – фенол за счет межмолекулярных водородных связей в соотношении 1:1 [49].

При добавлении к водному раствору фенола определённого количества неорганических солей существенно повышается эффективность извлечения фенолов методом ЖЖЭ. Так фенол и алкилфенолы из кислых водно-солевых растворов концентрируют изобутилацетатом в присутствии Na_2SO_4 [50].

Коэффициенты распределения фенола существенно увеличиваются при добавлении к трибутилфосфату краун-эфиров. Экспериментально найдены составы неподвижных фаз на основе трибутилфосфата и дициклогексано-18-краун-6-(ДЦГ18К6) и установлены некоторые закономерности экстракции фенола и гваякола из водных сред. Установлено, что при увеличении содержания ДЦГ18К6 коэффициенты распределения фенола значительно повышаются, а гваякола – уменьшаются [51].

Коэффициент концентрирования фенола зависит от многих факторов. Предложено увеличить коэффициент k путем сочетания двух методов концентрирования экстракции и парофазного анализа. Например, фенол из водного раствора или почвы отгоняют с паром, а затем экстрагируют из образующегося водного раствора органическим растворителем [52].

Один из приёмов повышения эффективности экстракции фенолов является применение новых N-, P-, S- содержащих органических оксидов в качестве экстрагентов фенолов [53]. Изучена экстракция дигидроксибензолов из водного раствора растворами оксидов триоктилфосфина и триоктиламина в толуоле в соотношении 1:1. Применяя известные уравнения [47], можно рассчитать константы экстракции и константы устойчивости образующихся

сольватов [54].

Кратность концентрирования $k = 1000$ достигается при изменении методики проведения экстракции. Предложен микроэкстрактор, представляющий собой пробирку вместимостью 1 мл с конусным дном и устройством для перемешивания магнитной мешалкой. В верхнюю часть пробирки вводят фторопластовый стержень с лункой на торце, в него помещают каплю экстрагента. Зонд погружают в анализируемый раствор, при этом капля останется в лунке [55].

Жидкостно-жидкостную микроэкстракцию (ЖЖмЭ) можно осуществлять в непрерывном потоке, при этом распределение фенолов осуществляется из разбавленных постоянно перемешивающихся растворов, в микрокаплю органического растворителя. За 10 мин такого перемешивания достигается $1,5 \cdot 10^3$ – кратное концентрирование, что позволяет определять органические соединения при их содержании на уровне нескольких фикограммов в 1 мл раствора [56].

Следовые количества фенола извлекают *трет*бутилметилловым эфиром из водно-солевого раствора для последующего хроматографического определения. Этот метод требует малых объёмов пробы воды (25-100 мл) и экстрагента (100-1000 мкл); если применить упаривание экстрагента до 10 мкл, то можно определять фенолы на уровне менее 1 мкг/л с полнотой извлечения от 50 до 97 % [57].

Для повышения эффективности экстракции фенолов из почвы. Пробу обрабатывают микроволновым излучением. Экстракция фенола и его замещённых из почвы осуществляют в аппарате Сокслета смесью растворителей (гексан: ацетон). Экспериментально подобраны условия проведения концентрирования фенолов: давление в аппарате, продолжительность экстракции, мощность микроволнового излучения и природы растворителя [58]. Навеску почвы 0,5÷5 г, содержащей фенол и изомеры крезоло, предварительно обрабатывают микроволновым излучением в закрытом сосуде, помещают в 9 мл гексана, в котором содержится 0,2 мл пиридина и 0,8 мл ангидрида уксусной кислоты. В таких условия

образуются дериваты, которые экстрагируют гексаном. Предел обнаружения фенола и крезолов на уровне нескольких мкг/л [59].

Описана ЖЖмЭ фенолов четыреххлористым углеродом, объём которого ~2 мкл; коэффициенты концентрирования составляют 30-120 и близки к значениям коэффициентов распределения фенолов в таких системах. Рассмотрено влияние микродобавок растворителя и высаливателя на процессы экстракции в микрокапле. Воспроизводимость микроэкстракционного концентрирования характеризуется величиной относительного стандартного отклонения $S_r=0,08-0,15$; предел обнаружения фенолов в воде ~ 1нг/л [60, 61].

Предложена методика установления коэффициентов распределения фенолов между органической и водной фазами методом ЖЖмЭ. Формула для расчета коэффициентов распределения зависит от относительной концентрации фенола в органической фазе и соотношения объёмов фаз [62].

Способ ЖЖмЭ фенола в проточно-инжекционном варианте основан на различных скоростях перемешивания растворителей внутри сегментированного потока. Микроэкстракция анализируемого фенола заключается в следующем: в тефлоновых трубках образуется пленка органической фазы; водная фаза в виде сегментов движется через трубку, не удерживаясь стенками. Далее полоса органического растворителя медленно продвигается через трубку водного сегмента и расширяется за счёт образующейся пленки, которая смачивает поверхность трубки. С помощью дозатора в систему вводятся элюент, который концентрируется в небольшом объёме водного сегмента. Оптимальная длина экстракционного змеевика 3÷9 м, диаметр 0,5 мм, пробу вводят непрерывно. Экстракцию осуществляют смесью гексилового спирта с фосфатным буферным раствором pH~4 при соотношении объёмов смеси 4:1 со скоростью 1 мл/мин, коэффициент концентрирования 50, производительность 30 проб/час [63].

Изучен микрожидкостной вариант экстракции фенолов с соотношением водной и органической фаз $r=500-2000$ с последую-

щей реэкстракцией. Теоретически обосновано применение такого экстракционного концентрирования, оптимизированы условия анализа галогенированных фенолов в различных водных растворах [64].

Для повышения эффективности извлечения фенолов из воды или твёрдой матрицы в качестве экстрагентов применены бинарные растворители [65]. Экстракция фенолов смесями растворителей наряду с аддитивностью коэффициентов распределения и антагонизмом наблюдаются синергетические эффекты. Повышение коэффициентов распределения фенолов обусловлено уменьшением вязкости активного компонента смеси (эффект разбавления), увеличением массообмена в системе и сокращением расхода экстрагентов [66].

Наиболее перспективным является применение бинарных растворителей в качестве экстрагентов фенолов из водных сред, которые близки по составу с подвижными фазами обращенно-фазовой и нормально-фазовой высокоэффективной хроматографии [67].

В [33, 68-70] обсуждается возможность применения в качестве экстрагентов фенолов неограниченно растворимых в воде органических растворителей. Такие экстрагенты применяют только в присутствии большого количества высаливателей, которые снижают растворимость органических растворителей в воде и способствуют образованию органической фазы. Публикация [71] посвящена изучению и построению тройных концентрационных диаграмм вода – высаливатель – неограниченно растворимый в воде органический растворитель. Установлены оптимальные соотношения вода: высаливатель: гидрофильный растворитель, которые рекомендованы для экстракции органических соединений.

Неограниченно растворимые в воде экстрагенты обладают относительно высокой общей полярностью, которая обусловлена такими физико-химическими характеристиками, как диэлектрическая проницаемость, параметр гидрофобности Димрота-Райхардта, плотность энергии когезии (табл. 3) [72-74].

Разработаны способы однократного экстракционного концентрирования фенола

из водных или водно-спиртовых растворов в присутствии высаливателя при соотношении объемов водный раствор – экстрагент, равным 10:1 [75, 76].

Наиболее эффективна экстракция фенолов краун-эфирами растворами 15-(2,5-диоксагексил)-15-метил-16-краун-5 в различных органических растворителях. Установлены коэффициенты распределения изученных фенолов, константы экстракции и образования экстрагируемых ионных пар [77].

Изучена экстракция фенолов новым классом экстрагентов – ионногенные жид-

кости – жидкие расплавы органических солей [78]. Эти экстрагенты обладают рядом достоинств – негорючи, термически устойчивы, нетоксичны, не смешиваются с водой и хорошо проводят электрический ток. Оптимизированы условия извлечения фенолов при различных соотношениях объемов водной и органической фаз, времени контакта водной и органической фаз, pH водного раствора, концентрации распределяемых соединений. Найдено, что фенолы наиболее полно извлекаются при условии, если $pH < pK_a$ извлекаемого соединения [79].

Таблица 3

Физико-химические свойства гидрофильных растворителей

| Растворитель | ϵ_r | μ, D | $\delta_T, \text{МПа}$ | $\sigma, \text{дин/см}$ | $\eta \cdot 10^3, (\text{Па} \cdot \text{с})$ | $\text{ПДК}_3, \text{мг/м}^3$ |
|------------------------|--------------|----------|------------------------|-------------------------|---|-------------------------------|
| 1,4 - Диоксан | 2,21 | 0,45 | 21,78 | | 1,19 | 10 |
| N- метил-2-пирролидон | 32,0 | 4,1 | - | 41,8 | - | - |
| γ -бутиролактон | 41,6 | - | - | - | - | - |
| Метанол | 32,63 | 1,7 | 32,42 | 22,1 | 0,5445 | 5 |
| Этанол | 24,35 | 1,69 | 27,92 | 21,6 | 1,087 | 1 000 |
| n-пропанол | 20,33 | 2,27 | 25,10 | 22,9 | 1,968 | - |
| Изо-пропанол | 19,41 | 1,66 | 25,30 | 21,2 | 2,08 | - |
| Диацетоновый спирт | 18,2 | 1,0 | - | - | - | 200 |
| Ацетон | 20,56 | 2,83 | 21,50 | 22,7 | 0,303 | 200 |
| Метилэтилкетон | 18,04 | 1,80 | | 24,0 | 0,374 | |
| Изобутилметилкетон | 13,11 | 2,66 | 17,18 | 23,2 | 0,542 | 100 |
| Ацетилацетон | 25,7 | 0,33 | - | - | - | - |
| Циклогексанон | 15,44 | 3,04 | 20,30 | 34,0 | 1,803 | 10 |
| Ацетонитрил | 35,95 | 3,45 | 26,90 | 28,45 | 0,3415 | 10 |
| N-метилформамид | 182,4 | 3,86 | - | - | 1,65 | - |

Высокая сольватирующая способность ионных жидкостей позволяет их использовать в ЖЖЭ органических соединений. Имобилизация ионных жидкостей на твердых носителях позволяет концентрировать и определять органические соединения в проточной системе из относительно больших объемов водной фазы при низком расходе ионных жидкостей. Степень однократного извлечения фенолов ионными жидкостями составляет ~ 97 % [80].

Оптимизированы условия экстракции фенолов из водных растворов неионным поверхностно-активным веществом – олигоэтиленгликольмоноалкиловый эфиром (Genapol X-080) [81].

Экспериментально подобраны условия образования трёхфазной экстракционной системы для выделения, разделения и концентрирования фенолов. В зависимости от природы и свойств экстрагентов фенолы распределяются между тремя фазами [82].

Важнейшим свойством трёхфазной системы является возможность контролирования объёмов фаз; так, установлена линейная зависимость объёма фазы от концентрации извлекаемого фенола. Трёхфазные системы образуются обычно в сильноокислых растворах (гидратно-сольватный механизм экстракции), и лишь иногда – в слабоокислой или щелочной средах при присутствии высаливателя. Для разделения полярных (нафтолы, фенолы) и неполярных (нефтепродукты) извлекаемых соединений из воды применена система: водно-солевой раствор $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ – гексан – ацетон. Нафтолы и фенолы извлекаются в органическую фазу на основе ацетона, а нефтепродукты – в органическую фазу гексана [83].

Апробирована возможность способа извлечения фенола из водных систем без органического растворителя, содержащего производные пиразолона и органическую кислоту. В качестве производных пиразола исследованы антипирин, диантипирилметан, диантипирилгептан, кислоты – хлор-, бром-, трихлоруксусная, бензойная, сульфосалициловая, нафталин-2-сульфо кислота. Образование двухфазной системы связано с протолитическим взаимодействием органических компонентов водного раствора: основания и кислоты, в результате которого образуется соединение с ограниченной растворимостью в воде и происходит выделение производных пиразолона в собственную жидкую фазу. Изучены количественные соотношения: вода – производное пиразолона – кислота, при которых образуется двухфазная система. Максимальные коэффициенты распределения фенола получены в присутствии диантипирилгептана; ЖЖЭ фенола практически не зависит от присутствия минеральных кислот, поэтому концентрирование можно проводить из водных проб, которые были консервированы кислотой, что существенно при анализе вод различного происхождения [84].

Изучена ЖЖЭ фенолов органическим растворителем при повышенных температуре и давлении. Оптимизированы условия экстракции производных фенола и последующее хроматографическое определение

(установка ЖЭД ASE 200 (Dionex)) [85].

Разработано экстракционное выделение фенола из водных растворов при осаждении в мицеллярном виде оксиэтилированным метилдодеканатом с различной степенью оксиэтилирования. Найдено влияние гидрофобности поверхностно-активного вещества, характера электролита и времени образования геля на эффективность экстракции [86]. Оптимизированы условия (рН, время контакта фаз, температура) экстракции фенола в двухфазной мицеллярной системе в присутствии Triton X-100. Специфическая солубилизация фенола в фазе, обогащённой поверхностно-активным веществом, прямо пропорциональна его концентрации в водной фазе [87].

Изучена ЖЖЭ фенола и его производных сверхкритическим CO_2 при повышенных температуре и давлении (95°C ; 400 атм). Степень однократного извлечения неполярных соединений составляет $\sim 91\%$. При дальнейшем анализе концентрата флюидный экстрактор Prepmaster соединяют с газовым хроматографом 5890 НР, снабжённым капиллярной колонкой [88].

Определены условия растворимости фенола и пирокатехина в диоксиде углерода при температуре – 333-363 К и давлении 100-350 атм [89]. Исследование проводилось в проточной установке с многократной рециркуляцией флюида, при давлении 9,5-20 МПа. Межфазное распределение фенолов описывается уравнением, приведенным в [90].

Разработана высокочувствительная, селективная и точная методика определения полифенолов в выжимках винограда. Анализируемую пробу, содержащую полифенолы, экстрагируют сверхкритическим CO_2 с добавкой – 5-% водного раствора метанола ($P=350$ бар; $t=50^\circ\text{C}$ $\rho(\text{CO}_2)=0,9$ г/мл). Экстракт концентрируют в патроне с сорбентом Porapak Q или в ловушке ODS и элюируют метанолом [91].

Сверхкритическая флюидная, микроволновая ультразвуковая и ускоренная экстракция органическими растворителями применена для анализа фенольных добавок из полимерных материалов. Изучено влияние модификаторов полимеров, природы

экстрагента и размер частиц полимера на степень однократного извлечения фенолов [92].

Предложена экспериментальная установка для проведения сверхкритической флюидной экстракции фенолов из почвы полициклическими ароматическими углеводородами. При повышенном давлении и температуре полнота однократного извлечения всех исследуемых фенолов ~80 % [93].

Природные фенольные антиоксиданты экстрагируют сжиженным углекислым газом. CO₂-экстракты стабилизируют физико-химические показатели: увеличивают сроки хранения, улучшают органолептические свойства, повышают сумму биологической активности веществ [94].

Метод капсулированной жидкостной экстракции применяется для выделения фенолов из почвы. В микрокапсулы (смесь желатина с глутаральдегидом) добавляют органические растворители, далее их смешивают с твердой пробой и проводят экстракцию фенолов [95].

Сорбционные (СК) методы занимают важное место при решении задач аналитического концентрирования [1]. Использование сорбционных методов позволяет обойтись без большого числа образцов сравнения, в том числе стандартных образцов, поскольку в результате концентрирования можно получить концентраты на единой основе, например, для атомно-эмиссионного анализа рекомендуют проводить сорбцию на угольном порошке [96]. Авторы отмечают [97, 98] достоинство сорбционного концентрирования: относительно малая трудоёмкость процесса, высокие коэффициенты концентрирования.

Как и любой метод сорбционное концентрирование, характеризуется следующими основными параметрами: коэффициентом концентрирования, степенью извлечения, эффективностью концентрирования, производительностью концентрирования.

Под коэффициентом концентрирования $k_{конц}$ понимают отношение концентрации компонента в концентрате к его концентрации в исходном образце. Если концентратом является фаза сорбента, то:

$$k_{конц} = \frac{C_{тв}}{C_{0,ж}}, \quad (6)$$

где $C_{тв}$ – средняя концентрация компонента в объёме сорбента; $C_{0,ж}$ – начальная концентрация компонента в растворе.

Степень извлечения компонента R – отношение количества вещества в концентрате $m_{тв}$ к его количеству в объёме исходного раствора $m_{0,ж}$:

$$R = \frac{m_{тв}}{m_{0,ж}} \quad (7)$$

В [96] авторы предлагают эффективность концентрирования (CE) определять для стадии концентрирования как коэффициент концентрирования, достигаемый в единицу времени при заданной степени извлечения вещества.

Эффективность концентрирования (CE) пропорциональна отношению объёмной скорости пропускания раствора (w) к объёму слоя сорбента ($V_{сорб}$):

$$CE = \frac{R \cdot w}{V_{сорб}} \quad (8)$$

Производительность концентрирования определяется временем стадии концентрирования $t_{конц}$. Современные инструментальные методы анализа характеризуются высокой производительностью ~ 100 элемент – определений. Однако при выборе сорбционного метода руководствуются величиной коэффициента концентрирования и степенью извлечения.

Концентрирование в динамических условиях характеризуется оптимальными условиями сорбции. Для этого используют различные параметры, в том числе коэффициент концентрирования, степень извлечения, динамическую ёмкость «до проскока», производительность концентрирования и эффективность концентрирования. Для определения оптимальных условий динамического сорбционного концентрирования контролируют: длину слоя, размер частиц сорбента, диаметр колонки, скорость пропускания раствора. Экспериментальными и расчётными методами выбирают

большинство параметров: функциональные группировки сорбента, величину рН, состав раствора, массу сорбента, размеры и форму слоя сорбента, скорость пропускания раствора [99,100].

Разработаны методики концентрирования фенолов из воды в виде азопроизводных и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Переводят фенол в азопроизводное: для этого к 300 мл водного раствора фенола ($10^{-8} \div 10^{-6}$ моль/л) прибавляют раствор Na_2CO_3 и диазотированный реагент. Далее раствор подкисляют до рН 1,8 и пропускают через колонку (диаметром 10 мм) с хромосорбом - 105 или поропаком Q при расходе 100 мл/мин; затем колонку промывают ацетоном при расходе подвижной фазы 3 мл/мин [101].

Сорбционное концентрирование фенола на углях различных марок нецелесообразно, поскольку при его содержании менее 10^{-3} г/л сорбция необратима; фенолы не десорбируются низшими спиртами, ацетоном, водно-щелочными растворами [102].

Изучена адсорбция фенола и его производных из промышленных и сточных вод активными углями, их модификациями, а также полукоксом. Установлены закономерности механизмов сорбционного извлечения органических соединений из очищаемой воды. Эффективность сорбции фенолов повышается, если активные угли предварительно обрабатывают разбавленными минеральными кислотами [103].

Получено простое трехпараметрическое уравнение изотермы адсорбции, охватывающее широкий спектр изотерм адсорбции, наблюдаемых на непористых и пористых адсорбентах [104]:

$$a = a_m K(P/P_S)^{1/3} / [1 + K(P/P_S)^{1/3}] \quad (9)$$

где a_m , K – соответственно максимальная адсорбция и константа адсорбционного равновесия, P/P_S – относительное давление.

Сорбцию азопроизводных фенола осуществляют на пенополиуретане. Изучено влияние условий сорбции азопроизводных фенола: тип сорбента, время контакта

фаз, концентрация 4-нитрофенилдиазония, рН раствора, строение полимерного звена ППУ (в присутствии бромида цетрилтриметиламмония). Незаряженные молекулы 4-нитрофенилазоаминобензола на всех сорбентах сорбируются по одинаковому механизму; сорбция азопроизводного фенола в виде ионного ассоциата 4-нитрофенилазофенолята с катионом цетилтриметиламмония значительно выше на пенополиуретанах на основе простых эфиров. Предложены и обоснованы схемы сорбции азопроизводных анилина и фенола [105].

Пористый дисперсный алмаз, получаемый при спекании наноалмазов детонационного синтеза является альтернативой традиционным сорбентам на основе силикагеля. Фенол необратимо удерживается на таком сорбенте. На поверхности пористого дисперсного алмаза происходят сложные взаимодействия с органическими токсикантами, которые зависят как от природы соединения, так и от химии поверхности самого сорбента [106].

Методом газовой хроматографии исследована адсорбция паров ароматических углеводородов, фенола и алкилпроизводных эфиров на фтороуглеродном сорбенте. Получено, что фенол адсорбируется эффективнее, чем метилфениловый, этилфениловый эфиры и алкилбензолы [107].

Высокомолекулярные ионообменные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола проявляют высокое сорбционное сродство к фенолам [108]. Их применяют для предварительного обогащения анализируемой пробы и последующего разделения фенолов при анализе природных и очищенных сточных вод. Смесь фенола и резорцина разделяют на анионообменной макропористой смоле Аминекс (А-28) [109].

Высокая удельная поверхность ионообменных смол и доступность адсорбционных центров для молекул фенола обеспечивают эффективную ёмкость поглощения: 1 г анионита АВ-17 в ОН- форме сорбирует 84 мг фенола [110]. Однако сорбционное сродство и необратимое сжатие гранул анионита при контакте с растворами фенолов затрудняют десорбцию.

Изучена сорбция некоторых фенолов

на трёх типах анионообменных смол: сильноосновных, слабоосновных и на анионите с пиридиновыми группами. Установленная адсорбционная способность фенолов для анионита с пиридиновыми группами больше, чем у сильноосновного анионита [111]. Недостаток ионитов – невозможность полной регенерации фенолов из матрицы ионита, где они постепенно накапливаются, проникая в более глубокие слои.

Этилцеллюлозные, полисульфонамидные УПМ-55 мембраны применяются для предварительного концентрирования и выделения следовых количеств фенолов. Предложен мембранный метод раздельного определения органических кислот с различными pK_a , например, фенол и салициловая кислота [112].

Разработан способ адсорбционного разделения фенолов с применением колонки, заполненной полимерным адсорбентом сефадекс G-25 [113]. Разделение происходит при адсорбции из водного раствора в результате различной степени связывания фенола и гваякола с остатками – COOH групп, присутствующих в матрице адсорбента. Недостаток способа – невысокая селективность (коэффициент селективности $\beta = 1,2$) и большой продолжительность анализа (около 3 ч).

Все большее место занимают методики, основанные на адсорбции фенолов пористыми полимерными сорбентами [114]. Однако такие сорбенты малоэффективны для выделения гидрофильных фенолов: затраты времени на концентрирование превышают 1-2 ч.

Экстракционно-сорбционный метод концентрирования (ЭСМК) фенолов из водных растворов характеризуется более высокой селективностью и эффективностью по сравнению с экстракционными и сорбционными методами [115]. Селективность экстракционно-сорбционных систем по отношению к извлекаемым компонентам достигается варьированием состава жидких адсорбционных фаз, наносимых на твердые носители. В качестве неподвижных фаз для концентрирования фенолов из природных и сточных вод исследованы индивидуальные (толуол, тетрахлорметан, хлороформ, пен-

тилацетат) растворители и двухкомпонентные экстрагенты (трибутилфосфат в смеси с бензолом, хлороформом и октаном), нанесенные на пористый сополимер стирола и дивинилбензола [116].

Разработан способ определения 12 фенольных соединений в воде с применением комбинированных сорбентов. Колонку заполняют сорбентами ХАД – 2 или Сило-сорб C₁₈ [117] или пористыми полимерными сорбентами – полисорб-1 с удельной поверхностью 200 м²/г и хромосорб-101 с удельной поверхностью 4,8 м²/г, обработанные фазами разной полярности [118], затем пропускают 1 л исследуемой воды и элюируют 20 мл метанола.

Модифицированные сорбенты, полученные обработкой пористого полимерного сорбента полисорб С смесью трибутилфосфата (ТБФ) с ундециловым спиртом в нонане, эффективны для концентрирования фенолов из водных растворов. Селективность жидкой неподвижной фазы на основе трибутилфосфата обеспечивает более чем 100-кратное концентрирование фенолов [119].

Разработана методика концентрирования азопроизводных фенолов из воды при пропускании через полисульфонамидную мембрану УПМ-55 (50-кратное концентрирование). При десорбции фенолов мембрану промывают ацетоном и полученный концентрат хроматографируют (10 мкл) [120].

Твердофазная экстракция (ТФЭ) – простой и эффективный метод пробоподготовки, основанный на выделении интересующих компонентов путем сорбции на твердом носителе «Solid-Phase Extraction-SPE». Методика проведения ТФЭ напоминает колоночную хроматографию и основана на специфических взаимодействиях выделяемого компонента с сорбентом, находящимся в небольшом патроне – «Cartridge» [116]. Патрон состоит из инертной полиэтиленовой или полипропиленовой оболочки, внутри которой помещается сорбент, плотно и равномерно упакованный между двумя пористыми фильтрами. В зависимости от свойств определяемых компонентов, концентрации, а также свойств раствора матрицы, может быть выбран

один или несколько последовательно соединенных патронов с одинаковыми или различными сорбентами [121]. По сравнению с жидкостно-жидкостной экстракцией ТФЭ имеет более широкие возможности варьирования селективности за счет изменения природы и силы взаимодействия образца с элюентом и сорбентом. В большинстве случаев для заполнения патронов используются сорбенты на основе силикагеля с химически привитыми функциональными группами. Одним из важнейших достоинств этих сорбентов является эффективность сорбции и десорбции, позволяющая работать при достаточно высоких скоростях пропускания анализируемой пробы через патрон, что существенно ускоряет проведение подготовки анализируемой пробы.

Преимуществом ТФЭ является постоянство объемов сорбентов при контакте с органическими и водно-солевыми растворами. Сорбенты на основе силикагеля не требуют длительного предварительного набухания и, после проведения кратковременной активации и кондиционирования, или регенерации, готовы к работе [122]. Необходимо подчеркнуть химическую стабильность модифицированных силикагелей, которая немного уступает полимерным сорбентам [123, 124]. Для стандартного патрона с объемом сорбента 1 мл сорбционная ёмкость по большинству органических соединений составляет порядка 5-20 мг/патрон, которая вполне достаточна для концентрирования микропримесей. При очистке веществ или при групповом извлечении веществ необходимо предварительно определить ёмкость патрона «до проскока» по интересующему компоненту для оптимизации объема пропускаемой пробы. Однако следует учитывать и возможность перегрузки патрона не по целевому компоненту, а по матричным примесям. На коэффициент распределения извлекаемых соединений влияют: концентрация фенола, pH и ионная сила раствора, присутствие сопутствующих веществ, в динамических условиях экстракции также важны скорость потока и параметры патрона [125].

Анализируемую водную пробу насыщают NaCl, добавляют HCl до pH 2, вводят

дихлорметановый раствор изобутилхлорформиата, содержащий триэтиламин. Образующиеся 2-изобутоксикарбонильные производные фенола концентрируют методом твердофазной экстракции [126].

Изучена динамика сорбции фенола и алкилфенолов на промышленных углях, применяющихся для очистки сырья от примесей различной природы. Водный раствор фенолов пропускают через картридж, заполненный активированным углем на инертном носителе при массовом соотношении уголь: носитель, равном 1:9. Такой картридж применим как контейнер для хранения пробы до двух недель при 4 °С; концентрат получают в полевых условиях, анализ выполняют в лаборатории [127].

Концентрирование фенола и его производных в картридже смесью активированного угля CN-1 и амберлита XAD-4. Фенолы сорбируют из раствора с pH ~3, десорбируют метанолом в режиме обратного потока, степень извлечения из водной пробы составляет ~ 99 % для колонок, содержащих ~ 10 % активированного угля соответственно. При объеме анализируемой пробы 300 мл предел обнаружения фенола 0,1 мкг/л [128].

Сверхсшитый полистирол высокоэффективен по отношению к сорбции фенолов из жидких и газовых сред. Полимеры Purolite Int и Isolute Env с диаметром частиц 40-160 мкм применяют для концентрирования следовых количеств фенолов из водных растворов методом ТФЭ [129].

Для выделения алкилфенолов из нефти и различных водных сред применяют патроны силикагеля C₁₈; которые предварительно кондиционируют петролейным эфиром, а элюируют смесью метанол-вода (1:1) [130].

Изучена сорбция 15 фенолов из водных растворов в присутствии Na₂B₄O₇ и NaH₂PO₄ при pH~10, степень извлечения фенолов ~80 % – если объем анализируемой пробы 250 мл и 66 % – если объем раствора 1 л при модифицировании силикагеля бромидом цетилтриметиламмония и тетраоктиламмония. При анализе 500 мл морской воды степень извлечения фенолов ~ 47 %; десорбируют фенолы ацетоном с добавкой ледяной уксусной кислотой. По-

сле введения внутреннего стандарта 2-бромфенола, полученный раствор упаривают и ацелируют фенолы [131].

Метод твердофазного выделения на силикагеле применен для предварительного концентрирования фенола и его производных из водных сред для последующего их определения методом газовой хроматографии с использованием ДИП (пламенно-ионизационный детектор) [132].

Следовые количества фенолов в воде определяют посредством твердофазного выделения с последующим пентафторбензоилированием. В 500 мл воды растворяют 100 г NaCl, подкисляют до pH 2 раствором HCl и выделяют фенолы методом твердофазного извлечения, далее фенолы превращают в пентафторбензоильные производные [133].

Для извлечения соединений кислотного характера (фенола) эффективны полимерные сорбенты. Изучены условия ТФЭ фенола из природных, питьевых и очищенных сточных вод. Полученные концентраты анализируют вольтамперометрически; минимально определяемая концентрация фенола 0,04 мкг/л, продолжительность единичного определения ~ 1,5 ч [134].

Разработан метод твердофазной экстракции с помощью пористых полимерных сорбентов, препаративное выделение нелетучих и ограниченно-летучих соединений при различных pH из природных и питьевых вод с последующим выделением и концентрированием из антропогенных и образующихся в процессах хлорирования и озонирования токсичных ограниченно-летучих органических соединений [135].

Концентрирование летучих органических веществ осуществляют **парофазным анализом**. В статическом варианте парофазного анализа пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют для того, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Анализ полученной газовой фазы проводят с помощью метода хроматографии с использованием насадочных или капиллярных колонок. Проба отбирается после установления равновесия между газовой и жидкой фазой. Для увеличения чувствительности применяют динамический вариант паро-

фазного анализа. В этом случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с образцом инертного газа. Выдуваемые компоненты сорбируют на тенаксе или улавливают в криогенной ловушке. Статический вариант парофазного анализа позволяет определять летучие примеси на уровне мкг/мл, динамический – на уровне мкг/л. Предварительная отборка (высаливание примесей Na₂SO₄ или изменение pH пробы) часто характеризуется высокой чувствительностью и воспроизводимостью результатов анализа [136].

Важными термодинамическими величинами для фенолов являются константы фазового состояния: коэффициент распределения, предельный коэффициент активности и константа Генри. Разработан метод измерения коэффициента распределения летучего фенола между конденсированной и газовой фазами. Метод основан на относительных измерениях концентраций фенолов только в одной фазе в виде площадей пиков на хроматограмме. Динамический парофазный анализ основан на непрерывной газовой экстракции, не имеет ограничений и позволяет измерять численные значения коэффициентов распределения в интервале от десятых долей до сотен тысяч единиц. Этим методом установлены коэффициенты распределения для 60 000 водных растворов фенолов [137].

Эффективным способом извлечения фенолов является колоночная **экстракционная хроматография**. В качестве носителя неподвижной фазы применен пенополиуретан, который отличается гидродинамическими свойствами и прочно удерживает на поверхности органический растворитель. Определен оптимальный состав компонентов смеси – 50:50 % масс. Уменьшение содержания трибутилфосфата снижает степень извлечения фенолов. Аналиты десорбировали ацетоном, этанолом, подщелоченным 0,1 моль/л раствором NaCl. Оптимальными десорбирующими свойствами по отношению к фенолам характеризуется подщелоченный раствор NaCl. Разработан способ суммарного определения фенолов в водных средах после экстракционно-сорбционного извлечения на хроматогра-

фической колонке; степень извлечения

аналитов 95 %, продолжительность анализа 45 мин, относительная погрешность 18 % [138].

Вымораживание – нетрадиционный способ концентрирования фенолов, разновидность кристаллизационного извлечения веществ с заметной растворимостью в воде при низких температурах [130]. При охлаждении часть воды замерзает в виде компактного чистого слоя льда; дополнительное промывание и очистка концентрата не требуются. Преимущества способа – отсутствие потерь летучих веществ и разложения соединений при повышенной температуре. Способ проверен на растворах с содержанием фенолов $10^{-2} \div 10^{-4}$ г/л; достигается степень извлечения на уровне 90 % [140]. На основании выше изложенного можно сделать следующие **выводы**: систематически изучена ЖЖЭ токсичных

фенолов (крезолов, нитро- и хлорфенолов) гидрофобными растворителями и их бинарными смесями, для повышения эффективности экстракции предлагаются гидрофильные растворители и ионногенные жидкости, однако практически отсутствуют данные по экстракции пространственно-затруднённых алкилфенолов;

сорбционное концентрирование фенолов на различных твердых сорбентах позволяют эффективно концентрировать и очищать промышленные сточные воды, однако многие эффективные сорбенты фенолов, такие как активные угли, не позволяют в дальнейшем десорбировать фенолы для последующего их определения;

перспективными методами концентрирования фенолов из различных объектов окружающей среды можно считать ТФЭ и вымораживание.

Список литературы

1. Основы аналитической химии. В 2кн. Кн.1 Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. - Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1996. – 383 с.
2. Основы аналитической химии. В 2кн. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов/Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др., Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1996. – 461 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. //Учебное пособие. – СПб: 2002. – 464 с.
4. Петросян В.С., Богдашкина В.И., Демьянов П.И., Лебедев А.Т., Хименес М.П., Яшина Н.С. Физико-химический анализ органических токсикантов в природных водах. //Успехи химии 1991. – Т.60, №3. – С.661-667.
5. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 2005. – 260 с.
6. Кочеткова М.В., Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии. // Успехи химии. – 2007. – Т.76, №1. – С. 88-100.
7. Розен, А.М., Крупнов Б.В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения. // Успехи химии. – 1996. – Т.65, №11. – С.1052-1079..
8. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. – М.: Химия, 1971. – 272 с.
9. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов.– М.: Химия, 1982. – 284 с.
10. Основы жидкостной экстракции. / Под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1982. – 400с.
11. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. /– М.: Наука, 1973. – 380 с.
12. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований.– М. ИздАТ, 2004. – 347 с.
13. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. /Под ред М.М. Сенявина, Б.Ф. Мясоедова. – М.: Наука, 1987. – 199 с.

14. Спиваков Б.Я., Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Данилова Т.В. Использование различных типов гетерогенных реакций в твердофазной экстракции. // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т.47, №9. – 1601-1605.
15. Мокшина Н.Я., Селеменев В.Ф., Скопинцева В.Л. Газохроматографическое определение полихлорированных бифенолов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т.47, вып.2. – С. 65-67.
16. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических соединений. М.: Химия, 1977. – 200с.
17. Коренман Я.И. Экстракция органических соединений – общие закономерности и применение в анализе. //Журн. аналит. химии. – 2002 . – Т.57, №10. – С. 1064-1071.
18. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. В трех томах. Том 1. Органические вещества. //Под ред Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиновой. – Л.: Химия, 1976. – 500 с.
19. Золотов Ю.А. Исследования в области жидкость – жидкостной экстракции: каковы перспективы? //Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55, №10. – С.1013.
20. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж: ВГУ, 2003. – 300 с.
21. Эренбург С.Б., Мазалов Л.Н., Бауск Н.В., Дроздова М.К. Исследования электронной и пространственной структуры диалкилсульфоксидов и их комплексов с PdCl₂ в экстракционных системах с использованием рентгеновской флуоресцентной и EXAFS – спектроскопии // Журн. структур. химии. – 1994. – Т.35, №4. – С. 105-112.
22. Лизунов А.В., Лисецкий Л.Н. Топологическая модель для квадрупольной поляризуемости и ее применение в анализе дискриминационных межмолекулярных взаимодействий. //Журн. структур. химии. – 2001. – Т.42, №4. – С. 1-6.
23. Новиков А.Н., Бачериков В.А., Грень А.И. Конформационный анализ п-замещенных калекс[6]Аренов методами молекулярной механики и квантовой химии // Журн. структур. химии. – 2001. – Т.42, №6. – С.1086-1096.
24. Бакстон Ш., Робертс С. Введение в стереохимию органических соединений. – М.: Мир, 2005. – 311 с.
25. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.
26. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2-х кн. Кн.1. М.: Химия. – 1978. – 477 с.
27. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. М.: Химия. – 1978. – 338 с.
28. Общая органическая химия. Т.2. Кислородсодержащие соединения. / Под ред. Н.К. Кочеткова и А.И. Усова. – М.: Химия, 1982. – 856 с.
29. Шайдарова Л.Г., Федорова И.Л., Улахович Н.А., Будников Г.К. Экстракция комплексов типа гость-хозяин из водных растворов в вазелиновое масло Журн. прикл. химия 1996. – Т.69, № 5. – С.778-783.
30. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т.XLVI, 34. – С.18-27.
31. Kotianova P., Matisouf E. Mikroextrakcia kvaпalina-kvaпalina a jej vyuzitie pri stopovej analyze organickych latok vo vodnej matrici // Chem. Listy. – 2000. – V. 94, № 4. – P. 220-225.
32. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. Пат 2075075, МПК 6G 01N31/16, 21/78 Способ раздельного определения фенола и формальдегида в водах (Россия). – № 94026716/04; Заявлено 15.07.94; Опубл. 10.03.97, Бюл. №7//Изобретения . – 1997. – №7 . – С.230-231.
33. Зварова Т.И, Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в

- системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т.273. – С.107-110.
34. Bruge D. Schnelle und sichere Probenvorbereitung und Extraktion mit Hilfe fokussierter Mikrowelle // Instrum. Anal. Chem. Comput. Technol. Dusseldorf, ICP Inf. Newslett. – 1997. V.23, №5. – P.379
35. Camel V. Microwave-assister solvent extractijn of environmental samples // Trends Anal. Chem. – 2000. –№ 19. – P.229-248.
36. Li D., Park J., Oh J.-R Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination // Anal.Chem. – 2001. – V.73, №13. – P.3089-3095.
37. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Фокин В.Н. Пат. 2164682 Российская Федерация, МПК⁷ G 01№ 30/00, 30/02 Способ установления коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой ; заявители и патентообладатели Воронеж. гос. технол. акад., Ин-т биологии Коми НЦ УрО РАН №99115900/28; заявл. 22.07.99; опубл. 27.03.01, Бюл. №34 (ч.II). – С.316.
38. Коренман Я.И., Крюков А.И., Коэффициенты распределения при экстракции фенолов фосфорорганическими растворителями//Журн. физ. химии. – 1990. – Т.64, №3. – С.733-737.
39. Коренман Я.И., Бортникова Р.Н. Экстракционное извлечение фенола из вод с применением высаливателей и органических реагентов. // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т.35, №1. – С.163-166.
40. Руководство по анализу морских вод. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – 264 с.
41. Груздев И.В. Деривация и экстракционно-хроматографическое определение хлорфенолов в водных объектах :дис. ...канд. хим. наук. – М.:МГТА. – 2001. – 120 с.
42. Yang Y., Guo J., Dai Y. Экстракция фенолов по механизму химического комплексообразования в широкой области pH //Chin. J. Chem. Ind. Eng. – 1997. – V. 48, №6. – P.706-712 с.
43. Егуткин Н.Л. Химия экстракции ряда моно- и полифункциональных органических соединений: Автореф. дис. ...докт. хим. наук. – Уфа: ИОХ Уф НЦ РАН. – 1993. – 48 с.
44. Егуткин Н.Л., Файзрахманова И.М., Сыркин А.М. Групповое выделение двухатомных фенолов из водных растворов метил-трет.бутиловым эфиром и их смесями с алифатическими спиртами//Тез. доклада XIII Всесоюзной конференции по экстракции. – Москва, 2004. – С.65.
45. Егуткин Н.Л. Эффект удвоения сольватных чисел при образовании гидрато-сольватов фенольных соединений и органических кислот со слабоосновными органическими растворителями. – Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.27.
46. Николаева И.В. Взаимосвязь экстракционной способности оксидов 2-нонилпиридина и триизоамилфосфина и состояния их комплексов с кислотами в неводных средах: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. – ИНХ СО РАН, Новосибирск. – 1996. – 25 с.
47. Li D., Qin W., Dai Y. Экстракционное равновесие при извлечении *n*-аминофенола триактилфосфиноксидом // Chin. J. Chem. Ind. Eng. – 2003. – V.54, №3. – P. 339-343.
48. Mizaikoff B., Janotta M., Menegazzo N., Molinelli A., White K., Weiss R. Molecularly imprinted polymers: versatile applications for sensing and separation techniques //Pitt. Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc. – New Orleans, 2002. – P. 431-432.
49. Li Z., Bao B.-R., Wu M.-H., Xiang Q., Yang X.-C. Экстракция фенола *N*-октаноил-пирролидином. //Chin. J.Appl. Chem. – 20001. – V.18, №4. – P.302-304.
50. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе.– СПб.: Анатолия, 2002. – 755 с.
51. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Ватутина И.В. Определение фенола и гваякола в водных растворах с применением экстракционно-хроматографического концентрирования. //Журн. аналит. химии. – 2002. – Т.57, № 1. – С. 38-42.
52. Yang Y., Feng Y, Dai Y. Etraction of polyphenols with tri-n-octylamine of organic dilu-

ents // Chin. J. Appl. Chem. – 1995. – V.12, №1. – P. 55-58.

53. Коренман Я.И., Торгов В.Г., Дроздова М.К., Николаева И.В., Ребристая В.В., Лисицкая Р.П. Алифатические Р– и N– оксиды как эффективные экстрагенты для концентрирования фенолов. //Журн. аналит. химии. – 1995. – Т.50, № 6. – С. 618-621.

54. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Селективное определение фенола и анилина в водных растворах. // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 1998. – Т.64, №6. – С. 3-5.

55. Jaannot M.A., Cantwell J.E. Solvent microextraction into a single drop. // Anal. Chem. – 1996. – V.68, №13. – P.2236-2240.

56. Liu W., Lee H.K. Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes. //Anal. Chem. – 2000. – V.72, № 18. – P.4462-4467.

57. Block H., Welsch T. Sequeential micro solvents extraction – efficient sample preparation method for determination of polar water pollutants in the ppb and ppt range // 19 Int. Symp. Techn. – Insbruc, 1995. – V. 1. – P. 174

58. Egizabal A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L.A., Madariaga J.M. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols soil samples using experimental designs. // Analyst. – 1998. – V. 123, №8. – P. 1679-1684.

59. Bruge D. Schnelle und sichere Probenvorbereitung und Extraktion mit Hilfe Fokussierter Mikrowelle // Instrum. Anal. Chem. Comput. Technol. Dusseldorf, ICP Inf. Newslett. – 1997. – V. 23, №5. – P.379

60. Крылов В.А., Пылова Е.В., Чернова О.Ю., Лизунова Т.М., Крылов А.В. Капельное экстракционное концентрирование примеси хлорорганических и ароматических веществ черыреххлористым углеродом // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №11. – С.1132-1137.

61. Psillakis E., Kalogerakis N. Developments in single-drop microextraction // Trends Anal. Chem. Ref. Ed. – 2002. – № 21. – P. 53-63

62. Llompart M.P., Lorenzo R.A., Cela R., Pare J.R.J., Belanger J.H.R., Li K. Phenol and methylphenol isomers determination in soils by in-situ microwave-assisted ttraction and derivatisation //J. Chromatogr. – 1997. – V.757, №1-2. – P. 153-164

63. Lucy C.A., Varkey S. Flow injection preconcentration using differential flow velocities in two-phse segmented flow. // Anal. Chem. – 1995. – V.67, №17. – P. 3036-3041.

64. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Распределение галогенфенолов в системах с бензолом и бутилацетатом. // Журн. физич. химии. – 2000. – Т.74, №10. – С. 1798-1802.

65. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. Извлечение фенола и его гомологов бинарными смесями кетонов из водных растворов // Журн. прикл. химии. –1993. – Т.66, вып.10. – С. 2300-2304.

66. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред // Журн. физич. химии. – 2007. – Т. 81, № 12. – С. 2278-2283.

67. 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.

68. Ермолаева Т.Н. Закономерности образования экстракционных систем на основе растворителей, смешивающихся с водой // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1998. – Т.41, №2. – С.133-134.

69. Кофанов В.И., Невинная Л.В. Аналитическая химия гидрофильных органических соединений в воде // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т.53, №9. – С.1691-1698.

70. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Харитоновна Л.А. Экстракция фенола циклогексаном из водно-солевых растворов. // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71, №3. – С.512-514.

71. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Мишина А.В. Применение метода сечений для построения тройных диаграмм органический гидрофильный растворитель – высаливатель – во-

- да // Воронеж. технол. ин-т. – Воронеж, 1993. – 12 с. Деп. В ВИНТИ 06.05.93, №1197 В93.
72. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
73. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж: ВГУ, 2003. – 300 с.
74. Masselter S.M., Zemman A.J. Influence of buffer ekectrolite pH on migration behavior of phenolic compounds in coelectroosmotic capillary electrophoresis // J.Chromatogr. – 1995. – V. 693, №2. – P. 359-365.
75. Подолина Е.А. Экстракция фенола и алкилфенолов гидрофильными и гидрофобными кетонами – закономерности и электрохимический анализ неводных концентратов: дис...канд. хим. наук. – Москва, ВЗИПП. – 1995. – 132 с.
76. Перцовский А.Л. Экстракционное концентрирование и газохроматографическое определение фенола и эпихлоргидрина в водных и водно-спиртовых средах // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.315.
77. Takeda Y., Endo K., Katsuta S., Ouchi M. Extraction of sodium and potassium picrates with 15-(2,5-dioxahyl)-15-metil-16-crown-5(lariat 16 C5)into various organic solvents. Elucidation of fundamental equilibria which determine the extraction ability of Na⁺ and K⁺ and the selectivity // Talanta. – 2001. – V.54, №4. – P.575-584.
78. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Рос. хим. журн. – 2004. – Т.XLVIII, №6. – С.51-58.
79. Khachatrian K.S., Pletnev I.V., Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I. Ionic liquids – new solvents for extraction of organic compounds //Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2003». Секция «Химия». М., 2003. – Т.1. – С.169.
80. Mahugo Santana C., Sosa Ferrera Z., Santana Rodriguez J.J. Use of non-ionic surfactant solutions for the extraction and preconcentration of phenolic compounds in water prior to their HPLC-UV detection //Analyst. – 2002. – V. 127, №8. – P.1031-1037.
81. Хачатрян К.С., Полозова А.П., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Плетнев И.В. Имобилизованные ионные жидкости для концентрирования органических соединений. // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.388.
82. Копач С., Генечковская Ц., Коренман Я.И. Экстракция в трехфазных системах. // Межд. Форум «Аналитики и аналитика». – Воронеж, 2003. – Т.1. – С.18.
83. Франковский В.А., Каминский Ю.Л. Экстракционное поведение некоторых фенолов и нафтолов в трехфазной системе водный раствор – ацетон – гексан – сульфат аммония //Армян. хим. журн. – 1989. – Т.42, №2. – С.87-92.
84. Петров Б.И., Темерев С.В., Егорова Л.С. Экстракция фенолов в системах без органического растворителя // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.225.
85. Комаров А.А., Крапивкин Б.А. Извлечение полихлорированных бифенолов из рыбной муки методом ускоренной экстракции под давлением. // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.343.
86. Adamczak H., Jachowska M., Szymanowski J. Ultrafiltration of collid solution containing oxyethylated methyl dodecanoates, phenol and elecrlytes //15 Int. Symp. «ARS Separatoria». – Bydgoszcz, 2000. – P.163-165.
87. Wang Z., Wang J., Zhao F. Экстракция фенола с Triton X – 100 в двухфазной водно-мицеллярной системе //Chin. J.Chem. Ind. Eng. – 2002. – V. 53, №3. – P.269-273.
88. Stone M.A SPE-GC with quantitative transfer of the extraction effluent to a megabore capillary column. /M.A. Stone, L.T. Taylor//Anal. Chem. – 2000. – V.72, №14. – P. 3085-3092.
89. Garcia-Gonzales J., Molina M.J., Rodriguez F., Mirada F. Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide //J.Chem.Eng. Data. – 2001. – V.46, №4. – P.918-921.
90. Сабирзянов А.Н., Ильин А.П., Ахунов А.Р., Гумеров Ф.М. Коэффициенты фазового распределения примесей в системе жидкость – сверхкритический флюид. // Теор. основы хим. технол. – 2001. – Т.35, №5. – С. 492-496.

91. Arce L., Lista A.G., Rios A., Valcarcel M. Screening of polyphenols in grape marc by on-line supercritical fluid extraction-flow through sensor // *Anal. Lett.* – 2001. – V.34, №9. – P. 1461-1476.
92. Vandenburg H.J., Clifford A.A., Bartle K.D., Carroll J. Analytical extraction of additives from polymers // *Analyst.* – 1997. – V. 122, №9. – P. 101-115.
93. Li K., Landriault M., Fingas M., Liompart M. Pressurized solvent-extraction of environmental organic-compounds in soils using a supercritical-fluid extractor. // *Analysis.* – 1998. – V.26, №9. – P.365-369.
94. Латин Н.Н., Банашек В.М., Стасьева О.Н. CO₂ – экстракты – натуральные ингредиенты в косметике и их производстве // *Сырье & упаковка.* – 2005. – №4. – С.23-26.
95. Dahlgran J. Performance evaluation soil samples for volatile organic compounds at the ppb level utilizing solvent encapsulation technology // *Pitt. Cnf. Analyt. Chem. Appl. Spectr.* – New Orleans, 2002. – P.638.
96. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // *Успехи химии.* – 2005. Т.74, №1. – С.41-66.
97. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
98. Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И. Теория и практика сорбционных процессов.– Изд-во Воронежского ун-та, Воронеж, 1998. 278 с.
99. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах. // *Успехи химии.* – 2002. – Т.71, №2. – С. 159-179.
100. Хелль В.Х., Калинин А.И. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем // *Успехи химии.* – 2004. – Т.73, №4. – С.383-403.
101. Юрченко В.В., Верповский Н.С., Зульфигаров О.С., Пилипенко А.Т. Ультрафильтрационное концентрирование фенолов виде 4-нитрофенилазопроизводных и определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // *Журн. аналит. химии.* – 1987. – Т.42, №11. – С.2033-2036.
102. Кирсанов М.П., Сапина Н.В. Излечение фенола и хлороформа из питьевой воды активными углями // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.375.
103. Краснова Т.А. Твердофазная экстракция органических веществ из водных растворов // Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.75.
104. Creaser C.S., Westor D.J. In-membrane preconcentration-membrane inlet mass spectrometry of volatile and semivolatile organic compounds // *Anal. Chem.* – 2000. – V.72, №13. – P.2730-2736.
105. Кузьмина Е.В., Хатунцева Л.Н., Дмитриенко С.Г. Сорбция азопроизводных анилина и фенола пенополиуританами. // Тез. доклада X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», Москва. – 2006. – С.143.
106. Корольков В.В., Кочеткова М.В., Ларионов О.Г., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза // Тез. доклада X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», Москва. – 2006. – С.264.
107. Рощина Т.М., Тверитинова Е.А., Глазкова С.В., Ельцова О.В. Фторуглеродный адсорбент и его применение в газовой хроматографии // *Хроматография на благо России.* – М.: Издательская группа «Граница», 2007. – С.273-281.
108. Davankov V.A., Pyin M.M., Tsyurupa M.P., Penner N.A., Nesterenko P.N. Сверхсшитый полистирол – перспективный материал для предконцентрирования и определения орга-

нических соединений методом ВЭЖХ // Chem. J.Chin. Univ. – 1999. – №20, Suppl. – P. 257.

109. Коренман Я.И., Кобелева Н.С., Болотов В.М., Алымова А.Т. Разделение изомерных ароматических гидроксисоединений методом жидкостной хроматографии на макропористый ионит// Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, №2. – С.332-335.

110. Piangerelli V., Nerini F., Cavalli S. Determination of aromatic amines and phenols in environmental samples by selective SPE elution and HPLC with amperometric detection // Anal. Chim.(Ital.). – 1997. – V. 87, №9-10. – P. 571-582

111. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. – М.: «Наука». – 2002. – 156 с.

112. Юрченко В.В., Зульфигаров О.С., Мельник Д.Н., Пилипенко А.Т. Концентрирование фенолов в виде 4-нитрофенилазопроизводных на полисульфонамидной мембране и их определение высокоэффективной жидкостной хроматографией. // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, №5. – С.457-459.

113. Пилипенко А.Т., Юрченко В.В., Жук П.Ф., Зульфигаров О.С. Концентрирование фенолов из водных растворов пористыми полимерными сорбентами // Химия и технология воды. – 1987. – Т.9, №5. – С. 420-422.

114. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Калинин С.П. Газохроматографическое определение летучих фенолов в воде с пробоотбором на импрегнированный пористый сорбент //Зав. лаб. Диагностика материалов. – 1995. – Т.61, №2. – С.1-4.

115. Медведовская И.И., Тихомировская С.В., Красавина Т.Д., Губкина Л.Н. Сравнение результатов хроматографической идентификации сложных смесей органических соединений// Вестник ОМГУ. 1997, вып 4. – С.34-36.

116. Li K., Landriault M., Fingas M., Liompert M. Pressurized solvent – extraction of environmental organic-compounds in soils using a supercritical-fluid extractor. // Analysis. – 1998. – V.26, №9. – P.365-369.

117. Geschke O., Cammann K. Phenol detection based on tyrosinase immobilized in a new mediator modified electropolymer //Pittsburgh Conf. Presente PITTCO'96 Chicago. – 1996. – P.222

118. Ревельский А.И., Ревельский И.А. Применение метода хромато-масс-спектрометрии и способа ввода больших по объему проб для определения среднелетучих органических соединений в различных средах //Хроматография на благо России. – М.: Издательская группа «Граница», 2007. – С.249 -272.

119. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Ватутина И.В. Влияние Полисорба С на экстракцию фенола смесями растворителей на основе триактил- и триарилфосфатов //Журн. физич. химии. – 1999. – Т.73, №12. – С. 2228-2232.

120. Jauregui O., Galceran M.T. Determination of phenols in water by on-line solid-phase disk extraction and liquid chromatography with electrochemical detection // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V.340, №1-3. – P.191-199.

121. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4. – Вып.4. – С.5-28.

122. Сапрыкин Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. – Харьков: Оригинал, 2007. – 228 с.

123. Hennion V.-C. Hennion M.-C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography // J.Chromatogr. A. – 1999. – V. 856, №1-2. – P. 3-5.

124. Macfarlane J.D. New applications for on-line automated solid phase extraction //Pitt. Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc. – Atlanta, 1997. – P.076P.

125. Vera-Avila L.E., Gallegos-Perez J.L., Camacho-Frias E. Frontal analysis of aqueous phenol solutions in amberlite XAD-4 columns: Implications on the operation and design of solid phase extraction systems // Talanta. – 1999. – V.50, №3. – P. 509-526.

126. Kim K. R., Kim H. Gas chromatographic profiling and screening for phenols as O-isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples // Chem. J. Chin. Univ. – 1999. – №3, Suppl. –

P. 225-229.

127. Сойфер В.С., Ключев Н.А., Мальцева Г.В., Мещеряков С.В. Определение содержания фенола и его алкил-, хлор- и нитропроизводных в водной матрице с использованием угольных сорбентов // Аналитика и контроль. – 2000. – Т.4, №4. – С.370-375.

128. Jung M.-W., Lee D.W., Rhee J.-S., Paeng K.-J. On-line preconcentration with solid-phase extraction for the determination of phenol and chromatography // Anal. Sci. – 1996. – V.12, №6. – P. 981-984.

129. Сапрыкин Л.В., Сапрыкина Л.В. Методология аналитического применения твердофазной экстракции/ Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, вып.3. – С.397-409.

130. Gelencser A.A. Frolyadek-szilard extrakcios eljaras optimalasa kromatografias parameterek alapjan fenolvegyuletek meghatarozara //Magy.kem. folyoir. – 1997. – V.103, №5. – P. 241.

131. Lacorte S., Guiffard I., Fraisse D., Barcelo D. Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS //Anal. Chem. – 2000. – V. 72, №7. – P.1430-1440.

132. Bennet B., Bowler B.F.J., Larter S.R. Determination of C₀ – C₃ alkylphenols in crude oils and waters //Anal. Chem. – 1996. – V.68, №20. – P.3697-3702

133. Helaleh M.I.H., Fujii S., Korenaga T. Column silylation method for determining endocrine disruptors from environmental water samples by solid phase micro-extraction // Talanta. – 2001. – V. 54, №6. – P. 1039.

134. Piangerelli V., Nerini F., Cavalli S. Determination of aromatic amines and phenols in environmental samples by selective SPE elution and HPLC with amperometric detection. // Anal. Chim.(Ital.). – 1997. – V. 87, №9-10. – P. 571-582.

135. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция и хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно-летучих органических соединений водных систем //Тез. доклада III Международной конференции «ЭОС – 2005». – Воронеж, 2005. – С.224.

136. Паносян А.Г., Мамиконян Г.В., Торосян М., Габриэлян Э.С., Мхитарян С.А., Тиракян М.Р., Ованесян А. Определение состава соединений коньяка (бренди) методом хромато-масс-спектрометрического анализа равновесной паровой фазы //Журн. аналит. химии. – 2001. – Т.56, №10. – С. 1078-1086.

137. Бехререв В.Н., Кабина Е.А., Георгиади-Авдиенко К.А. / Парофазная экстракция органических веществ из водных сред. / Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №4. – С. 342-350.

138. Суханов П.Т., Калинкина С.П., Коренман Я.И. Двухстадийное экстракционное концентрирование и определение фенола и 1-нафтола в водных растворах методом ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №12. – С.1245-1249.

139. Бехтерев В.Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием. Патент РФ № 2303476. Опубл. 27.07.2007 г. Бюл.21. 4 с.

140. Гудынка Т.В., Венецианов Е.В., Белоусова М.Я., Авгуль Т.В. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – М.: Наука, 1987. – 200 с.

*Электростальский политехнический институт
(филиал) Московского института стали и сплавов, Россия*

УДК 543.4:543.544.5.068.7:691.1

Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АДДИТИВОВ И МОНОМЕРОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сопоставлены современные спектрометрические и вновь разработанные ВЭЖХ методики определения фенольных аддитивов и мономеров в полимерсодержащих строительных материалах.

Present spectrometric and recently developed HPLC techniques of determination of phenolic additives and phenolic monomers in polymeric building materials are correlated.

Статистические данные показывают, что полимеры по объёму производства составляют примерно столько же, сколько стали, чугуна, проката и цветных металлов, вместе взятых. Значительная часть полимеров используются в производстве строительных материалов [1]. Полимерные строительные материалы – это материалы для пола, стен, пленки, гидроизоляционные и теплоизоляционные материалы, стеклопластики [2], а также клеевые составы [3].

В связи с широким применением полимеров ставится несколько задач, решение которых является актуальным и для строительства. Это задачи количественного прогнозирования стойкости полимерных изделий; задачи вторичного использования полимерных изделий как наиболее подходящего метода переработки полимерных отходов, так как при сжигании полимеров на свалках образуется большое количество ядовитых веществ, включая синильную кислоту и диоксин. Весьма актуальной является задача продления срока службы изделий из полимерных материалов, поскольку при переработке и эксплуатации полимеры подвергаются различным воздействиям, приводящим к ухудшению их свойств и в конечном итоге к разрушению. В самом деле, если удастся продлить время жизни полимерных изделий, например, в 2 раза, то это будет равносильно увеличению их производства в 2 раза.

Поэтому при производстве полимерных материалов или при перера-

ботке их в изделия в полимер вводят добавки – вещества, придающие изделиям необходимые технологические свойства: прочность, эластичность, устойчивость к действию тепла, света, кислот, озона и других реагентов. В основном это дисперсные органические или минеральные компоненты, вводимые в небольших количествах.

Производство химических добавок для полимеров возникло в 20-х годах прошлого столетия. В авиационной, судостроительной, обувной промышленности, а также в строительстве широко применяются изделия из вспененных материалов, получаемых чаще всего с помощью вспенивающих агентов.

Для этих химикатов принята классификация не по химическому строению, а по техническому названию. Можно выделить три направления применения добавок [4]:

- Стабилизация качества при обработке и применении: антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, замедляющие старение пластмасс при производстве или повышающие их рабочие характеристики.

- Регулирование переработки: смазки, разделительные средства или антиадгезивы, предотвращающие нежелательные побочные эффекты при производстве.

- Придание новых свойств: антипирены, пигменты, красители, антистатика или оптические отбеливатели, модифицирующие различные свойства конечных полимеров.

Среди химических процессов, протекающих в полимерах при его старении, наибольшую роль играет термоокислительная деструкция – превращения полимера под влиянием тепла и кислорода.

Эти процессы можно затормозить введением в полимер необходимого количества специальных химических веществ – стабилизаторов. Введение этих добавок заметно повышает стабильность полимеров, стойкость его к внешним воздействиям, расширяет области применения изделий из полимеров и удлиняет сроки их эксплуатации. Без применения стабилизаторов нельзя перерабатывать в изделия такие полимеры, как полипропилен, полиформальдегид, многие синтетические каучуки [5].

Количество стабилизаторов зависит от их эффективности и от некоторых побочных воздействий, которые они могут оказывать на свойства полимеров. Основные стабилизаторы вводят в количестве до 5%.

Для придания полимеру определённого комплекса свойств используют смеси стабилизаторов.

Антиоксиданты защищают полимеры от разрушения под действием тепла и кислорода. Это наиболее важная группа стабилизаторов, применяющихся для защиты почти всех полимерных материалов. Антиоксиданты предотвращают или замедляют те окислительные процессы, которые приводят к старению полимеров, осмолению топлив [6], прогоранию жиров и т. д. Как правило, это соединения фенольного типа или ароматические амины. Наиболее распространённый антиоксидант – 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол). Эффективность фенольного антиоксиданта будет тем выше (при низких температурах), чем слабее связь О-Н в фенольной группе. На практике широко также применяется НЕОЗОН-Д – фенол-нафтиламин и некоторые другие (рис. 1) [5].

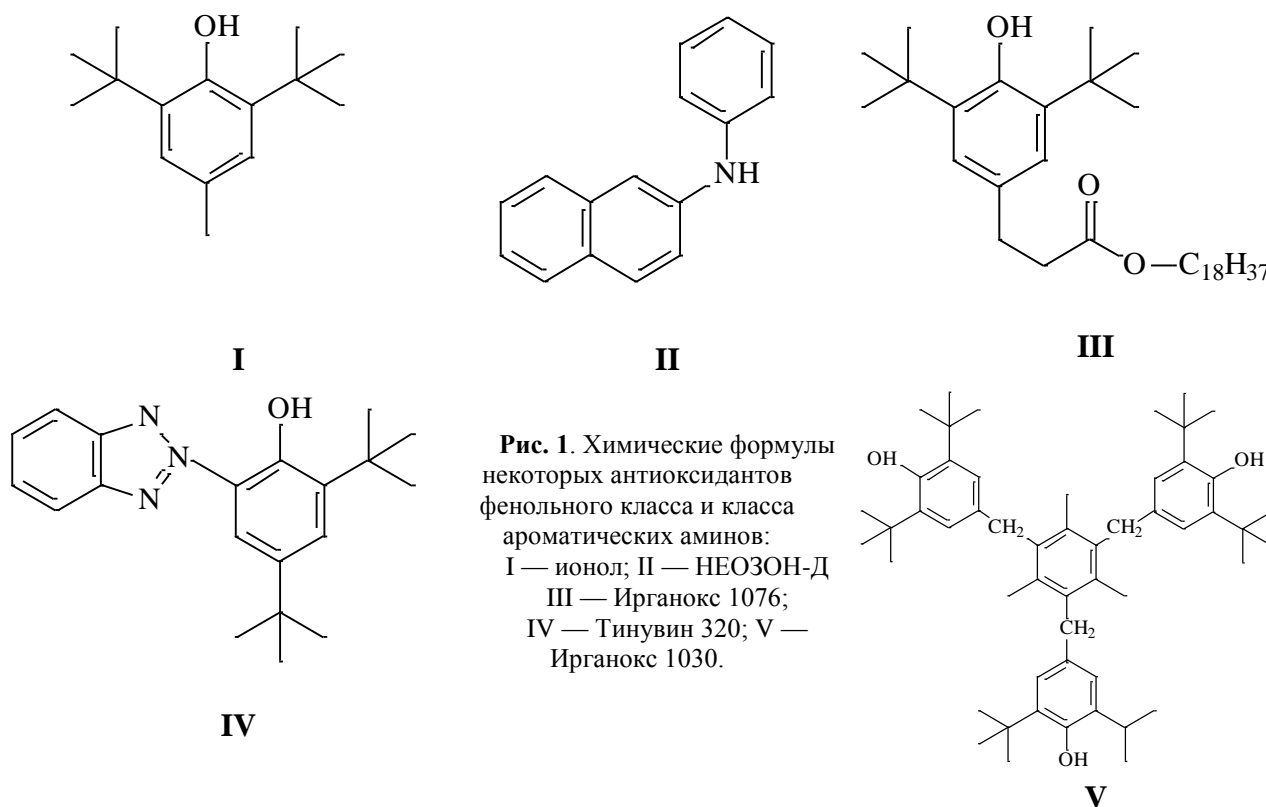


Рис. 1. Химические формулы некоторых антиоксидантов фенольного класса и класса ароматических аминов:
 I — ионол; II — НЕОЗОН-Д
 III — Ирганокс 1076;
 IV — Тинувин 320; V — Ирганокс 1030.

Кроме того, к полимерным строительным материалам предъявляются следующие требования: они должны быть нелетучи, должны быть неядовитыми, не иметь запаха, быть стойкими в условиях эксплуа-

тации. Присутствие мономера — фенола в полимерах нежелательно, и даже недопустимо, если их содержание достаточно высокое вследствие того, что они придают

токсичность полимерам и интенсифицируют процесс старения [7].

Присутствие фенольного мономера, а также других низших фенолов, являющихся экотоксикантами, не допустимо с точки зрения экологии жилищного помещения [8], потому, что жилище и офис для человека техногенной цивилизации является своеобразной экологической нишей, в которой он проводит до 90 % времени своей жизни. В средствах массовой информации нередко говорится о том, что многие полимерные строительные материалы в процессе эксплуатации могут выделять в воздух большое количество вредных веществ (фенолы, формальдегид, стирол, бензол и т. п.), концентрация которых в отдельных случаях превышает предельно допустимые концентрации (ПДК), образуя при этом так называемые "фенольные" дома [9].

Поэтому актуальным для аналитической химии полимеров является решение задачи определения содержания фенольных экотоксикантов в присутствии добавок фенольного класса (далее в тексте — фенолов) в полимерах материалах, в том числе строительного назначения.

Методы определения фенолов в строительных материалах классифицируют по разным критериям. По необходимости предварительной пробоподготовки различают две большие группы: методы прямого определения без предварительной пробоподготовки и методы со стадией экстракции — извлечения определяемых веществ из полимерной матрицы и, возможно, их концентрирования.

К первой группе относятся спектрометрические методы (ИК-, УФ-, масс-спектрометрия), термические методы анализа и т.д. Они отличаются использованием сложных и дорогостоящих приборов, позволяющих получить воспроизводимые результаты с меньшей затратой времени по сравнению с методами, которые требуют пробоподготовки [11].

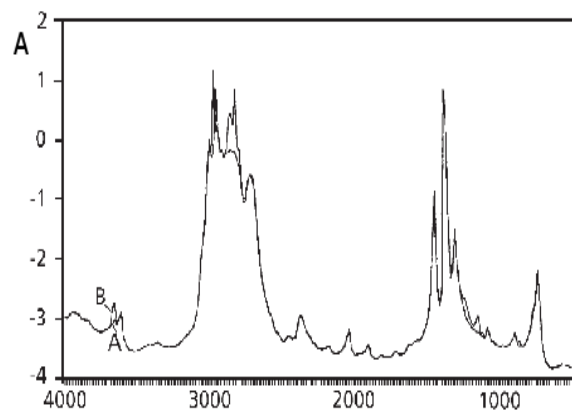


Рис. 2. ИК-спектры полимеров [6]: А — полимер, не содержащий ионола, В — полимер, содержащий ионол. Выходной сигнал ионола, поглощающего в области 3650 см^{-1} , недостаточно интенсивен

Так, в [11] ионол определяли в полиэтилене низкой плотности методом ИК-спектроскопии. Этой методикой устанавливали концентрацию и других добавок (silica, Amide E). Однако выходной сигнал определяемого ионола не достаточно интенсивен, что может сказываться на точности определения. Действительно, шумы спектрофотометра в аналитической области ИК-спектра может мешать обработке сигнала по регрессивной модели, используемой в данной работе (рис. 2).

Метод УФ-спектроскопии в отличие от ИК-спектроскопии пока не находит широкого применения для решения этой проблемы. Метод масс-спектрометрии высокоинформативен (рис. 3), однако отличается высокой стоимостью единичного анализа и требует наиболее высокой квалификации оператора [10].

Представителями второй группы методов являются гибридные методы, в частности, хроматографические, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая, тонкослойная и гель-проникающая хроматография, высоковольтный электрофорез и т.д. Эти методы предполагают выделение аналитов из полимерной матрицы, их разделение на различных сорбентах и последующее определение с помощью соответствующих детекторов. Наиболее перспективным является ВЭЖХ [13].

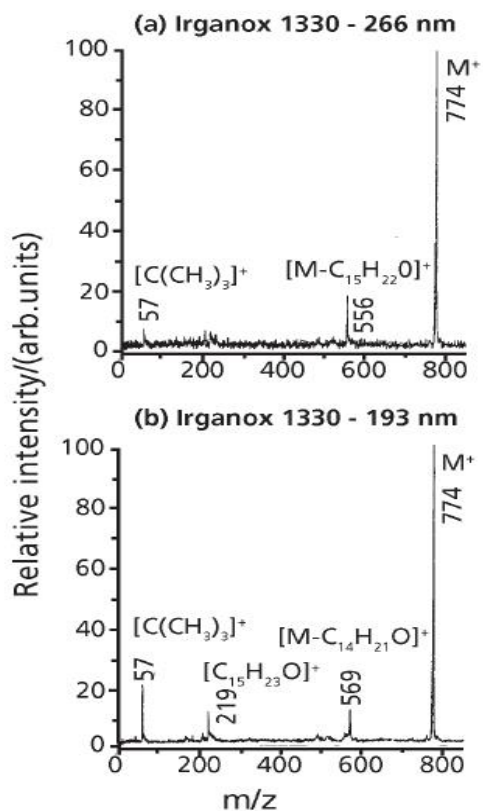


Рис. 3. Фото-ионизационный масс-спектр Ирганокс 1330 на: а) 266 нм б) 193 нм [12]

В работе [14] дано описание методики определения фенольных антиоксидантов — ионола, Ирганокс 1010 и Ирганокс 1076 при совместном присутствии других добавок (метилгидроксиэтилбензол, Amide E) в экстракте CH_2Cl_2 из полиэтилена. В данной работе использовали градиентный режим, нормально-фазовую подвижную фазу (смеси гептана и метилен хлорида) и УФ-детектор (рис. 4).

На кафедре химии ВГАСУ были разработаны методики контроля фенолов в строительных материалах с применением микроколоночной ВЭЖХ. Для выделения фенолов из полимерной матрицы использовали органические растворители, хорошо сочетающиеся с подвижной фазой обращённо-фазовой ВЭЖХ такие как ацетонитрил и изопропанол (ИПС). Последний привлекает внимание в качестве экстрагента, так как имеет экономическое преимущество перед ацетонитрилом и менее токсичен (ПДК в воздухе рабочей зоны для ИПС в 100 раз больше, чем для ацетонитрила). ИПС успешно применили для определения

ионола в перцовом пластыре, который имеет полимерную основу [15].

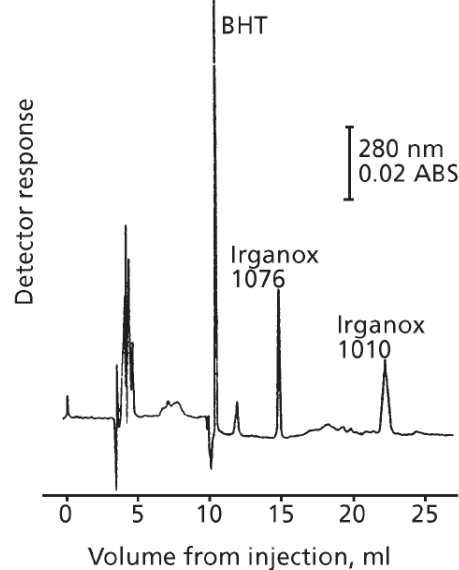


Рис. 4. Хроматограмма разделения антиоксидантов фенольного типа в 100 мкл CH_2Cl_2 экстракте из 2,076 г полиэтилена. Применяли градиентный режим, элюентом которого являются смеси гептана и CH_2Cl_2 . УФ-детектор [11]

Алгоритм выполнения анализа фенолов в строительных полимерсодержащих материалах наглядно приведен на блок-схеме (рис. 5). Суть данной методики заключается в следующем: фенольные соединения в измельчённых образцах строительных материалов извлекали в жидкую фазу смесью ацетонитрил-вода в объёмном соотношении 4:1. Для выделения органической фазы необходимо добавить высаливатель сульфат аммония в полученную жидкую фазу до насыщения. При этом на поверхности водно-солевого раствора образуется слой ацетонитрильного экстракта, содержащего фенольные соединения, который уже готов для анализа на хроматографе. Схема пробоподготовки для случая ИПС аналогична. Анализ проводили в изократическом режиме на хроматографе «Миличром-5» с колонкой размером 2×80 мм, заполненной сорбентом Диасорб 130С₁₆Т. Подвижная фаза обращённо-фазовая — смесь ацетонитрил-вода (4:1 по

объёму). Аналитическая длина волны — 274 нм.

В органической фазе содержится некоторое количество воды — от 2 % в случае ИПС и 6 % в случае ацетонитрила, поэтому её правильнее называть водно-органической. Найдено, что присутствие воды влияет на распределение фенолов в экстракционных системах, и в конечном итоге влияет на эффективность этих систем. Наблюдалось увеличение величины *D* в более обводненных экстрагентах (см. табл. 1). Очевидно, что этот эффект вызван увеличением растворимости фенолов в более полярном смешанном растворителе. Таким образом, выявлен синергетический эффект от увеличения содержания воды в бинарном полярном экстрагенте вода-ацетонитрил.

Таблица 1

Коэффициенты распределения фенолов в системах ацетонитрил — водный раствор сульфат аммония с концентрацией от 16 до 43 %.

| Ф _{ацетонитрил} | Фенол | о-Крезол |
|--------------------------|-------|----------|
| 0.685 | 490 | 420 |
| 0.840 | 450 | 370 |
| 0.870 | 420 | 340 |
| 0.915 | 390 | 275 |
| 0.936 | 330 | 240 |
| 0.941 | 280 | 190 |

Ф_{ацетонитрил} - объёмное содержание ацетонитрила в образующейся органической фазе.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения *D* фенолов в экстракционных системах, где в качестве экстрагента применяли ИПС. В отличие от ацетонитрила, молекулы ИПС способны образовывать межмолекулярные водородные связи с молекулами определяемых фенолов. Этим объясняется результат сравнения данных двух приведенных таблиц, который показывает, что коэффициенты *D* в системах с ИПС больше в 2-5 раз, чем в системах с ацетонитрилом.

Таблица 2

Коэффициенты распределения фенолов в системах ИПС — насыщенный водный раствор сульфата аммония

| Извлекаемые вещества | <i>D</i> | lg <i>P</i> |
|---------------------------------------|----------|-------------|
| Гидрохинон | 470 | 0,56 |
| Резорцин | 510 | 0,80 |
| Пирокатехин | 550 | 0,91 |
| Фенол | 590 | 1,64 |
| о-Крезол | 670 | 2,13 |
| 2-трет-бутилфенол | 845 | 3,35 |
| 4-метил-2,6-дипрет-бутилфенол (ионол) | 950 | 5,54 |
| 2,4,6-тритрет-бутилфенол | 980 | 6,76 |

Однако, применение ИПС, как более сильного растворителя по сравнению с ацетонитрилом, в качестве экстрагента, возможно, влияет как на форму пика, так и на точность хроматографического анализа. Поэтому разумно в этом случае разбавить полученный водно-изопропанольный экстракт водно-ацетонитрильным элюентом.

Результаты анализа показывают присутствие во всех исследованных типичных для офисных и жилищных помещений строительных материалах (линолеуме, обоях, панелях, и т.д.) антиоксидантов фенольного класса — ионола и других, не оказывающих вредного воздействия на организм человека, а также присутствие низших фенолов (фенола, крезолов и др.), которые являются экотоксикантами. Ясно, что необходимо контролировать содержание последних в строительных материалах не только с позиции материаловедения, но и с позиции безопасности жизнедеятельности человека. Следует отметить, что в лабораторных условиях материалы специально подвергали агрессивному воздействию УФ-излучения, тепла и органических растворителей, что не совсем типично для условий жилья и офиса. Поэтому в целом испытанные образцы материалов безопасны при правильной эксплуатации.

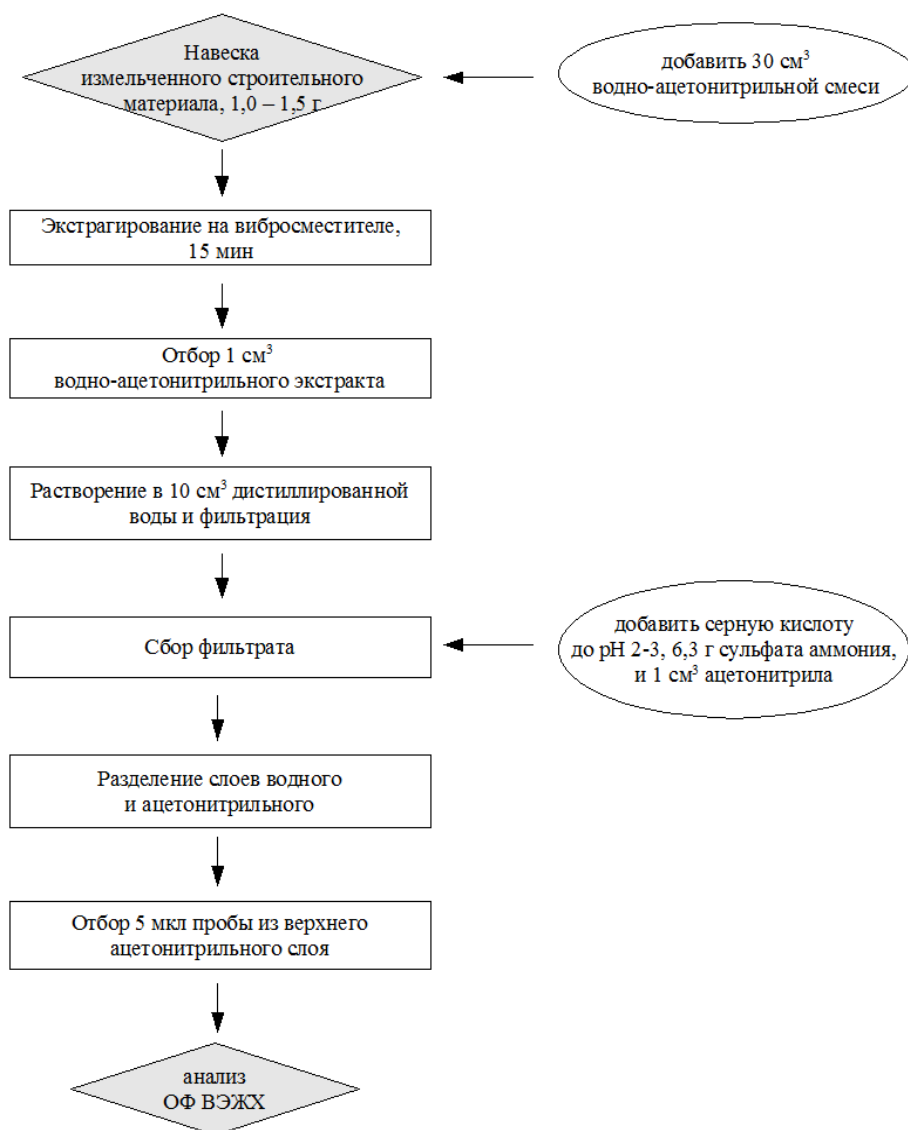


Рис. 5. Блок-схема анализа фенолов в строительных полимерсодержащих материалах методом ВЭЖХ с применением экстрагента-ацетонитрила и высаливателя сульфата аммония.

Сравнительная характеристика современных спектрометрических и разработанных ВЭЖХ методик определения фенольных аддитивов и мономеров в полимерсодержащих строительных материалах.

Таблица 3

| Характеристика | Спектрометрические методики | | | Разработанные ВЭЖХ методики |
|----------------|--|---|---|---|
| | ИК-спектроскопия | КР-спектроскопия | Масс-спектрометрия | |
| Преимущества | Прямое определение без предварительного выделения аналитов из полимерной матрицы . Минимизирует трудозатраты | Как и ИК-спектроскопия, возможен дистанционный анализ образца | Как и ИК-спектроскопия, но более информативен и ниже предел обнаружения | Повышение чувствительности за счёт концентрирования и разделения, высокая селективность анализа |
| Недостатки | Возможна неточность определения из-за низкого выходного сигнала при содержании аналита < 5% | Как и ИК-спектроскопия, но используется гораздо реже | Сложное и дорогостоящее оборудование, высокие требования к квалификации оператора | Требуются дополнительные стадии пробоподготовки, сравнительно дорогое оборудование |

В табл. 3 дана краткая сравнительная характеристика методик, используемых для определения фенольных добавок и мономеров в строительных полимерных материалах. Для всех методик общим являются высокие требования к квалификации оператора и наличия сложных дорогосто-

ящих приборов, что наиболее характерно для масс-спектрометрии.

Разработанные методики ВЭЖХ могут быть рекомендованы для контроля фенолов при сертификации полимерных строительных материалов.

Список литературы

1. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры? // Соросовский Образовательный Журнал. - 2000. - Т.6. - №12. - С. 48-55.
2. Марцинчик А.Б., Шубенкин П.Ф. Определение свойств и качества строительных материалов в полевых условиях. - М.: Стройиздат. - 1983. - 119 с.
3. Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве). - М.: Высш. шк. - 1970. - 368 с.
4. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Изд-во МИТХТ им. Ломоносова. - 1993. - 248 с.
5. Вавржин Ф., Крчма Р. Химические добавки в строительстве. - М.: Стройиздат. - 1964. - 288 с.
6. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - Л.: Химия. - 1985. - 312 с.
7. Вернигорова. В.Н., Макридин. Н.И., Соколова Ю.А. Современные химические методы исследования строительных материалов. - М.: Химия. - 2003. - 224 с.
8. The ecology of building materials / Bjorn Berge. Architectural Press. - 2001. - 453 pp.
9. Дударева Е. Москва фенольная // Приложение к газете "Коммерсантъ". - 2007. - № 13 (3589).
10. Determination of additives in Polymers and Rubbers / Roy Crompton. Rapra Technology. - 2007. - P. 451.
11. Vigerust B., Kolser K., Nordenson S., Hericsen A. and Kleveland K. Quantitative Analysis of Additives in Low-Density Polyethylene Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration // Applied Spectroscopy. - 1991. - Vol. 45. - Issue 2. - P. 173-177.
12. Wright S.J., Dale M.J., Langridge-Smith P.R.R., Zhan Q. and Zenobi R. Selective in situ detection of polymer additives using laser mass spectrometry // Analytical Chemistry. - 1996. - Vol. 68. - Issue 20. - P. 3585-3594.
13. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филлипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
14. Schabron J.F. and Fenska L.E. // Analytical Chemistry. - 1980. - Vol. 52. - Issue 9. - P. 411.
15. Рудаков О. Б., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудакова Л.В. Определение капсаиноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т. 8. - Вып. 2. - С. 339-345.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

УДК 541.183.2: 543.544.45

О.Б. Рудаков, Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина

НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрено хроматографическое поведение фенольных стабилизаторов полимеров (антиоксидантов) в условиях микроколоночной нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Найденны зависимости параметров удерживания от суммарной полярности подвижной фазы. Обсуждены пути оптимизации хроматографического разделения рассмотренных соединений.

The chromatographic behavior of phenolic stabilizers (antioxidants) in polymers in the conditions of microcolumn normal phase HPLC is considered. Dependences of keeping parameters on integral polarity of mobile phase are found. Fractionation optimization of the considered compounds is discussed.

Введение

Гидрофобные *орто*-замещенные фенольные соединения активно применяют в качестве антиоксидантных добавок в полимеры с целью их стабилизации при световом и термическом воздействии [1]. Наряду с малотоксичными гидрофобными фенолами в пластмассы и композиты добавляют и низшие фенолы, которые относятся к опасным экотоксикантам. Актуальной остается проблема контроля не только суммы свободных фенолов (фенольного индекса) в полимерных материалах, но и определение их конкретного состава. Для этих целей возможно использование так называемых методов прямого определения. К ним относятся ИК- и КР-спектроскопия, масс-спектрометрия и другие методы. Они отличаются использованием сложных и дорогостоящих приборов, позволяющих получить воспроизводимые результаты с малой затратой времени по сравнению с методами, которые требуют дополнительных стадий пробоподготовки. Однако ограниченная доступность приборов такого типа нередко приводит к непопулярности методов прямого определения. Вместе с тем, отсутствие предварительного выделения аналитов из полимерной матрицы, их концентрирования и разделения может отрицательно сказываться на уровне выходного сигнала прибора. Действительно, в работах, приведенных в [1], указывают на возможную не-

точность методик прямого определения добавок, когда шум усиливается в области детектирования требуемого вещества.

Как показывает практика, в этом случае предпочтение отдают методу высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В качестве экстрагента для выделения антиоксидантов фенольного типа из полимеров применяют различные органические растворители, такие как хлороформ, дихлорметан, толуол, спирты (метанол, изопропанол), ацетонитрил, диэтиловый эфир и их смеси. Для того, чтобы исключить присутствие олигомеров и полимеров с низкой молекулярной массой в органическом экстракте, которые могут необратимо засорять хроматографические колонки, стадию пробоподготовки проводят при низких температурах [1].

Наиболее популярным является обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ). Однако, учитывая плохую растворимость гидрофобных фенолов в полярных растворителях, используемых в ОФ ВЭЖХ, в данной работе проанализированы возможности нормально-фазового варианта ВЭЖХ для контроля состава фенольных аддитивов в полимерах.

Известны следующие основные закономерности нормально-фазовой хроматографии фенолов [2-5]: удерживание возрастает с увеличением полярности фенола; с уменьшением числа атомов углерода в молекуле; по мере уплощения молекулы и при увеличении числа π -электронов (для поли-

ядерных соединений). Удерживание фенолов уменьшается с увеличением степени экранирования гидроксильной группы *орто*-заместителями; при увеличении полярности подвижной фазы; по мере дегидроксилирования поверхности адсорбента. Данные закономерности хорошо изучены на фенолах, имеющих низкую или умеренную гидрофобность (критерий гидрофобности Шатца [3] для них находится в диапазоне $H=1-18$).

Целью настоящей работы было изучение особенностей хроматографического поведения *орто*-замещенных фенольных соединений с $H>18$ на типичной нормально-фазовой микроколонке, заполненной адсорбентом из силикагеля.

Экспериментальная часть

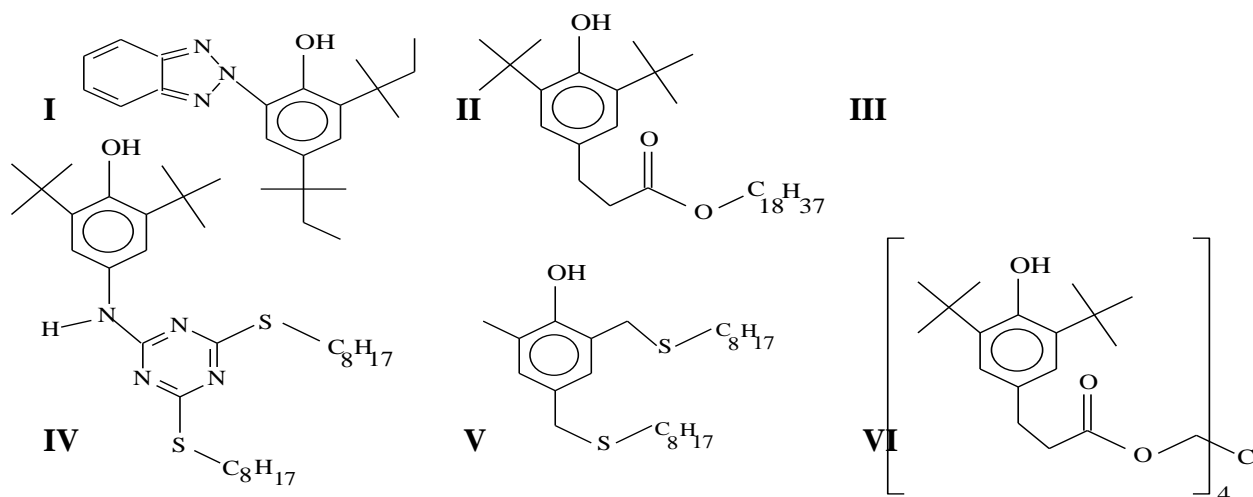
Параметры хроматографического удерживания измеряли на приборе «Милихром-4» (Научприбор, Россия) с использованием стальной микроколонки 2×62 мм, наполненной адсорбентом Силасорб 600 со сферическими частицами размером 5 мкм.

Подвижные фазы получали смешиванием заданных объемов растворителей, неаддитивность объемных свойств в расчете концентрации компонентов не учитывали. Для приготовления подвижных фаз использовали перегнанные, отфильтрованные от

механических примесей изооктан эталонный и изопропиловый спирт (ИПС) химически чистый. Подвижные фазы непосредственно перед использованием деаэрировали выдерживанием под вакуумом в течение 2 мин. Расход подвижной фазы – 100 мкл/мин.

Оптимальную аналитическую длину волны определяли хроматографированием образцов в поливолновом режиме. Объекты исследования - образцы аддитивов (соединения I-VI) для полимеров, эластомеров и синтетических волокон фирмы Ciba (Швейцария), для сопоставления взяли бензол, фенол, *орто*-крезол, гваякол (*орто*-метоксифенол) и β-нафтол. Фенол, *орто*-крезол, гваякол и β-нафтол регистрировали при $\lambda=270$ нм, а аддитивы I-VI при $\lambda=280$ нм.

Растворимость соединений определяли полуколичественно. К растворимым относили те соединения, образцы массой 0,02 г которых полностью растворимы в 5 мл растворителя при комнатной температуре. Соединения относятся к малорастворимым, если их образцы той же массы растворяются не полностью или только при нагревании, к нерастворимым - образцы не растворялись и при нагревании.



Результаты и их обсуждение

В [2-5] показано, что между гидрофобностью адсорбатов и параметрами

удерживания, а также между параметрами удерживания и концентрацией полярного модификатора прослеживаются монотонные нелинейные или линейные в полулога-

рифмических или логарифмических координатах зависимости типа

$$\lg A = p + mB, \quad (1)$$

$$\lg A = a + b \lg C, \quad (2)$$

где A – коэффициент ёмкости, объем или время удерживания; B – число атомов углерода или критерий гидрофобности, C – концентрация модификатора, параметр полярности или элюирующей способности подвижной фазы.

Для сопоставления гидрофобности соединений, не являющихся гомологами, воспользуемся более точным, чем сумма гидрофобных атомов, критерием гидрофобности Шатца [4]:

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f}, \quad (3)$$

где n_h – число элементарных гидрофобных фрагментов в молекуле, т.е. сумма атомов углерода и галогенов, а n_f – число полярных функциональных групп.

Для оценки полярности подвижной фазы применим рациональный параметр полярности P° [5], являющийся среднеарифметической величиной от нормализованных параметров полярности Снайдера P' , Димрота-Райхардта $E_T(30)$, параметра растворимости Гильдебранда δ_T и диэлектрической проницаемости ε_r . Этот показатель более универсален, чем концентрация конкретного модификатора в том или ином разбавителе, он позволяет количественно сопоставлять полярность подвижных фаз, состоящих из разных модификаторов и разбавителей.

Анализ экспериментальных данных показал, что в нормально-фазовой ВЭЖХ высокогидрофобных фенолов ($H > 18$) для приведенных выше зависимостей (1) и (2) коэффициенты корреляции низки. Благоприятные условия хроматографирования высокогидрофобных соединений лимитируются их растворимостью в подвижной фазе и ее полярностью. Оптимальные подвижные фазы имеют, как правило, повышенное содержание модификаторов средней полярности [4-5]. Определим их сум-

марную полярность $P^\circ_{\text{сум}}$ по аддитивному уравнению

$$P^\circ_{\text{сум}} = \sum \varphi_i P^\circ_i, \quad (4)$$

где P°_i – полярность, а φ_i – объемная доля i -го растворителя. Найдем, что она находится в диапазоне значений 0,024-0,047. Например, для бинарных подвижных фаз изооктан – ИПС уравнение (4) примет вид

$$P^\circ_{\text{сум}} = [0,362C + 0,017(100 - C)]/100, \quad (5)$$

где 0,362 – полярность ИПС, а 0,017 – полярность изооктана, C – объемный процент ИПС.

В условиях нормально-фазовой ВЭЖХ, рекомендованной в [4-5] для ВЭЖХ гидрофобных веществ, большую роль играет, наряду с адсорбционным, распределительный механизм разделения. При этом разительных отличий между параметрами удерживания соединений с величинами H , находящимися в диапазоне 20-40, не наблюдалось.

В [4-5] при оптимизации условий ВЭЖХ за основу предлагается статистический подход – “подобное хроматографировать в подобных условиях”, избегая экстраполяции в область априорно неоптимальных решений. Вместе с тем для выявления особенностей хроматографических свойств аналитов необходимы количественные исследования, захватывающие области с неоптимальными крайне низкими или избыточно большими объемами удерживания.

В табл. 1 приведены объемы удерживания V_R ряда соединений, критерий гидрофобности H которых варьирует от 2,0 до 62,1. V_R измеряли при разных концентрациях ИПС в изооктане (0-30 об. %, $P^\circ_{\text{сум}} = 0,017-0,121$). Изооктан несколько лучше, чем гексан растворяет анализируемые вещества. ИПС использовали, как наиболее изученный и чаще всего применяемый модификатор в жидкостно-адсорбционной хроматографии. Из табл. 1 видно, что при концентрации модификатора 0,1 % в подвижной фазе увеличение гидрофобности соединения на один порядок приводит к уменьшению объема удерживания также на

порядок. Дальнейшее повышение полярности подвижной фазы вызывает резкое уменьшение разницы в объемах удерживания. Величины V_R соединений с $H > 16$ при $C \geq 1$ % становятся очень близкими.

Малые отличия в порядке элюирования слабо зависят от величины H . При элюировании чистым изооктаном адсорбированные низкомолекулярные фенолы вымываются из колонки медленно ($V_R > 2500$ мкл), порядок удерживания высокогидрофобных соединений не коррелирует с величиной H .

Из этих наблюдений можно заключить, что при отсутствии или низкой концентрации ИПС удерживание низших фенолов и β -нафтола обусловлено в первую очередь сильной водородной связью с гидроксилами поверхности силикагеля. Дополнительный вклад в удерживание β -нафтола, обратный гидрофобному влиянию, вносит плоская структура с увеличенным числом π -электронов.

Таблица 1
Объемы удерживания фенолов V_R (мкл) при разных концентрациях модификатора C (% об.) в подвижной фазе изооктан — ИПС, расход подвижной фазы 100 мкл/мин.

| Соединение | H | Концентрация ИПС (% об.) | | | | | | |
|---|------|--------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| | | 0 | 0,1 | 1 | 5 | 7,5 | 10 | 30 |
| Фенол | 2,0 | 2630 | 2277 | 1005 | 410 | 305 | 280 | 205 |
| <i>орто</i> -Крезол | 3,0 | 2886 | 2608 | 789 | 305 | 271 | 243 | 210 |
| Гваякол | 3,0 | 908 | 820 | 530 | 348 | 310 | 290 | 290 |
| Бензол | 6,0 | 180 | 176 | 168 | 162 | 160 | 159 | 159 |
| β -нафтол | 6,0 | 2680 | 2294 | 996 | 424 | 316 | 293 | 286 |
| I | 16,3 | 267 | 190 | 180 | 176 | 170 | 170 | 169 |
| II | 18,1 | 205 | 200 | 176 | 153 | 158 | 158 | 157 |
| III | 20,3 | 315 | 231 | 189 | 180 | 180 | 180 | 178 |
| IV | 24,1 | 995 | 280 | 186 | 169 | 166 | 165 | 165 |
| V | 28,3 | 272 | 199 | 174 | 159 | 163 | 163 | 160 |
| VI | 62,1 | 418 | 256 | 186 | 182 | 180 | 180 | 181 |
| Полярность $P_{сум}^{\circ} \cdot 10^2$ | | 1,70 | 1,73 | 2,05 | 3,43 | 4,29 | 5,15 | 12,10 |

Аномально большой объем удерживания IV при элюировании изооктаном обусловлен, вероятно, участием в специфических взаимодействиях с адсорбентом группы $-NH-$, сопряженной с ароматическим триазиновым гетероциклом. В целом, для соединений I-VI специфические взаимодействия существенно ослаблены гидрофобными и (или) внутримолекулярно координированными *орто*-заместителями.

Для фенолов важной является не только доступность группы $-OH$, но и параллельная ориентация бензольного кольца к поверхности силикагеля [3]. Чем больше молекула, тем доступней ее сорбционно-активные фрагменты для взаимодействия с поверхностью адсорбента, тем дольше удерживание. Вероятно, с ослаблением

специфической адсорбции полярной группы возрастает роль ориентационной составляющей, которая определяется стереохимическими особенностями хроматографируемого соединения. Например, разделение фуллеренов ($H=60-94$) происходит не по числу атомов углерода, а по ориентации той или иной структуры к поверхности адсорбента [6]. Если эти структуры одинаковы, тогда и времена удерживания фуллеренов равны. В этом плане показательные хроматографические свойства аддитива VI ($H=62,1$), которые практически не отличаются от свойств аддитивов, имеющих в 2-3 раза меньшую гидрофобность. Скорее всего, это соединение способно адсорбироваться только одним фенольным фрагментом, а размеры гидрофобного «поплавок» и

наличие в нем того или иного числа полярных групп играют второстепенную роль.

В [4] приведен пример монотонно угасающего влияния числа атомов углерода на параметры удерживания для фталатов гомологов при хроматографировании на силикагеле элюентом гексан - ИПС (99,9:0,01). Времена удерживания гидрофобных гомологов, отличающихся друг от друга на 8 метиленовых групп и имеющих $N=22$ и 14 , оказались близки, существенное различие имело место в удерживании толь-

ко между высшими и низшими гомологами и между первыми членами гомологического ряда фталатов. Абсолютно такая же тенденция имеет место и в полученных нами данных. Низшие фенолы заметно дольше удерживаются, чем высшие. Однако при возрастании полярности подвижной фазы эффективность и селективность нормально-фазовой хроматографической системы стремительно падает и разница в величинах удерживания уменьшается (см. в качестве примера рис. 1).

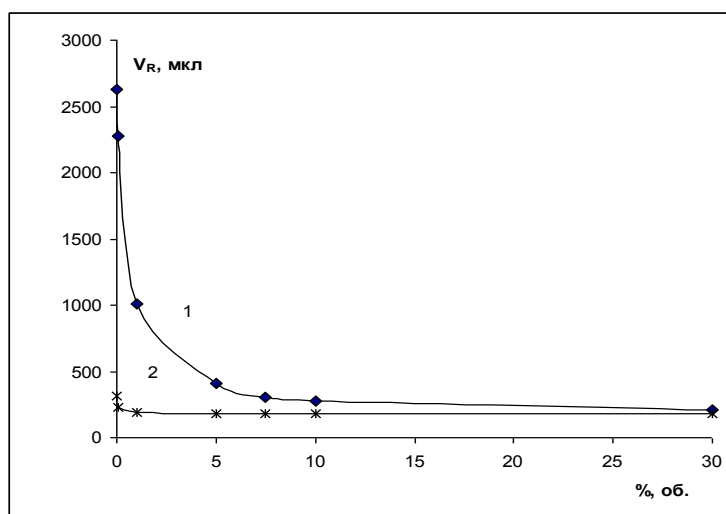


Рис.1. Зависимость объемов удерживания сорбата от концентрации полярного модификатора (ИПС) в выбранных условиях микроколоночной нормально-фазовой ВЭЖХ: 1 – фенол; 2 – аддитив III

Оказалось, что для соединений I-VI роль специфических взаимодействий адсорбат - адсорбент снижается при возрастании полярности подвижной фазы особенно резко, заметно резче, чем для низкогидрофобных фенолов. Это означает, что ослабленная способность экранированного фенольного фрагмента вытеснять с поверхности адсорбента эквивалентный объем молекул полярного модификатора (в конкретном случае, ИПС) даже при незначительном увеличении концентрации ИПС исчезает. Решающее влияние на удерживание начинают оказывать межмолекулярные взаимодействия сорбата с элюентом, характеризующие коэффициентом распределения между подвижной фазой и тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы на поверхности силикагеля. Объемы удерживания I-VI становятся сопоставимыми с объемом удерживания слабо сорбируемого бензола. Со-

гласно модели Скотта – Кучеры при увеличении концентрации полярного модификатора адсорбент дезактивируется за счет образования нескольких околоповерхностных слоев, состоящих из воды и полярного компонента подвижной фазы [3].

Следует подчеркнуть, что специально-го обезвоживания неподвижной и подвижной фазы в данной работе, моделирующей обычную хроматографическую практику, не проводили. Элюент, согласно определениям по методу Фишера, содержал не менее 0,1 % воды, что достаточно для образования на силикагеле монослоя воды, поверхность которого при наличии в подвижной фазе 1÷2 % ИПС на адсорбенте формируется несколько слоев полярного модификатора.

Компьютерная экспертиза экспериментальных данных показала, что наиболее адекватно все найденные зависимости $V_R=f(P_{сум}^{\circ})$ описываются рациональной

функцией с 4 эмпирическими коэффициентами

$$V_R = (a + bP_{сум}^{\circ}) / (1 + cP_{сум}^{\circ} + dP_{сум}^{\circ 2}) \quad (6).$$

Значения полученных коэффициентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эмпирические коэффициенты для рациональной функции $V_R = f(P_{сум}^{\circ})$.

| Соединение | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | Коэффициент парной корреляции <i>R</i> |
|-------------|----------|----------|----------|----------|--|
| Фенол | -124,1 | -11896 | -63,6 | -151,4 | 0,9999 |
| Орто-крезол | 63,3 | -11712 | -57,6 | -234,2 | 0,9998 |
| Гваякол | 242,4 | -22300 | -61,7 | -351,6 | 0,9994 |
| Бензол | 166,9 | -10531 | -61,5 | -74,4 | 0,9989 |
| β-нафтол | 38,6 | -21788 | -52,9 | -775,2 | 0,9999 |
| I | 186,8 | -11019 | -57,0 | -117,0 | 0,9999 |
| II | 118,8 | -10502 | -78,4 | 139,3 | 0,9996 |
| III | 182,3 | -10920 | -58,9 | -33,8 | 0,9998 |
| IV | 169,6 | -10139 | -58,1 | -49,8 | 0,9999 |
| V | 173,5 | -10323 | -57,7 | -94,7 | 0,9991 |
| VI | 173,8 | -10432 | -59,8 | 26,1 | 0,9999 |

Для определения объемного процента ИПС в подвижной фазе с искомой полярностью получено уравнение (7).

$$C = 289,86P_{сум}^{\circ} - 4,93 \quad (7)$$

Интерполяцией из эмпирических уравнений (6) можно установить удерживание рассмотренных соединений при любой промежуточной концентрации модификатора и оптимизировать эффективность и селективность разделения двух или более фенолов, используя стандартные методы планирования эксперимента. Например, оптимальные условия разделения фенола, гваякола и аддитивов I-VI определены при содержании в подвижной фазе 2 % ИПС ($P_{сум}^{\circ} = 0,024$). Для данной хроматографической системы диапазон полярности подвижной фазы, в котором целесообразен поиск оптимальных условий хроматографирования I-VI, составляет 0,0173-0,024. По-видимому, для улучшения селективности вместо нескольких процентов ИПС предпочтительней взять менее полярные модификаторы - диоксан, хлороформ или этилацетат, в которые ИПС можно добавить третьим компонентом, но в незначительных количествах. $P_{сум}^{\circ} = 0,024$ соответ-

ствует 5 % этих модификаторов в изооктане. Они в меньшей степени будут дезактивировать адсорбент и слабо конкурировать в процессе межмолекулярного взаимодействия адсорбат – адсорбент. С другой стороны, в таких растворителях растворимость гидрофобных соединений максимальна (табл. 3).

Если принять, что при больших концентрациях модификатора решающую роль играет распределительный механизм хроматографии, тогда улучшение растворимости сорбата в околоповерхностных слоях модификатора (неподвижной жидкой фазе) закономерно приведет к изменению коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. В случае трехкомпонентного элюента можно представить себе образование на поверхности силикагеля чередующихся слоев воды, ИПС и, наконец, менее полярного модификатора, который уже непосредственно контактирует с подвижной фазой.

Обнаруженное смещение диапазона оптимальной полярности подвижной фазы по сравнению с литературными данными по разделению фенолов на стандартных колонках может быть отнесено к особенно-

Таблица 3

Растворимость соединений I-VI в растворителях для ВЭЖХ: НР – практически нерастворимое, МР – малорастворимое, Р – хорошо растворимое при комнатной температуре

| Соединение | Растворитель | | | | | | | | | |
|------------|--------------|---------|-------------|-----|--------|------------|---------|-----------|--------|---------|
| | Вода | Метанол | Ацетонитрил | ИПС | Ацетон | Этилацетат | Диоксан | Хлороформ | Гексан | Изоктан |
| VI | НР | НР | МР | НР | Р | Р | Р | МР | НР | МР |
| V | НР | МР | МР | Р | Р | Р | Р | Р | МР | МР |
| IV | НР | МР | МР | МР | Р | Р | Р | Р | МР | Р |
| III | НР | НР | МР | НР | Р | Р | Р | Р | МР | Р |
| II | НР | Р | МР | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| I | НР | МР | МР | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |

Микроколоночки имеют, в отличие от стандартных колонок, в 20 раз меньший объем адсорбента при уменьшении длины колонки в 3-5 раз, диаметра колонки в 2-2,5 раза, а размеров частиц в 1,5-2 раза. Для микроколоночной ВЭЖХ характерна также в несколько раз меньшая объемная скорость потока элюента и сравнительно низкое рабочее давление. При такой трансформации колонки должны измениться линейная скорость потока, соотношение вкладов вихревой и продольной диффузии, внешней и внутренней диффузии, кинетика адсорбции и десорбции, скорость массообмена в подвижной и неподвижной фазах. Как известно [2-5], эффективность колонки

тем выше, чем длиннее колонка и меньше ее диаметр, чем выше линейная скорость потока элюента и меньше размер зерен адсорбента. Размеры микроколонок обеспечивают в идеальном случае эффективность в 4000-5000 теоретических тарелок, что на 20-33 % ниже, чем для стандартных колонок.

Вместе с тем, наши исследования показали возможность применения нормально-фазовой микроколоночной жидкостной хроматографии для разделения и определения смеси низших и высокогидрофобных фенолов, экстрагированных из полимерной матрицы насыщенными углеводородами или их смесями с ИПС.

Список литературы

1. Determination of additives in Polymers and Rubbers / Roy Crompton. 2007. - 451 p.
2. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. – М: Химия, 1979. - 288 с.
3. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. – М: Химия, 1986. - 272 с.
4. Шатц В.Д. Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. - 390 с.
5. Рудаков О.Б., Востров И., Филиппов А.А., Федоров С.В., Селеменов В.Ф., Приданцев А. А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
6. Подосенова Н.Г. // Журн. физ. химии. - 1996. - Т. 70, №1. - С. 138-141.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Исследованы возможности продления срока службы уксуснокислого электролита химического никелирования за счет подбора эффективных стабилизирующих добавок и промежуточного удаления из электролита фосфита натрия.

The possibilities of prolongation of acetic acid electroless nickel electrolyte's work period by means of selection of effective stabilizers and intermediate removal of natrium phosphate from electrolyte were investigated.

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды являются гальванические производства. Значительное количество экологически опасных отходов гальванических производств сбрасывается в открытые водоемы в виде хорошо растворимых солей и малорастворимых соединений тяжелых металлов. Кроме того, с выбросом сточных вод в окружающую среду уносится большое количество дорогостоящих компонентов. Не является исключением и процесс химического никелирования (ХН), позволяющий получать функциональные Ni-P-покрытия в многокомпонентном электролите, содержащем хлорид никеля, гипофосфит натрия в качестве восстановителя, комплексообразующие добавки. Существенным недостатком гипофосфитных электролитов ХН является их невысокая стабильность, обусловленная автокаталитической природой окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе процесса, которая протекает как на поверхности металла, так и в объеме электролита [1, 2]. Введение эффективных стабилизирующих добавок позволяет многократно увеличить срок службы электролита ХН. Однако при этом происходит накопление комплексообразователя (аминоуксусная кислота), вводимого в виде комплекса с ионами никеля при корректировке концентрации расходуемых компонентов, а также продуктов реакции - хлорида и фосфита натрия. Особенно негативно на работоспособности электролита ХН сказывается наличие фосфит-ионов ($H_2PO_3^-$), образующих нерастворимые комплексы с ионами никеля. Поэтому важным для повышения рабо-

© Слепцова О.В., Рябина Е.И., 2009

тоспособности электролита ХН представляется поиск не только эффективных стабилизирующих добавок, но и оптимальных способов извлечения и удаления продуктов реакции. В литературе наибольшее число публикаций по регенерации электролитов посвящено трем основным методам: химическому осаждению, электродиализу и ионообменному методу. Первый метод обычно имеет сложное аппаратное оформление, длительность процесса и большой расход реактивов. Недостатки электродиализа заключаются в малой производительности, больших энергетических затратах, низкой скорости процесса. Наиболее перспективным способом регенерации электролита ХН является ионообменный метод, отличительными чертами которого является комфортность, универсальность, наличие действующего оборудования [3].

Итак, для повышения работоспособности электролита химического никелирования при решении экологической проблемы его использования необходимо создание безотходной технологии, включающей в себя увеличение срока службы электролита в результате введения стабилизирующих добавок и промежуточной регенерации электролита для очистки от загрязняющих продуктов реакции. В связи с этим цель настоящей работы заключалась, во-первых, в определении подхода для подбора стабилизирующих добавок для электролита ХН, а именно в сравнительном исследовании влияния добавок на скорости поверхностной и объемной реакций осаждения никель-фосфорного сплава, а во-вторых, в изучении возможности промежуточного удале-

ния из электролита загрязняющих продуктов реакции (фосфит-ионов) методом ионного обмена.

Химическое осаждение Ni-P-покрытия проводили в электролите, содержащем, г/л: NiCl₂·6H₂O – 20, NaH₂PO₂·H₂O – 25, NH₂CH₂COOH – 15, CH₃COONa·3H₂O – 10 [1]. В процессе химического никелирования покрытия осаждали на прямоугольные стальные образцы марки Ст. 3, площадью поверхности 0,23 дм². Температура в процессе осаждения поддерживалась на уровне 80±2 °С водяной баней LW – 4. Время никелирования каждого образца 30 мин. pH раствора на уровне 5,5 поддерживался добавлением 10 % - ного раствора NaOH и контролировался с помощью иономера ЭВ-74, точность определения ± 0,05. Скорость осаждения покрытия оценивали гравиметрически, а скорость объемной реакции – титриметрически [4]. Содержание фосфора и серы в покрытии определяли по разнице между массой осажденного покрытия и массой никеля, рассчитанной по данным химического анализа, а также рентгенофлуоресцентным методом на приборе VRA-30.

В данной работе в качестве добавок для исследования были выбраны: тиомочевина, зарекомендовавшая себя как стабилизатор процесса химического осаждения никеля [5] и ее гетероаналоги - гуанидин и мочевина (табл. 1).

Таблица 1
Исследуемые добавки

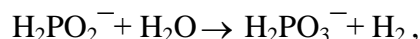
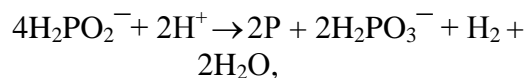
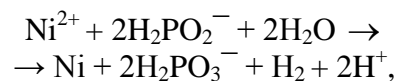
| №* п/п | Обозначение | Название | Структурная формула |
|-----------|-------------|-------------|---|
| 1 | ▲ | Тиомочевина | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ |
| 2 | Δ | Гуанидин | $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ |
| 3 | х | Мочевина | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ |

*Номера добавок и их обозначения в таблице и на рисунках одинаковы

Рассмотрим влияние добавок на скорости поверхностной и объемной реакций в

электролите ХН.

Суммарные реакции, протекающие в электролите химического никелирования в кислой среде можно представить следующими уравнениями:



которые идут как на поверхности металла-катализатора, так и в объеме электролита. Объемная реакция отличается от поверхностной наличием гомогенной стадии образования зародышей металла.

Согласно экспериментальным данным скорость процесса в объеме раствора ($V_{об}$) при введении добавок изменяется по-разному: мочевина на нее не влияет, тиомочевина уменьшает $V_{об}$ пропорционально концентрации, гуанидин при малых концентрациях уменьшает, а при концентрациях $\geq 0,0001$ моль/л увеличивает скорость процесса (рис. 1).

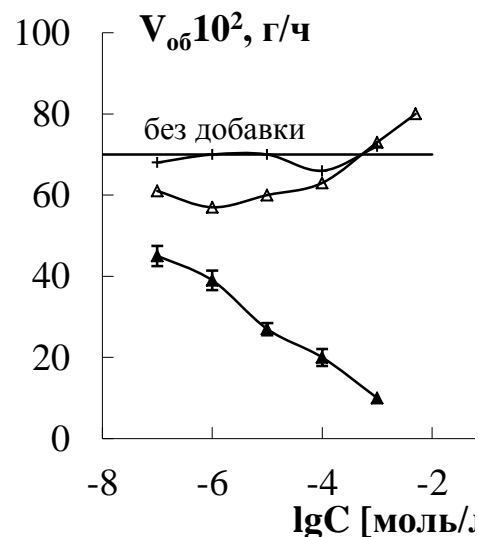


Рис. 1. Зависимость скорости объемной реакции $V_{об}$ от концентрации добавок

Сравнение добавок при изомольной концентрации позволило расположить их по уменьшению ингибирующего действия в следующей последовательности: тиомоче-

вина > гуанидин > мочевины и установить, что их ингибирующее действие находится в соответствии с электронодонорными свойствами $S > N > O$.

Скорость процесса на поверхности металла (V_n) при введении добавок зависит от их природы и концентрации (рис. 2). В области высоких концентраций все добавки являются ингибиторами процесса осаждения покрытия.

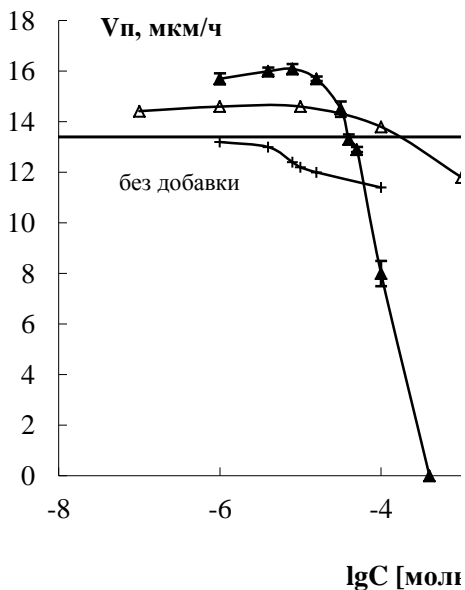


Рис. 2. Зависимость скорости поверхностной реакции V_n от концентрации добавок

Закономерности ингибирующего действия для всех добавок те же, что и в растворе электролита и зависят от адсорбционных свойств атомов. Чем выше адсорбционные свойства добавки, тем больше степень поверхностного заполнения поверхности [6] и ингибирующий эффект. При малых концентрациях добавки могут проявлять как ингибирующее, так и ускоряющее воздействие. При этом чем больше добавка проявляет ускоряющий эффект в области малых концентраций, тем сильнее ее ингибирующие свойства в области больших концентраций.

Различное влияние на скорость осаждения покрытия, по-видимому, связано с различием в формировании поверхностного слоя, влияющего на каталитическую активность поверхности, которая зависит от состава покрытия.

Анализ данных по составу покрытия, проведенный рентгенофлуоресцентным методом, показывает, что гуанидин во всей области концентраций способствует росту содержания фосфора. Влияние мочевины и тиомочевины на состав образующегося Ni-P-сплава незначительно, однако использование последней приводит к включению в него серы. При этом наблюдается корреляция между скоростью поверхностной реакции и составом покрытия (рис. 3). Вне зависимости от природы добавки и ее концентрации скорость реакции растет с увеличением содержания фосфора до 10 %, а затем уменьшается. Сера в небольших количествах (1÷2 %) катализирует или не влияет на поверхностную реакцию, а при дальнейшем увеличении ингибирует ее.

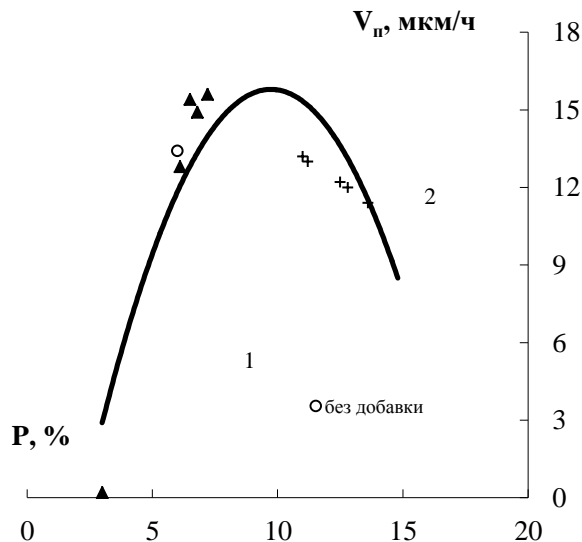


Рис. 3. Зависимость скорости поверхностной реакции от содержания фосфора в покрытии.

Таким образом, основным фактором действия добавок, определяющим стабильность электролита химического осаждения никеля, является их адсорбционная способность, зависящая от природы функциональных групп. Чем выше электронодонорные свойства гетероатома в добавке ($S > N > O$), тем выше степень заполнения поверхности и ингибирующий эффект.

Наибольшим стабилизирующим эффектом обладают серосодержащие добавки, что связано, во-первых, с большой склон-

ностью малых частиц металлов к поглощению серосодержащих соединений из различных сред, а во-вторых, электродонорные свойства серы за счет большого радиуса и наличия двух электронных пар выше, чем атома азота. Тиомочевина обладает слаборазветвленной молекулой и из-за наличия в ней тиокетонного атома S со свободными электронными парами прочно адсорбируется на поверхности металла. Гуанидин, имеющий свободную аминогруппу, обладает лучшими комплексообразующими свойствами, поэтому эффект азотсодержащих добавок определяется как адсорбционными, так и комплексообразующими свойствами.

Для исследования возможности извлечения фосфит-ионов из уксуснокислого электролита ХН были выбраны анионообменники полимеризационного и поликонденсационного типа, низко-, высоко- и среднеосновные, а также макро- и микропористые. В качестве анионитов полимеризационного типа использовались низкоосновный АН-221 и высокоосновный АВ-17-8, аниониты поликонденсационного типа: низкоосновный АН-31 и среднеосновные АВ-16 и ЭДЭ-10п. Исследуемый электролит ХН не являлся модельным, его получали в результате процесса химического никелирования. Состав отработанного электролита ХН приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав исследуемого электролита ХН

| Компоненты | Пределы изменения концентраций, г/л |
|----------------|-------------------------------------|
| Ni^{2+} | 2 ÷ 20 |
| $H_2PO_2^-$ | 5 ÷ 20 |
| $H_2PO_3^-$ | 40 ÷ 150 |
| NH_2CH_2COOH | 15 ÷ 200 |
| pH | 2,5 ÷ 8,5 |

В качестве подготовки анионитов проводили их кондиционирование по стандартной методике [1], затем аниониты переводили в гипофосфитную форму. При снятии выходных кривых во фракциях фильтрата определяли концентрацию основных компонентов: никеля - титрованием

ЭДА с мурексидом гипофосфита и фосфита – титрованием $K_2Cr_2O_7$ [7], хлора – титрованием $AgNO_3$ в присутствии K_2CrO_4 [8], глицина – титрованием щелочью в присутствии формальдегида, а также замерами pH [9].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что на всех исследованных анионообменниках в различной степени происходит сорбция фосфита, продукта восстановления ионов никеля гипофосфитом (табл. 3).

Таблица 3

Количество сорбированного в динамических условиях фосфита из электролита ХН

| Марка анионообменника | Количество сорбированного $H_2PO_3^-$, мг-экв/мл | Степень извлечения $H_2PO_3^-$, % |
|-----------------------|---|------------------------------------|
| АВ-17-8 | 0,590 | 25,0 |
| АН-221 | 0,704 | 38,0 |
| АН-31 | 0,235 | 16,1 |
| ЭДЭ-10п | 0,990 | 60,0 |
| АВ-16 | 0,741 | 45,0 |
| АН-511 | 0,481 | 29,5 |

В соответствии с экспериментальными данными по величине сорбционной способности по $H_2PO_3^-$ -иону сорбенты могут быть расположены в следующей последовательности:

ЭДЭ-10п > АВ-16 > АН-221 >
> АВ-17-8 > АН -511 > АН-331

Наибольшей емкостью обладают аниониты промежуточной основности, затем следуют аниониты низкой основности и высокоосновные. Однако сорбционная способность по фосфит-иону даже лучших сорбентов почти на порядок ниже их ПОЕ (табл. 3). Это связано с тем, что протекает конкурирующая сорбция других компонентов электролита ХН, который имеет сложный состав: хлориды, комплексы никеля с аминокислотой, гипофосфит-ионы (табл. 1). Выходные кривые по фосфит- и хлорид-ионам показывают, что на анионитах высокой основности АВ-17-8 в большей степени сорбируются Cl^- -ионы. На анионитах промежуточной основности и

некоторых анионитах низкой основности АН-221 и АН-511, напротив, в большей степени сорбируются H_2PO_3^- - ионы. Помимо хлоридов и фосфитов из раствора сорбируется около 30 % никеля, что нежелательно, поскольку никель является основным компонентом электролита ХН. С насыщением анионита ионами металла потери никеля сокращаются. При регенерации анионитов щелочью и гипофосфитом ионы Ni^{2+} остаются в твердой фазе. Никель, находясь в фазе полимера, может сильно влиять на сорбционную емкость по фосфит-иону, образуя координационные связи с функциональными группами полимера и полимерной матрицей, а также образуя с фосфитом нерастворимые соединения. Косвенно на сорбцию фосфита и непосредственно на сорбцию никеля может влиять аминокислота (глицин, Gly), связанная в электролите ХН в комплексы с никелем. При различных рН глицин, как и другие аминокислоты, может находиться в протонированной, депротонированной или цвиттер-ионной формах и образует поэтому с никелем комплексы различного состава

ва (табл. 4).

Таблица 4

Комплексы никеля в аминокислотных растворах при различных рН при соотношении $\text{Ni}^{2+}:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 1 ÷ 1 [10]

| Значение рН раствора | Комплексы никеля |
|------------------------|---|
| $\text{pH} \leq 4$ | $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ |
| $4 < \text{pH} \leq 6$ | $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}^+$ |
| $\text{pH} > 6$ | $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Gly})_2$ |

Данные по сорбционной способности по H_2PO_3^- - иону некоторых анионообменников при различных концентрациях аминокислотной кислоты и рН представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 видно, что рН, а также концентрация аминокислотной кислоты, связанной в комплексы с никелем, незначительно влияют на сорбционную возможность анионитов.

Вероятно, никель образует координационные связи не с функциональными группами, а с матрицей полимера, поэтому его сорбция незначительно влияет на сорбционную способность анионообменников.

Таблица 5

Влияние концентрации аминокислотной кислоты и значения рН электролита ХН на сорбционные свойства анионообменников

| № опыта | Концентрация аминокислотной кислоты, г/л | рН | Марки анионообменников | СОЕ по OH^- ионам, мг-экв/мл | Количество сорбированного H_2PO_3^- - иона, мг-экв/мл |
|---------|--|-----|------------------------|---------------------------------------|---|
| 1 | 15 | 2,5 | ЭДЭ -10п | 0,14 | 0,280 |
| 2 | 65 | 6,5 | — " — | 0,54 | 0,278 |
| 3 | 135 | 8,5 | — " — | 0,05 | 0,292 |
| 4 | 200 | 4,5 | — " — | 0,27 | 0,311 |
| 5 | 65 | 4,5 | АВ -16 | 1,68 | 0,538 |
| 6 | 15 | 8,5 | — " — | 1,85 | 0,530 |
| 7 | 200 | 6,5 | — " — | 2,22 | 0,532 |
| 8 | 135 | 2,5 | — " — | 3,26 | 0,389 |

Это предположение подтверждают спектрограммы исходного и насыщенных ионами образцов анионита ЭДЭ - 10п. Сравнивали спектрограммы исходного анионита в OH^- - форме с образцами анионита, обработанного растворами $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и отработанным раствором ХН. На спектрограммах появляется полоса 1578 см^{-1} , отвечающая никелю, связанному

ионной связью с активными группами ЭДЭ -10п. Координационно связанный никель проявляется в виде порога в области $1660\text{-}1690 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что на анионообменнике возможна сорбция никеля в виде иона и в виде комплекса с цвиттер-ионом аминокислоты. Сорбцию цвиттер-иона аминокислоты подтверждают полосы поглощения при $3100\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ и

1441 см⁻¹. Наибольшая интенсивность наблюдается у комплекса, то есть никель в основном сорбируется в виде комплекса с аминокислотой.

Таким образом принципиально возможна сорбция фосфит-ионов, продукта реакции восстановления никеля гипофосфитом, на различных анионообменниках в гипофосфитной форме из уксуснокислых электролитов химического никелирования, позволяющая продлить срок службы электролита. В наибольшей степени (45-60 %) сорбция фосфит-ионов осуществляется на анионообменниках промежуточной основности (ЭДЭ -10п и АВ-16). Одновременно происходит конкурирующая сорбция других компонентов раствора, как анионов (хлорида, глицина), так и катионов (никеля). Сорбция никеля происходит за счет образования координационных связей с аминогруппами анионообменников и кислородом гидроксильных групп. Сорбируется никель в виде иона и в виде комплекса

с глицином, поэтому не наблюдается зависимости количества сорбированного никеля от рН и концентрации аминокислоты.

Повысить работоспособность электролита химического никелирования возможно также путем введения эффективных стабилизирующих добавок. При подборе стабилизирующих добавок учитывается их влияние на скорости поверхностной и объемной реакций формирования никель-фосфорного покрытия, зависящие от адсорбционной способности добавок, определяемой электродонорными свойствами гетероатома. Серосодержащие добавки, а именно тиомочевина, при малых концентрациях ускоряют поверхностную и ингибируют объемную реакцию осаждения покрытия, поэтому их использование предпочтительнее по сравнению с азот- и кислородсодержащими добавками.

Список литературы

1. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 207 с.
2. Халдеев Г.В., Петухов И.В., Щербань М.Г. Окисление $H_2PO_2^-$ на Pt-электроде // Электрохимия. - 2000. - Т. 36, № 9. - С. 1062 - 1069.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.
4. Рябина Е.И., Соцкая Н.В., Шихалиев Х.С., Кравченко Т.А. Использование гетероциклических аналогов тиомочевины и мочевины для стабилизации электролита химического никелирования // Журн. прикл. химии. - 1999. - Т. 72, № 11. - С. 1822 - 1826.
5. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электрохимические и химические покрытия: Теория и практика. - Л.: Химия, 1990. - 288 с.
6. Петухов И.В., Щербань М.Г., Кичигин В.И. Адсорбция тиомочевины на никелевом электроде // Защита металлов. - 1999. - Т. 35, № 1. - С. 92 - 94.
7. Норкус П.К., Марквичене Р.М. Раздельное титриметрическое определение гипофосфита и фосфита // Журн. анал. химии. - 1967. - Т. 22. - С. 1527-1531.
8. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. - М.: Металлургия, 1977. - 369 с.
9. Полюдек-Фабиани Р., Бейрих Т. Органический анализ. - Л.: Химия, 1981. - 174 с.
10. Лататуев В.И. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих глицин // Журн. прикл. химии. - 1988. - Т. 6, № 7. - С. 1608 - 1609.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

*Воронежская государственная
медицинская академия, Россия*

УДК 628.3

О.В. Ковалева, Л.Н. Азарных, Г.В. Славинская

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНИОНИТА ЭДЭ-10П

Проведена экспериментальная оценка физико-химических свойств долго хранившегося при комнатной температуре товарного анионита ЭДЭ-10П (определены влагоемкость, полная обменная емкость в статических и динамических условиях, количество низко- и высокоосновных ионогенных групп, фактическая набухаемость и др.).

The experimental estimation of physical and chemical properties long stored is lead at a room temperature commodity анионита *EDE-10P* (are certain a moisture capacity, full exchange capacity in static and dynamic conditions, the quantity is lowing super basis groups, actual swelling, etc.).

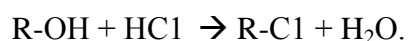
Ионитами называют твердые, практически нерастворимые вещества, способные к обмену ионов в растворах электролитов [1]. Они могут быть неорганической и органической природы. Иониты на синтетической основе в настоящее время широко применяются в разных производствах, однако самыми масштабными их потребителями являются предприятия электронной промышленности, атомная и теплоэнергетика. Иониты применяют для удаления из природной воды всех содержащихся в них солей. Такую воду называют обессоленной.

Процесс обессоливания проводят в два или при очень высоких требованиях – даже в три этапа. Вначале пропускают ее через ионит, который называется катионитом. Он поглощает катионы – положительно заряженные ионы металлов, например, по реакции обмена:



Полученная вода называется Н-катионированной, и она представляет собой раствор минеральных и органических кислот, рН которого ниже 7.

Затем Н-катионированную воду пропускают через второй ионит – анионит, который поглощает отрицательно заряженные ионы – анионы кислот, например, хлорид-ионы, по реакции обмена:



В результате образуется вода и рН повышается до 7. В такой воде остается незначительное количество минеральных веществ, поэтому ее называют водой обессоленной по первой ступени [2].

Перед использованием ионообменных материалов исследуют их физико-химические свойства, знание которых дает возможность правильно рассчитать количество ионита для загрузки в промышленные или лабораторные ионообменные фильтры; определить расход реагентов и воды для подготовки фильтра к работе, а также прогнозировать длительность рабочего периода обессоливающей установки в целом.

Характеристика анионита ЭДЭ-10П. Анионит ЭДЭ-10П является одним из наиболее часто применяемых анионитов в водоподготовке. Его выпускают в промышленном масштабе в виде гранул неправильной формы красно-коричневого цвета. В каталоге «Иониты» [3] отмечено, что его получают поликонденсацией полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином, который является сшивающим агентом. Этот ионит содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и около 20 % групп четвертичных аммониевых оснований.

Анионит устойчив к действию кислот и оснований, но неустойчив к действию окислителей. При контакте с 10 %-ным раствором пероксида водорода при комнатной температуре в течение 48 ч полная обменная емкость анионита снижается на 69 %. В кислой среде анионит может об-

разовывать комплексы с некоторыми поливалентными металлами (Ni, Cu, Co, Cd и др.). При более высоких значениях pH в фазе ионита могут образовываться малорастворимые осадки гидроксидов металлов.

При химическом обессоливании воды с малым содержанием органических веществ (перманганатная окисляемость не выше 2 мг O₂/л) анионит ЭДЭ-10П успешно работает свыше 5 лет; если органических веществ много (окисляемость до 19 мг O₂/л) – не более двух лет.

Подготовка анионита к работе. Для определения соответствия физико-химических свойств анионита требованиям ГОСТ 20301-86 определена насыпная масса воздушно сухой навески товарного образца анионита. Для этого исследования были взяты на технических весах навески товарного анионита массой 20,0 г. Их переносили в мерный цилиндр, и после 60-ти кратного постукивания мерного цилиндра (для уплотнения гранул в слое ионита) измеряли объем анионита. Он оказался равным 28,5±0,5 см³. Насыпная масса воздушно сухого образца равна 0,702 г/см³. По ГОСТ для данного анионита она допускается равной 0,5 ÷ 0,7 т/м³, то есть данный образец соответствует требованиям ГОСТ по этому показателю.

Анионит выпускается в хлоридной форме с влажностью не более 10 %. При замачивании в воде его частицы могут растрескиваться. Чтобы этого избежать, анионит перед исследованием или эксплуатацией замачивают в насыщенном растворе хлорида натрия на 2÷3 ч, что и было сделано: в приготовленный 25 % раствор хлорида натрия при помешивании небольшими порциями добавляли навеску анионита и оставляли для набухания на сутки. Анионит затем переносили в стеклянную хроматографическую колонку. Через слой анионита пропускали дистиллированную воду, чтобы отмыть от соли (контроль с нитратом серебра и хроматом калия в качестве индикатора).

Отмытый анионит был выгружен из колонки и помещен в мерный цилиндр. После уплотнения слоя его объем оказался равным 52 см³. Так как взятая для такого опыта навеска была равна 20,00 г, а объем

набухшего анионита – 52 см³, то удельный объем (V_{уд}) товарного (в С1-форме) анионита равен 2,6 см³/г, что заметно ниже величины, указанной в ГОСТе – 3,4÷3,5 см³/г, но это для ОН-формы анионита. Данный параметр весьма важен, так как он позволяет правильно рассчитать массу анионита для загрузки в промышленный фильтр: 1 т воздушно сухого ионита в воде займет объемом 2,6 м³.

Перевод анионита в ОН-форму.

Анионит, будучи выдержанным в растворе соли, находится в С1-форме. Чтобы получить ОН-форму, нужно привести анионит в контакт с раствором NaOH:



Аниониты допускается обрабатывать 0,5÷1 моль/л растворами едкого натра. Так как анионит ЭДЭ-10П является ионообменником с функциональными группами двух типов – слабоосновными и высокоосновными, то использовали 0,5 моль/л раствор NaOH, так как в нем низкоосновные ионогенные группы не разрушаются.

Перед проведением регенерации анионита рассчитали объемную скорость подачи раствора щелочи. Обычно выдерживают линейную скорость 5 м/ч. Чтобы рассчитать объемную скорость, нужно знать внутренний диаметр колонки.

В нижней части колонки сделали метку карандашом по стеклу и строго до этой метки налили дистиллированной воды, заполнив дренажный шарик со стекловатой. Затем мерной пипеткой внесли в колонку ровно 20,0 см³ воды, отметили верхний уровень и измерили высоту слоя воды (h). Она оказалась равной 25,4 см.

Так как объем цилиндра $v = \pi r^2 h$, то $r = \sqrt{V/\pi h} = \sqrt{20:(3,14 \times 25,4)} = 0,5$ см.

Объемная скорость рассчитывается по формуле: $W = V_{л} S$,

где $V_{л}$ – линейная скорость потока, м/ч;

S – площадь сечения колонки πr^2 . Тогда:

$$W = V_{л} \pi r^2.$$

Скорость потока 5 м/ч = 500 см/ч. Тогда в колонке диаметром 1 см:

$$W = \frac{500 \text{ см} \cdot 3,14 \cdot (0,5 \text{ см})^2}{60 \text{ мин}} = 6,5 \text{ см}^3 / \text{мин}$$

Вначале скорость потока $6,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ была отрегулировали при пропускании воды, только затем стали пропускать раствор щелочи, постоянно измеряя скорость потока. При отклонении результата скорость корректировали зажимным винтом на резиновом шланге. Объем пропускаемого раствора - 20 объемов через один объем загрузки.

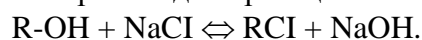
Для удаления избытка гидроксида натрия из слоя анионита пропускали дистиллированную воду со скоростью 10 м/ч , то есть около $13 \text{ см}^3/\text{мин}$. В промывной воде определяли содержание NaOH титрованием ее аликвоты раствором $0,1 \text{ моль/л}$ HCl.

Процедура попеременной обработки навески анионита растворами щелочи и кислоты повторена трижды для отмывки анионита от загрязнений и мономеров.

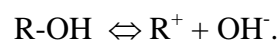
Определение влагосодержания воздушно-сухого анионита. Отмытый от щелочи анионит в OH-форме поместили на фильтровальную бумагу и сушили на воздухе в течение недели. Затем определили его влагоемкость.

Два высушенных до постоянной массы бюкса взвесили на аналитических весах с точностью до $0,0002 \text{ г}$, затем внесли немного воздушно сухого анионита и еще раз взвесили. Бюксы поместили в сушильный шкаф и сушили в течение 6 часов, периодически их взвешивая до достижения постоянной массы анионита. Средняя величина влагосодержания воздушно сухого образца в OH-форме $6,1 \%$.

Определение полной обменной емкости анионита (ПОЕ) в статических условиях. Для этого воздушно-сухие навески ионита заливали растворами точно $0,1 \text{ моль/л}$ NaCl и HCl и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 24 ч. В результате контакта навесок с раствором соли происходила реакция:



Этот процесс протекает только в том случае, если анионит высокоосновный, то есть полностью диссоциирует:



Если анионит слабоосновный – реакция обмена в нейтральной среде не идет, так как анионит не диссоциирует и остается в растворе соли в виде R-OH. Поэтому взаимодействие ионита с NaCl позволяет определить тип анионита – слабо- или сильноосновный. Кроме того, если в анионите имеются группы разной степени ионизации, можно оценить долю ионогенных групп разного типа. В растворах HCl реагируют все функциональные группы независимо от их основности, поэтому в данном эксперименте устанавливают общее количество групп анионита, вступающих в реакцию ионного обмена (ПОЕ).

Установлено, что ПОЕ по соляной кислоте составляет $7,8 \text{ ммоль экв/г}$ абсолютно сухого анионита. Так как удельный объем анионита в OH-форме $3,4 \text{ см}^3/\text{г}$, то объемная полная обменная емкость ($7,8:3,4$) равна $2,29 \text{ ммоль/см}^3$ (по [4] - $2,3 \text{ ммоль-экв/см}^3$). В «каталоге» [3] указана более высокая ПОЕ – $8,2 \text{ ммоль-экв/г}$.

По NaCl емкость $1,01 \text{ ммоль экв/г}$. Это значит, что в ионите имеется около 13% низкоосновных групп: по ГОСТ [4] - не более 12% , что близко к экспериментальному результату.

Влагоемкость набухшего образца анионита в OH-форме $1,323 \text{ г H}_2\text{O/г}$.

Определение полной обменной емкости анионита в динамических условиях. Для получения точных данных была взята навеска воздушно-сухого анионита массой $5,0010 \text{ г}$. Так как влагосодержание равно $6,1 \%$, следовательно, масса абсолютно сухого анионита в данной навеске составила: $g=5,0010 \cdot 0,939 = 4,694 \text{ г}$.

Набухшую в дистиллированной воде навеску перенесли в хроматографическую колонку, пропустили 100 мл воды и измерили высоту слоя – $21,7 \text{ см}$. Так как диаметр колонки $1,0 \text{ см}$, то объем набухшего ионита в OH-форме составил:

$V = \pi r^2 h = 3,14 \times (0,5 \text{ см})^2 \times 21,7 \text{ см} = 17,0 \text{ см}^3$. Удельный объем анионита в OH-форме, таким образом, равен: $17,0 \text{ см}^3 : 5 \text{ г} = 3,4 \text{ см}^3/\text{г}$, что абсолютно совпадает с требованиями ГОСТа ($3,4 \div 3,5 \text{ см}^3/\text{г}$).

Через слой анионита пропускали раствор $0,1 \text{ моль/л}$ HCl с объемной скоростью

24,8÷25,2 см³/мин. Фильтрат собирали фракциями в мерные колбы объемом 50 см³ и определяли в нем концентрацию HCl. Таким способом определяли количество Cl⁻ ионов, которые не вступили в реакцию обмена и оказались в «проскоке». Следовательно, зная это количество и исходное со-

держание Cl⁻-ионов в фильтруемом растворе, можно по разности рассчитать величину сорбции Cl⁻-ионов анионитом, то есть общее количество функциональных групп (слабо- и сильноионизированных), способных к ионному обмену.

Результаты сведены в таблицу.

Таблица

Определение полной обменной емкости анионита ЭДЭ-10П

| № пробы | Пропущено раствора HCl, см ³ | Объем титранта, см ³ | C _{Cl} , моль/л | Сорбировано Cl ⁻ -ионов из фракции, ммоль | Всего сорбировано Cl ⁻ -ионов, ммоль |
|---------|---|---------------------------------|--------------------------|--|---|
| 1 | 50 | 1,6 | 0,016 | 4,2 | 4,2 |
| 2 | 100 | 5,2 | 0,052 | 2,6 | 6,8 |
| 3 | 150 | 6,5 | 0,065 | 1,75 | 8,55 |
| 4 | 200 | 7,3 | 0,073 | 1,35 | 9,9 |
| 5 | 250 | 7,6 | 0,076 | 1,2 | 11,1 |
| 6 | 300 | 7,9 | 0,079 | 1,05 | 12,15 |
| 7 | 350 | 8,0 | 0,080 | 1,0 | 13,15 |
| 8 | 400 | 8,4 | 0,084 | 0,8 | 13,95 |
| 9 | 450 | 8,6 | 0,086 | 0,7 | 14,65 |
| 10-20 | 1000 | 8,7 | 0,087 | 0,65 | 21,8 |

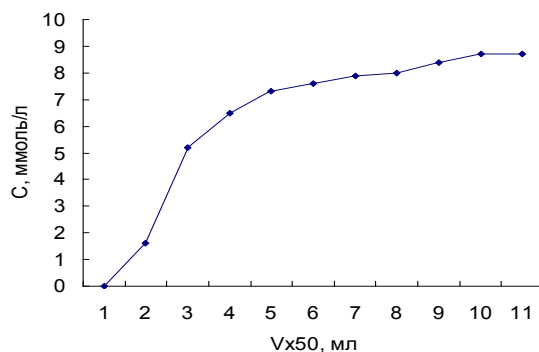


Рисунок. Выходная кривая сорбции хлорид-ионов из водного раствора

Динамическая обменная емкость анионита (21,8 ммоль:17,0 см³) равна 1,28 ммоль/см³. Согласно ГОСТ [4], она не

должна быть менее 1,0 ммоль/см³.

Вид выходной кривой сорбции показан на рисунке. Видно, что проскок аниона в фильтрат довольно плавный, что свидетельствует о размытости фронта сорбционной волны. Это дает основание предположить не очень высокие кинетические характеристики сорбции хлорид-ионов из водных растворов.

Таким образом, определены основные физико-химические характеристики анионита ЭДЭ-10П. Подтверждены его бифункциональность и нормированная полная обменная емкость.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. М: Ин. Лит. - 1972. – 490 с.
2. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М: Химия, 1980, 256 с.
3. Иониты. Каталог. Черкассы, 1975. - 35 с.
4. ГОСТ 20301-86. Смолы ионообменные. Аниониты.- М.: Госкомиздат. - 1975.- 19 с.

УДК 651.58.

О.В. Ковалева, Г.В. Славинская

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНИОНИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Определены влагосодержание анионитов разных марок в основной и хлоридной формах; полная обменная емкость, количество функциональных групп разной степени ионизации, сорбционная емкость по некалю; рассчитан радиус молекулы некаля и площадь поверхности ионитов, занятых при сорбции некалем.

Are certain humidity the anionits different marks basically and chlorine forms; full exchange capacity, quantity of functional groups of a different degree of ionization, sorption capacity on nekal; the radius of a molecule nekalay and the area of a surface ionits, borrowed is calculated at sorption by nekalay.

Природные воды как поверхностных источников, так и подземных, содержат определенный набор минеральных и органических примесей. До широкого распространения поверхностно-активных веществ в требованиях к качеству питьевой воды количество ПАВ не регламентировалось в связи с их отсутствием в природных источниках. Начиная с 2001 года, ГОСТ на питьевую воду содержит перечень органических веществ с низкими значениями ПДК [1]. К таковым относится содержание ПАВ, ПДК которых 0,5 мг/л. Это обстоятельство, очевидно, предполагает очистку питьевой воды от этих веществ при ее подготовке перед подачей в городской водопровод.

Так как источниками ПАВ в природных водах являются бытовые и промышленные сточные воды, возникла проблема удаления из них ПАВ перед сбросом в водоемы. Дефицит воды для промышленного использования вынуждает пользователей использовать сточные воды после их биохимической очистки. Эта экологическая задача может решаться с помощью сорбционных методов, которые (по технико-экономической оценке различных технологий) наиболее перспективны для производства больших объемов технической воды с целью их использования в замкнутых системах промышленного водоснабжения, так как при этом резко снижается расход потребления чистой воды природных источников [2].

Следует отметить, что наиболее приемлемыми для этих целей традиционно считают активные угли [2]. Именно они используются для окончательной очистки сточных вод от органических веществ в ряде производств, например, на предприятиях тонкого органического синтеза, нефтеперерабатывающих заводах, предприятиях бумажной и текстильной промышленности и др. Активные угли применялись на заре электронной техники для получения обессоленной воды с минимальным содержанием органических веществ. Это был единственный вид сорбентов, которые применялись для обесцвечивания сахарных сиропов, удаления окрашенных веществ из ферментационных растворов производства аминокислот и антибиотиков и др. Однако синтетика предложили для этих целей новые материалы – гелевые и пористые аниониты и катиониты, способные не только сорбировать примеси органического характера, но и их десорбировать при действии дешевых малоагрессивных реагентов. Это большое преимущество ионитов, так как в отличие от активных углей, которые регенерируются промыванием растворителями или нагревом до 800 °С без доступа воздуха, десорбция проводится в том же фильтре без выгрузки сорбента.

Чтобы эффективность технологий была высокой, необходимо найти оптимальные условия использования сорбентов, изучить кинетику, равновесие и динамику сорбции веществ, то есть теоретически обосновать режим сорбции – десорбции. При этом является обязательным исследо-

вание состояния сорбтива в растворе.

В настоящее время промышленность выпускает аниониты разного типа, основности, пористости. Для выбора наиболее эффективного сорбента необходимо исследовать их физико-химические свойства, которые могут влиять на конечный результат. Большое значение имеет характер полимерной матрицы, способ получения ионита (полимеризация или поликонденсация), тип и степень ионизации ионогенных групп, гранулометрический состав и др. То есть для правильного выбора нужно исследовать аниониты, синтезированные на разной полимерной матрице. С этой целью нами определены физико-химические характеристики ряда анионитов и их сорбционная емкость в отношении анионного ПАВ – некаля ($C_{18}H_{23}SO_3Na$ с молярной массой 342 г/моль).

Из анионитов на основе сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) выбраны (ГОСТ 20301-90) гелевый анионит АВ-17-8 (8 % ДВБ) и пористый анионит АВ-17-2П (2 % ДВБ). Это поликонденсационные образцы с гранулами практически сферической формы. Иониты в качестве функциональных содержат $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ - группы четвертичного аммониевого основания. Пористый анионит является полным химическим аналогом АВ-17-8, но только в процессе синтеза для образования в его структуре пор в реакционную массу вводят порообразователь - минеральную соль или органический растворитель, после вымывания которых в твердой фазе остаются поры достаточно большого размера. Эти аниониты считаются монофункциональными, то есть содержащими только один вид ионогенных групп, которые являются высокоионизированными, то есть почти полностью диссоциируют в ОН-форме и являются сильными основаниями.

Анионит ЭДЭ-10П относится к типу среднеосновных бифункциональных анионитов, так как содержит фиксированные группы разной степени диссоциации. Его получают методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с использованием в качестве сшивающего агента эпихлоргидрина. Полученные зерна буро-коричневого цвета имеют неправильную форму. Ионо-

генными являются в основном вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, но имеются и группы четвертичного аммониевого основания (по литературным данным ~ 20 %) [3].

Среднеосновным является также анионит АН-31, содержащий, как и анионит ЭДЭ-10П, вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, но в нем нет высокоосновных групп. АН-31 получают поликонденсацией аммиака, полиэтилен-полиаминов и эпихлоргидрина. К слабоосновным относится также анионит АН-1, содержащий вторичные и третичные аминогруппы. Его получают поликонденсацией меламина с формальдегидом в слабощелочной среде. Следует отметить, что при наличии в ионите вторичных или третичных аминогрупп степень ионизации функциональных групп разная, что зависит от того, в каком месте углеводородной цепочки закрепились аминогруппы. В анионите АН-1 аминогруппы связаны с триазинным кольцом, вследствие влияния последнего основность аминогрупп ниже, чем алифатических аминов [4].

Анионит Wofatit AD-41 производства фирмы «VEB Chemikombinat Bitterfeld» - слабоосновный анионит на основе сополимера стирола и ДВБ. Он имеет пористую канальную структуру (по мнению изготовителей). Ионогенными являются третичные диметиламиногруппы.

Кроме этих ионитов исследованы образцы анионитов марки АРА, синтезированные на основе стирола и ДВБ, Purolite A100, Purolite A400.

Наиболее важными свойствами сорбентов являются: тип функциональных групп, степень их диссоциации, количественное соотношение групп разной основности, способность к набуханию, полная обменная емкость по минеральным ионам и органическим веществам, кинетические свойства. Приоритет характеристик определяется решаемой технологической задачей. При сорбции органических соединений это не только сорбционная емкость, но и влагосодержание, которое опосредованно характеризует суммарный объем пор в ионите при полном его набухании. Чем больше диаметр пор, тем в меньшей мере

возникают стерические затруднения массопереносу больших органических молекул в фазу ионита.

В данной работе изучались свойства анионитов, использовать которые предполагается для решения важной экологической проблемы - удаления АПАВ (в нашем случае некаля) из природных и сточных вод в разном интервале исходных концентраций примеси.

Все аниониты предварительно готовились к работе по специальной схеме, которая начиналась с замачивания сухого ионита в насыщенном растворе хлорида натрия. Эта мера помогает избежать механического разрушения (растрескивания) гранул сорбентов, которое сопровождает процесс резкого поступления воды в ионит в силу осмотических причин. Ионит содержит противоионы (подвижные ионы возле фиксированных ионогенных групп), которые при поступлении воды образуют очень концентрированный раствор, поэтому вода быстро устремляется в фазу ионита. При этом полимерные цепи рвутся и гранула разрушается. В насыщенном растворе соли этого не происходит, так как раствор в фазе ионита и внешний раствор имеют примерно равные концентрации, поэтому растяжение матрицы ионита и набухание ионита происходит постепенно.

Следующий этап – отмывка в динамических условиях (в колонке) потоком дистиллированной воды, затем его фракционирование путем мокрого рассева и последующее кондиционирование. Эта операция проводится с целью удаления из ионитов различных примесей: мономеров, продуктов неполной полимеризации или поликонденсации. При синтезе анионитов с применением ДВБ причиной наличия примесей в готовом продукте является использование технического ДВБ, содержащего в качестве примесей винилбензол, или представляющего собой смесь изомеров. В [5] указано, что изомеров дивинилбензола может быть от 35 до 60 %; остальные компоненты – это диэтилбензол, этилстирол, винилтолуол, этилбензол, толуол, бензол и др. С целью очистки ионитов от примесей проводят его промывку вначале раствором кислоты для удаления соединений железа, потом водой

отмывают от кислоты, затем обрабатывают раствором щелочи и отмывают водой. Процесс попеременной обработки реагентами и отмывку повторили трижды. Половину навески оставили в ОН-форме, остальную часть перевели в хлоридную форму действием раствора кислоты. Сильноосновные аниониты обрабатывали 1 моль/л растворами NaOH и HCl, низко- и слабоосновные - 0,25 моль/л растворами реагентов, так как такие аниониты, как правило, неустойчивы в более концентрированных растворах щелочей и кислот.

Полная обменная емкость (ПОЕ) измерялась в статических условиях, для чего воздушно-сухие навески ионитов заливали растворами 0,1 моль/л растворами NaCl и HCl и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 24 ч. В результате контакта навесок с раствором соли происходила обменная реакция: $R-OH + NaCl \rightleftharpoons R-Cl + NaOH$. Этот процесс протекает только в том случае, если анионит высокоосновный, то есть полностью диссоциирует: $R-OH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$. Если анионит слабоосновный – реакция обмена в нейтральной среде не идет, так как анионит не диссоциирует и остается в растворе соли в виде R-OH. Поэтому взаимодействие ионита с NaCl позволяет определить тип анионита – слабо- или сильноосновный. Кроме того, если в анионите имеются группы разной степени ионизации, можно оценить долю ионогенных групп разного типа. В растворах HCl реагируют все функциональные группы независимо от их основности, поэтому в данном эксперименте устанавливают общее количество групп анионита, вступающих в реакцию ионного обмена (ПОЕ).

Большое значение для сорбционных процессов с участием больших органических молекул имеет наличие пор в сорбенте. Об их суммарном объеме можно опосредованно судить по величине влагосодержания (V , г H_2O /г абсолют. сух), которое определяли путем высушивания до постоянной массы набухших навесок. Этот параметр не дает размер пор, а только общий их объем. Для оценки количества молей воды, приходящихся на функциональную

группу, рассчитаны значения эквивалентного коэффициента влагоемкости – $K_{вл}^{экв}$.

Для определения сорбционной емкости по некалю навески воздушно сухих анионитов, взятые с точностью 0,0002 г, приводили в контакт с раствором АПАВ с концентрацией ~100 мг/л и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 7 суток. Концентрацию АПАВ в исходных растворах и фильтрате определяли фотометрическим методом (спектрофотометр марки СФ-46). Предварительно были получены электронные спектры поглощения некаля в интервале длин волн 200÷340 нм при рН растворов 1,2; 6,7 и 11,8. Оказалось, что в спектрах присутствуют два максимума оптической плотности при 230 и 270 нм, но первый пик больше, поэтому все измерения при построении градуировочного графика и последующем анализе фильтратов проведены при $\lambda=230$ нм.

Линейность зависимости (рисунок) «концентрация некаля – оптическая плотность D» в интервале концентраций 0-100 мг/л (0,29 ммоль/л) свидетельствует о том, что некаль при таком содержании в растворе не образует мицелл, и следовательно, находится в мономолекулярном состоянии.

Интенсивность поглощения, как оказалось, не зависит от реакции среды. Сорбцию АПАВ (а) рассчитывали по разности между концентрацией исходного раствора и фильтрата по формуле:

$$a = \frac{(C_{исх} - C_{фильтр.}) \cdot V}{g}, \text{ мг/Г,}$$

где V - объем раствора АПАВ, л; g – навеска анионита, г. Результаты исследований представлены в табл. 1.

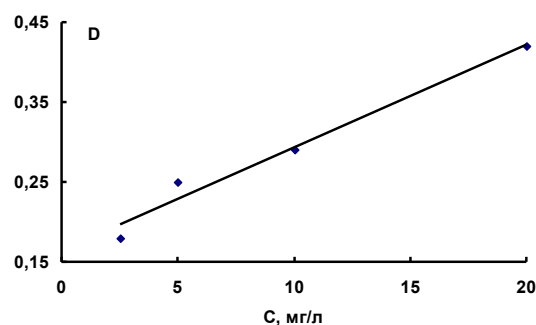


Рисунок. Градуировочный график для определения некаля на СФ-46

Из данных табл. 1 следует, что аниониты независимо от типа матрицы поглощают некаль в сильно различающихся количествах. Можно сказать, что сорбция в общем случае коррелирует с содержанием воды в набухшем ионите, но абсолютно не зависит от количества функциональных групп анионита.

Такая зависимость может быть объяснена, во-первых, тем, что в порах большего размера диффузия большой органической молекулы проходит с меньшими стерическими затруднениями массопереносу, чем в образцах с меньшим размером свободного объема в твердой фазе. Во-вторых, возможно сорбция протекает в значительной мере за счет физических сил взаимодействия, а не ионного обмена.

Таблица 1

Физико-химические свойства анионитов

| Марка анионита | Влагоемкость (В), г H ₂ O/г абсолют. сух. ионита | | Обменная емкость, (±0,05) ммоль-экв/г абс.сух. | | Доля низкоосновных групп, % | Коэффициент эквивалентной влагоемкости $K_{вл}^{экв}$, ммоль H ₂ O/ммоль-экв ПОЕ | Сорбция, а±0,05 мг/г |
|----------------|---|----------|--|--------|-----------------------------|--|----------------------|
| | ОН форма | СГ форма | по NaCl | по HCl | | | |
| AB-17-8 | 0,81 | 0,74 | 2,07 | 2,55 | 18,8 | 17,45 | 75,28 |
| AB-17-2П | 3,16 | 2,93 | 1,53 | 3,16 | 51,6 | 55,65 | 387,63 |
| Wofatit AD-41 | 1,47 | 1,68 | 0,58 | 8,14 | 92,9 | 9,73 | 370,00 |
| ЭДЭ-10П | 1,32 | 0,87 | 1,01 | 7,72 | 86,9 | 9,52 | 332,00 |
| АРА-5П | 1,93 | 1,15 | 1,69 | 2,09 | 19,1 | 51,08 | 266,75 |
| АН-1* | 0,29 | 0,50 | 0 | 0,89 | 100,0 | 18,35 | 2,00 |
| Purolite A100* | 1,68 | 1,73 | 0,34 | 4,83 | 93,0 | 19,35 | 14,65 |
| Purolite A400* | 1,84 | 1,06 | 2,22 | 2,72 | 18,4 | 37,66 | 24,82 |

*C₀ = 10 мг/л

На ОН-форме ионообменный процесс на низкоосновных анионитах невозможен, следовательно, в данной серии экспериментов протекает предположительно физическая адсорбция некаля. Высокоосновные аниониты могут поглощать сорбтив по обоим механизмам, что, возможно, и является причиной высокой сорбционной способности анионита АВ-17-2П.

При сорбции органического вещества весьма полезно знать размер его молекул. Так как в литературе нет информации о размерах молекул некаля, мы сделали попытку его определения по данным плотности растворов последнего.

Использован метод, основанный на оценке объема вытеснения молекул воды молекулами растворенного вещества [6]. Он показал хорошее соответствие табличных и рассчитанных размеров молекул ряда спиртов, карбоновых кислот, глицерина и т.д.

Сущность метода заключается в следующем. При растворении в воде молекулы или ионы образуют растворы по типу «внедрения» или «замещения». В растворах «внедрения» они занимают вакантные полости между молекулами воды, если их размеры меньше 0,156 нм. Если же размер частиц больше, то они «вытесняют» молекулы H₂O (r=0,138 нм), то есть замещают их в структуре воды, образуя растворы «замещения». Поэтому объем воды, вытесненный частицами, приравнен в [6] к объему растворенного вещества.

На одну молекулу воды в чистой воде приходится объем, равный: $v = 18 \text{ см}^3 : 6,022 \cdot 10^{23} = 30 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Это и есть объем, который приходится на растворенную частицу в воде ($30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$). Если замещается несколько молекул воды, то объем замещения ($V_{зам}$) будет кратным этому числу молекул H₂O, то есть $V_{зам} = v \cdot (C_w^0 - C_w) / C_э$, где C_w^0 – количество моль воды в 1 л чистой воды; C_w – то же в растворе вещества при такой же температуре; $C_э$ – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Приняли, что конфигурация гипотетической молекулы некаля близка к сфери-

ческой, тогда ее объем равен $\frac{4}{3} \pi r^3$. В аква-комплексе между молекулами воды и частицей вещества есть свободное пространство, которое учитывает коэффициент упаковки ($K_{уп}$). При случайной упаковке примерно равновеликих частиц $K_{уп} = 0,52$. Тогда

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = K_{уп} \cdot v \cdot (C_w^0 - C_w) / C_э,$$

$$r = \left(\frac{0,52 \cdot v \cdot (C_w^0 - C_w) / C_э}{4,187} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Для определения радиуса молекулы некаля измерили плотность его раствора (0,1 моль/л) при 273 К. Средняя величина плотности из пяти измерений $\rho = 1015,0 \pm 0,004$ г/л. При данной температуре в чистой воде содержится $C_w^0 = 55,457$ моль/л воды; тогда в растворе $C_w = (1015,0 - 34,2) : 18 = 54,489$ моль/л. То есть одной молекулой некаля вытеснено: $(C_w^0 - C_w) / C_э = 9,68$ молекул воды.

Объем, который занимает один моль воды (то есть молярный объем) при 273 К равен:

$$V_M = 1000 \text{ см}^3 : 55,457 \text{ моль} = 18,032 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Так как на одну молекулу воды при этой температуре приходится объем, равный $30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, то, следовательно, объем замещения некалем при растворении составил: $9,68 \times 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 290,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Тогда радиус молекулы некаля:

$$r = \left(\frac{0,52 \cdot 290,4 \cdot 10^{-30}}{4,187} \right)^{\frac{1}{3}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,33 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,33 \text{ нм}.$$

Радиус молекулы воды $r_w = 0,138$ нм, следовательно, размер молекулы некаля больше примерно в 2,5 раза. Если учесть, что радиус микро- и макропор в сорбентах достигают $1 \div 2$ нм, можно предполагать, что в мономолекулярном состоянии некаль

может сорбироваться не только на внешней поверхности зерна анионита, но и внутри его пор.

Зная размер молекулы сорбтива, можно рассчитать площадь поверхности сорбента, необходимую для поглощения удаляемого вещества.

Принято считать, что площадь посадки сферической молекулы равна проекции ее сечения на сорбирующую поверхность, то есть в случае некаля она равна: $S_{noc} = \pi r^2 = 3,14 \cdot (3,3 \cdot 10^{-10})^2 = 34,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Отсюда следует, что для поглощения 1,0 г некаля требуется площадь поверхности S_{Σ} :

$$S_{\Sigma} = S_{noc} \cdot N_A \cdot C_3 = \frac{34,2 \cdot 10^{-20} \cdot 1,0 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{342,0} = 600 \text{ м}^2.$$

Известно, что активные угли обладают большой площадью поверхности (до 1200 м²/г). Исходя из полученной величины суммарной площади посадки молекулы некаля, для поглощения 1 г этого вещества нужно 0,5 г микропористого активного угля. Аналогично можно рассчитать в первом приближении площадь поверхности анионитов, занятой поглощенными молекулами некаля (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная емкость анионитов и площадь поверхности, занятая некалем

| Показатель | Марка анионита (ОН-форма) | | | | | |
|--|---------------------------|----------|---------------|---------|--------|---------------|
| | АВ-17-8 | АВ-17-2П | Wofatit AD-41 | ЭДЭ-10П | АРА-5П | Purolite A400 |
| Сорбция некаля, мг/г | 75,28 | 387,63 | 370,00 | 332,00 | 266,75 | 24,82 |
| Сорбция некаля, (а), ммоль/л | 0,220 | 1,133 | 1,082 | 0,970 | 0,780 | 0,073 |
| Степень заполнения емкости (F = а/ПОЕ) | 0,086 | 0,370 | 0,133 | 0,125 | 0,373 | 0,027 |
| $S_{\Sigma}, \text{ м}^2$ | 45,0 | 232,6 | 222,0 | 199,2 | 160,05 | 14,9 |

Видно, что сорбенты не исчерпали своей сорбционной емкости, что следует из степени их заполнения F – она в лучшем случае составила 37 % от ПОЕ. Возможно, что выбранная для оценки сорбционной емкости концентрация сорбтива (100 мг/л) оказалась недостаточной. Однако при большей концентрации могла быть достигнута величина ККМ, что помешало бы получению достоверных данных.

Суммарная площадь поверхности, заполненная молекулами сорбтива, оказалась

весьма значительной. То есть, очевидно, сорбция протекает не только на поверхности зерен, но и в порах твердой фазы. Особенно это заключение справедливо в отношении пористого, наиболее влагоемкого анионита АВ-17-2П. Однако следует особо подчеркнуть, что для среднеосновных анионитов ЭДЭ-10П и Wofatit AD-41 определяющим фактором является, скорее всего, не столько влагоемкость, сколько полная обменная емкость.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарные правила и нормы качества питьевой воды. - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2002. - 103 с.
2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод.- М.: Химия, 1983. - 288 с.
3. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами.- М.: Химия, 1980. - 256 с.
4. Сенявин М.М. Ионный обмен. - М.: Химия, 1980. - 272 с.
5. Самсонов Г.В., Елькин Г.Э., Ионный обмен. - Л.: Химия, 1969. - 336 с.
6. Славинская Г.В. Расчет размера ионов в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, вып. 5. - С. 774-779.

Г.Г. Кривнева, Л.В. Рудакова, А.С. Ковальчук, О.Б. Рудаков

ПЛОТНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГЕКСАН – ЭФИР

Изучены изотермы плотности бинарных систем гексан – эфир (диоксан, диэтиловый эфир, этилацетат). Обсуждено влияние температуры на плотность и отклонения плотности бинарных смесей от аддитивности.

Isotherms of density of binary mixtures hexane - ether (dioxane, ethoxy ethane, ethyl acetate) are investigated. Temperature effect on density and deviations of density of binary mixes from additivity is discussed.

Плотность бинарной смеси органических растворителей имеет значение в жидкостной хроматографии, так как при оптимизации состава смешанной подвижной фазы следует учитывать, что более плотные элюенты требуют меньшей высоты напора над входом в насос, что особенно важно для микроколоночной аналитической ВЭЖХ, осуществляемой на хроматографах со шприцевым насосом среднего давления. Отношение плотности к вязкости существенно и для препаративной ВЭЖХ: из-за перепада давления в трубопроводах возможен переход от ламинарного к турбулентному режиму потока, в результате чего в системе возрастает противодавление. Интерпретация многих значимых для хроматографии свойств подвижных фаз, например, рефрактометрических, элюирующей способности и полярности невозможны, если неизвестны объемные изменения в системе, а расчет вязкости вообще предполагает предварительное определение плотности смесей [1, 2].

В настоящей работе проанализировано влияние объемной доли простых и сложных эфиров на плотность бинарных смесей, применимых для нормально-фазовой жидкостной хроматографии и жидкостно-жидкостной экстракции, в которых в качестве разбавителя используют гексан.

Проблема истинного состава смешанного растворителя и способа расчета объемной доли обсуждена в [1,2]. Следует иметь ввиду, что автоматическая дозировка смешанных компонентов, в частности, би-

нарных элюентов в современных хромато- графических системах осуществляется подачей в смеситель заданных объемов этих компонентов. За объемную долю активного растворителя (модификатора) $\varphi_{2,адд}$ принимают величину, найденную по формуле:

$$\varphi_{2,адд} = V_2 / (V_1 + V_2), \quad (1)$$

где V_1 и V_2 - смешиваемые объемы разбавителя и модификатора, т.е. по умолчанию исходят из того, что плотность $\rho_{12,адд}$ есть объемно-аддитивная функция состава:

$$\rho_{12,адд} = \rho_2 \varphi_2 + \rho_1 (1 - \varphi_2), \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора.

Вместе с тем в большинстве бинарных неводных смесей наблюдаются относительные отклонения экспериментальных значений ρ_{12} от рассчитанных по (2) до 1%.

Даже небольшое изменение состава элюента, как известно, может изменить параметры удерживания сорбатов, поэтому при воспроизведении условий хроматографии целесообразно точно соблюдать этот состав, т.е. учитывать неидеальность системы. Для изучения и сопоставления хроматографических и экстракционных свойств бинарных элюентов (экстрагентов) с различным составом корректней использовать не значение $\varphi_{2,адд}$, найденное по уравнению (1), а истинное значение φ_2 , рассчитанное по (3):

$$\varphi_2 = m_2 \cdot \rho_{12} / \rho_2, \quad (3)$$

где ρ_{12} – плотность бинарной смеси, m_2 и ρ_2 – масса и плотность модификатора.

При нахождении экспериментальных зависимостей $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ в настоящей работе применили параболические функции, описанные в [1,2]:

$$\rho_{12} = \rho_1 + \beta \rho_1 \varphi_2 + (\rho_2 - \beta \rho_1 - \rho_1) \varphi_2^2, \quad (4)$$

где β – эмпирический коэффициент. Уравнение (4) удобно для практических расчетов. Оно содержит только один эмпирический коэффициент, ограничивает изотермы при $\varphi_2=0$ или 1 значениями ρ исходных растворителей и с достаточной точностью отражает их неаддитивность.

В табл. 1-3 приведены экспериментальные данные по влиянию объемной доли модификатора на плотность бинарной системы гексан - модификатор, полученные

пикнометрическим методом с использованием микробюреток для измерения объемов, и значения эмпирических коэффициентов β уравнения (4), найденные с помощью компьютерной оптимизации (степени аппроксимации R^2 достигали значений 0,9999). Для систем гексан – диоксан (этилацетат) данные зарегистрированы при разных температурах. Для системы гексан – диэтиловый эфир из-за высокой летучести последнего измерения при температуре выше 293 К не проводили. На рис.1 приведены изотермы $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ для систем гексан - модификатор. Как оказалось (табл. 1, 2), коэффициенты β для смесей гексана с диоксаном и этилацетатом слабо зависят от температуры. Они близки к значениям β (на 14 % выше), характерным для систем гептан – диоксан (этилацетат) [2].

Таблица 1

Экспериментальные значения ρ_{12} (кг·м⁻³) для системы гексан – диоксан при разных температурах (К)

| φ_2 | 292 | 298 | 302,5 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | ρ_{12} | | |
| 0 | 0,6599 | 0,6547 | 0,6519 |
| 0,1 | 0,6964 | 0,6908 | 0,6865 |
| 0,2 | 0,7325 | 0,7265 | 0,7222 |
| 0,3 | 0,7689 | 0,7621 | 0,7591 |
| 0,4 | 0,8065 | 0,8004 | 0,7966 |
| 0,5 | 0,8444 | 0,8382 | 0,8340 |
| 0,8 | 0,9585 | 0,9520 | 0,9484 |
| 1 | 1,0337 | 1,0268 | 1,0237 |
| Коэффициент β уравнения (4) | 0,549±0,002 | 0,550±0,002 | 0,551±0,003 |

Таблица 2

Экспериментальные значения ρ_{12} (кг·м⁻³) для системы гексан – этилацетат при разных температурах (К)

| φ_2 | 293 | 299 | 303 | 305 | 314,5 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | ρ_{12} | | | | |
| 0 | 0,6585 | 0,6552 | 0,6516 | 0,6454 | 0,6432 |
| 0,1 | 0,6796 | 0,6752 | 0,6721 | 0,6653 | 0,6625 |
| 0,2 | 0,7024 | 0,6979 | 0,6943 | 0,6877 | 0,6843 |
| 0,3 | 0,7254 | 0,7200 | 0,7154 | 0,7110 | 0,7067 |
| 0,4 | 0,7489 | 0,7433 | 0,7381 | 0,7335 | 0,7310 |
| 0,5 | 0,7730 | 0,7676 | 0,7627 | 0,7569 | 0,7543 |
| 0,8 | 0,8467 | 0,8421 | 0,8355 | 0,8310 | 0,8263 |
| 1 | 0,9010 | 0,8940 | 0,8881 | 0,8849 | 0,8802 |
| Коэффициент β уравнения (4) | 0,325±0,002 | 0,318±0,002 | 0,314±0,002 | 0,320±0,002 | 0,316±0,003 |

Таблица 3
Экспериментальные значения ρ_{12} (кг·м⁻³) для системы гексан – диэтиловый эфир при 293 К

| φ_2 | ρ_{12} |
|-----------------------------------|-------------------|
| 0 | 0,6582 |
| 0,1 | 0,6626 |
| 0,2 | 0,6661 |
| 0,3 | 0,6720 |
| 0,4 | 0,6769 |
| 0,5 | 0,6825 |
| 0,8 | 0,7000 |
| 1 | 0,7149 |
| Коэффициент β уравнения (4) | $0,060 \pm 0,002$ |

В работе [2] была выявлена нелинейная взаимосвязь между значениями β и разностью плотностей разбавителя и

модификатора $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$. Полученные нами данные хорошо дополняют статистические расчеты, приведенные в [2]. Найденную зависимость можно линеаризовать. Нами получена линейная логарифмическая анаморфоза (рис. 2) с коэффициентом корреляции $R = 0,9878$ для общего числа точек $n = 32$:

$$\log(\beta + 1) = 0,4353 - 0,4115\log(\Delta\rho+1) \quad (5)$$

Уравнение (5) может быть использовано для прогноза величин β по разности плотностей исходных растворителей $\Delta\rho$, не прибегая к экспериментальному определению вида изотерм и итерационным расчетам при поиске коэффициента β .

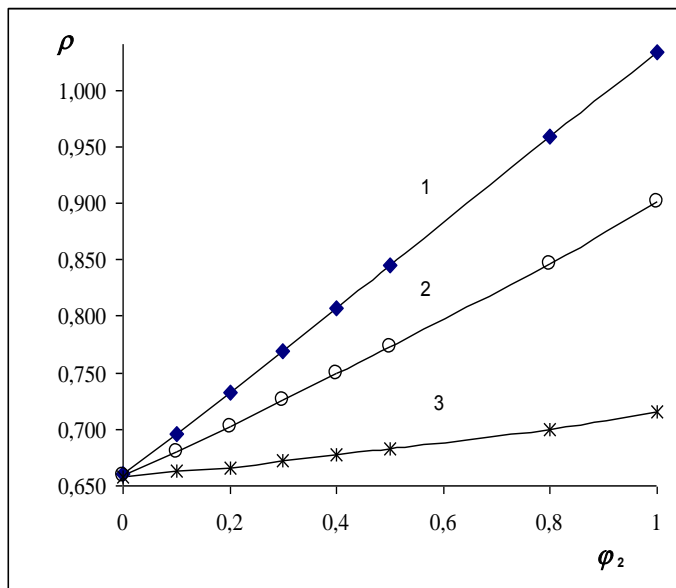


Рис. 1. Изотермы плотности $\rho_{12} - \varphi_2$ для систем гексан - модификатор: 1) диоксан, 292 К; 2) этилацетат, 293 К; 3) диэтиловый эфир, 293 К

Как и ожидалось, в гексановых смесях диссоциация гомомежмолекулярных ассоциатов более полярного растворителя, не взаимодействующего с гексаном (разбавителем), приводит к расширению, т.е. к положительным отклонениям плотности от аддитивности δ . Рассмотрим отклонения ρ_{12} от $\rho_{12,адд}$, найденные по уравнению (6) (табл. 4):

$$\delta = (1 - \rho_{12}/\rho_{12,адд}) \cdot 100. \quad (6)$$

Вид изотерм $\delta - \varphi_2$ всех исследуемых бинарных систем подобен представленным на

рис. 3 для системы гексан – диоксан. Изотермы отклонения плотности от аддитивности имеют тенденцию возрастать при увеличении температуры. Наиболее выражены отклонения от аддитивности, как следует из табл. 4; в системе гексан – этилацетат, они доходят до 1,1 % при $\varphi_2=0,4$.

Что касается температурной зависимости плотности, то с увеличением температуры в изученном диапазоне она практически линейно уменьшается:

$$\rho_i = a - bT_i \quad (7)$$

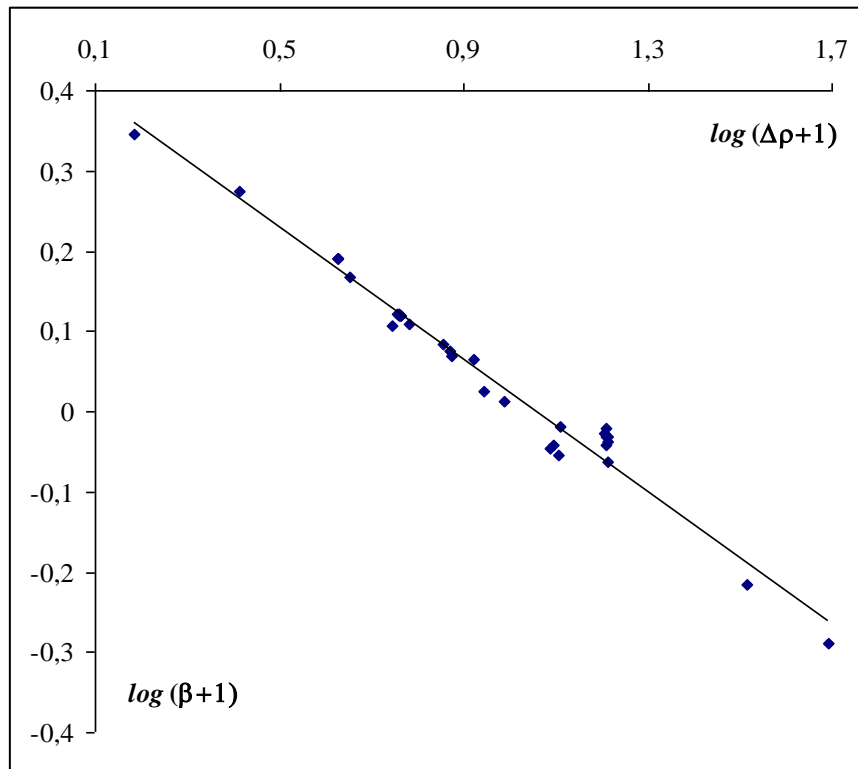


Рис. 2. Логарифмическая зависимость между коэффициентом β уравнения (4) и разностью Плотностей разбавителя и модификатора $\Delta\rho$ ($n = 32, R = 0,9878$)

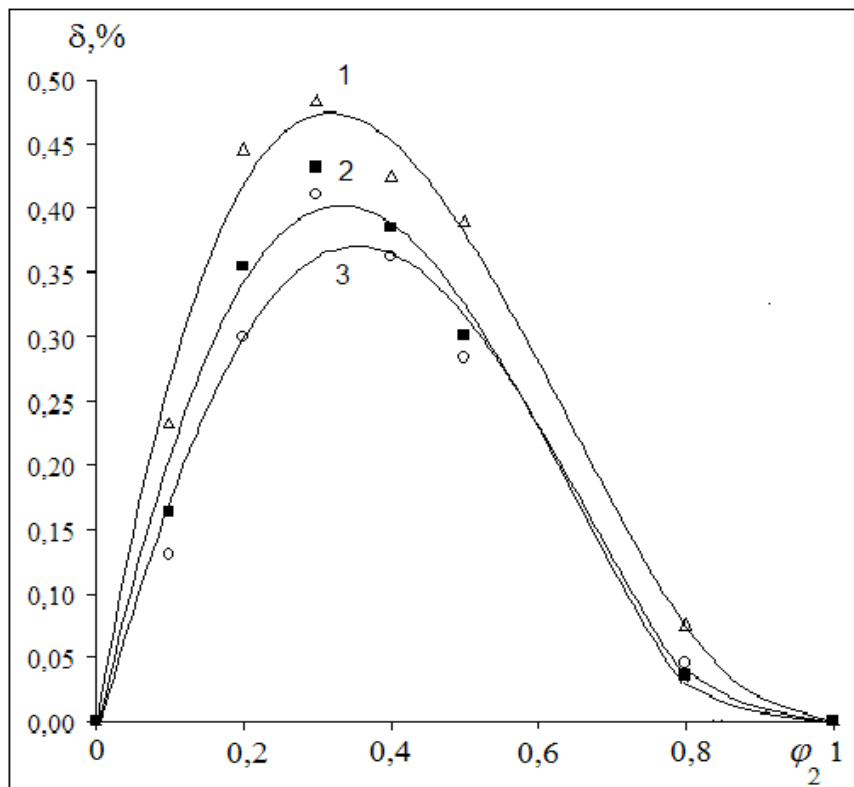


Рис. 3. Изотермы отклонения плотности от аддитивности $\delta - \varphi_2$ для системы гексан – диоксан при различных температурах, К: 1) 302,5; 2) 298; 3) 292

Таблица 4

Максимальные отклонения δ для бинарных систем гексан – модификатор

| Модификатор | $\delta, \%$ | φ_2 |
|-------------------------|--------------|-------------|
| Диэтиловый эфир (293 К) | 0,6 | 0,50 |
| Этилацетат (314,5 К) | 1,1 | 0,40 |
| Диоксан (302,5 К) | 0,5 | 0,35 |

Чистые растворители (гексан, диоксан и этилацетат) имеют индивидуальные значения коэффициентов a и b температурной зависимости (7), а для их смесей характерны промежуточные величины (табл. 5). Экспериментально полученные температурные зависимо-

сти для системы гексан – этилацетат приведены на рис. 4. В работе [3] представлены аналогичные нашим температурные зависимости для серии индивидуальных растворителей, в том числе для этилацетата.

Таблица 5

Эмпирические коэффициенты a и b уравнения (5)

| φ_2 | Гексан – диоксан | | Гексан – этилацетат | |
|-------------|------------------|--------|---------------------|--------|
| | a | b | a | b |
| 1 | 1,32 | 0,0010 | 1,18 | 0,0010 |
| 0,8 | 1,25 | 0,0010 | 1,14 | 0,0010 |
| 0,5 | 1,14 | 0,0010 | 1,04 | 0,0009 |
| 0,4 | 1,06 | 0,0009 | 1,00 | 0,0009 |
| 0,3 | 1,04 | 0,0009 | 0,99 | 0,0009 |
| 0,2 | 1,11 | 0,0009 | 0,96 | 0,0009 |
| 0,1 | 0,94 | 0,0008 | 0,93 | 0,0008 |
| 0 | 0,88 | 0,0008 | 0,88 | 0,0008 |

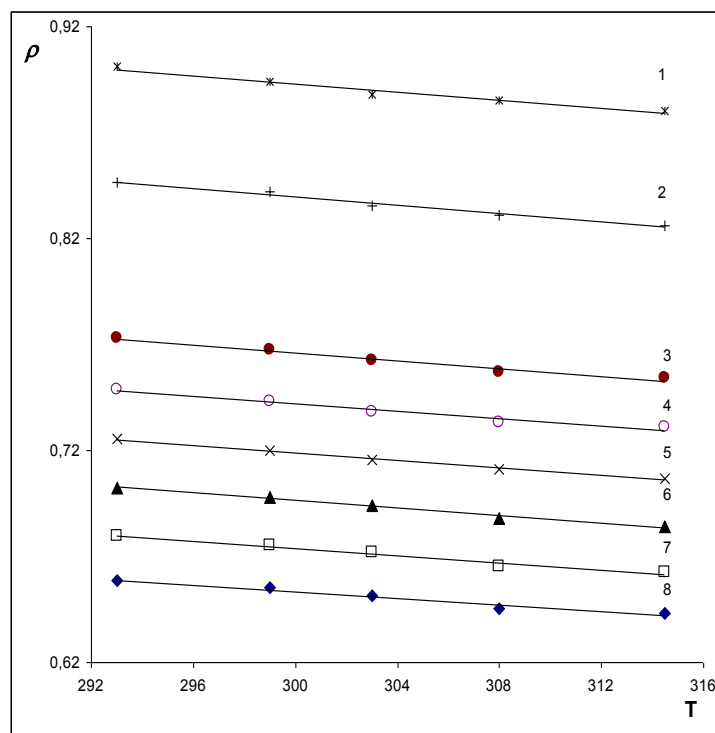


Рис. 4. Температурные зависимости $\rho_i = a - bT_i$ для системы гексан – этилацетат при различных объемных долях этилацетата φ_2 : 1) 1; 2) 0,8; 3) 0,5; 4) 0,4; 5) 0,3; 6) 0,2; 7) 0,1; 8) 0

Таким образом, рассмотренные в статье эмпирические зависимости плотности от объемной доли модификатора в бинарных растворителях и от температуры расширяют базу научных данных по физико-химическим свойствам смешанных элюентов (экстрагентов), применяемых в жидкостной хроматографии и экстракции. Они позволяют учесть неаддитивность объем-

ных свойств и температурные эффекты при оптимизации качественного и количественного состава, при сопоставлении и интерпретации хроматографических и экстракционных свойств смешанных растворителей на основе гексана и эфиров. Полученные результаты представляют интерес также для физической химии неводных растворов.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Филиппов А.А., Федоров С.В., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
2. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В. // Журн. физ. химии. -1999. -Т. 73, №7. - С. 1165.
3. Краски, покрытия и растворители / Под ред. Д. Стойве и В. Фрейтага. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

Воронежская государственная медицинская академия, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОНОАКТИВНЫХ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Исследована возможность использования трех методов определения некаля в водных растворах в широком диапазоне концентраций. Показано, что применение ионоселективного электрода целесообразно в интервале концентраций, превышающих 1 мг/л некаля, методом с экстракцией – до 1 мг/л.

The opportunity of use of three methods of definition nekalay in water solutions in a wide range of concentration is investigated. It is shown, that application ion selective an electrode expediently in an interval of the concentration exceeding 1 mg/l nekalay

Широкое применение поверхностно-активных веществ привело к тому, что в природных водах повсеместно обнаруживается их присутствие. Этому явления не наблюдалось в семидесятых годах прошлого века, поэтому ГОСТ на питьевую воду [1] не содержал в перечне лимитированных примесей ПАВ. Но более поздние государственные стандарты уже ограничивают присутствие таких веществ величиной ПДК=0,5 мг/л [2]. Содержание ПАВ в бытовых сточных водах может достигать 20 мг/л, а в промышленных сточных водах – до нескольких граммов в 1 литре [3]. Контроль содержания ПАВ проводят не только в питьевой воде, где содержание ПАВ невелико, но, например, в сточных водах до и после биохимического окисления, когда количество ПАВ может колебаться в широких пределах. То есть имеется необходимость в определении как микро-, так и макроколичеств ПАВ в водах природных и сточных. В связи с этим возникает необходимость в методиках определения ПАВ в водных средах в широком диапазоне концентраций.

Для определения содержания ПАВ в питьевой воде используется известная методика, основанная на том, что анионоактивные ПАВ образуют с метиленовым синим водорастворимый комплекс, окрашенный в синий цвет. Его экстрагируют хлороформом и определяют оптическую плотность слоя хлороформа фотометрически при длине волны 650 нм. В соответствии с [3], для колориметрического определения в

качестве стандарта используют лаурилсульфонат (додецилсульфонат) натрия $C_{12}H_{25}SO_3Na$. Считается возможным применять другие вещества этого типа, например, тетрадецилсульфонат натрия $C_{14}H_{29}SO_3Na$. В ГОСТ [4] с этой целью рекомендуется использовать додецилсульфат натрия независимо от того, какое поверхностно - анионоактивное вещество определяется в растворе.

В данной работе исследовалась возможность определения некаля - анионного ПАВ ($C_{18}H_{23}SO_3Na$) методами спектрофотометрии, а также потенциометрии с применением ионоселективного электрода. Кроме того требовалось установить интервалы концентраций некаля, в которых можно оценивать его содержание этими методами. Отметим, что экстракционный метод [4] предполагает определение концентраций ПАВ в пересчете на додецилсульфат натрия в количестве $0,01 \div 0,25$ мг/л. При проведении исследовательских работ, направленных на поиск методов удаления ПАВ из природных или сточных вод, рабочие растворы АПАВ более высоких концентраций. Можно использовать этот метод после многократного разбавления исследуемых растворов, что занимает много времени и вносит существенные ошибки в результат. Нами получен градуировочный график $D=f(C)$, где D - оптическая плотность раствора, C - концентрация некаля (рис. 1). В качестве стандартного вещества использован очищенный перекристаллизацией некаль. Для определения его массовой концентрации в высушенные бюксы вносили по 5 мл рабо-

чего раствора. Затем их помещали в сушильный шкаф и выдерживали в нем до полного исчезновения жидкой фазы. После чего при температуре 100 °С доводили массу бюксов до постоянной величины и рассчитывали содержание некаля в 1 г раствора. Исходя из этой концентрации (5,485 мг/г) готовили градуировочные растворы.

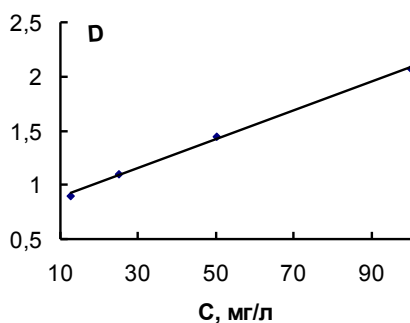


Рис. 1. Градуировочный график для определения некаля с экстракцией хлороформом

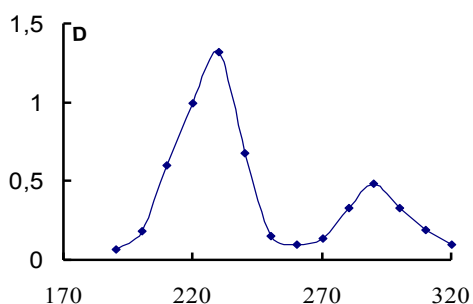


Рис. 2. Электронный спектр поглощения некаля. C=25 мг/л.

На оси абсцисс - λ - длина волны, нм.

Для спектрофотометрического определения нужно установить аналитическую длину волны, при которой оптическая плотность анализируемого раствора максимальна. С этой целью получен электронный спектр поглощения некаля при его концентрации 25 мг/л (0,075 ммоль/л) растворе. Прибор – спектрофотометр СФ-46, оптическая длина кварцевой кюветы 10 мм. Спектр показан на рис. 2. Видно, что в ультрафиолетовой области имеются два максимума поглощения (при 230 и 290 нм) разной интенсивности, что дает основание в качестве аналитической длины волны выбрать $\lambda=230$ нм, так как при $\lambda=290$ величина оптической плотности почти в три раза меньше. При этой длине волны получен градуировочный график для определе-

ния некаля.

Ионоселективные мембранные электроды широко применяются в анализе воды. С их помощью определяют катионы и анионы минеральных веществ. Известно применение таких электродов для определения концентрации ПАВ путем потенциометрического титрования разными реагентами. Например, методика определения анионных ПАВ с использованием жидкостного ионоселективного электрода на основе нитробензольного экстракта лаурилсульфата кристаллического фиолетового. В качестве титранта использован водный раствор кристаллического фиолетового. Определение АПАВ возможно этим методом при концентрациях вещества, превышающих 10^{-3} ммоль/л. Описан также метод потенциометрического титрования промышленных алкилсульфонатов при помощи электрода с мембраной из четвертичной соли сульфата аммония в нейлоновой матрице. Для определения анионных ПАВ предложены также электроды на основе ионных ассоциатов додецилбензилсульфо кислоты с цетилтриметиламмонием, додецилсульфата с гексадецилтриметиламмонием.

Нами использован ионоселективный электрод марки «Вольта» № 4169 в сочетании со стандартным хлорсеребряным электродом (электрод сравнения). Перед началом работы проверялась правильность настройки прибора и достоверность работы хлорсеребряного электрода. С этой целью проводили потенциометрическое титрование аликвоты раствора уксусной кислоты ($pK_a=4,75$). Электрод измерительный – стеклянный, марки ЭСЛ-43-07СР; иономер «Эксперт-001».

На дно ячейки помещали магнит, запаянный в стеклянную ампулу, ячейку - на столик магнитной мешалки. При постоянном перемешивании в раствор кислоты дозировали по 0,1 мл фиксального 0,1 моль/л раствора NaOH и фиксировали значение pH. По полученным данным строили интегральную (рис. 3, кривая 1) и дифференциальную (рис. 3, кривая 2) кривые. Дифференциальная кривая необходима для определения точки эквивалентности при титровании раствора кислоты, а интеграль-

ная – для нахождения величины рК. Судя по дифференциальной кривой, полная нейтрализация кислоты произошла при добавлении 2,5 мл раствора титранта.

Для количественных расчетов при потенциометрическом титровании применяется уравнение Гендерсона - Гассельбаха:

$$pK_i = pH \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Величина рН раствора является линейной функцией $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$. По отрезку, отсекаемому на оси рН прямой, можно найти кажущуюся константу ионизации. При $\alpha=0,5$, когда нейтрализовано 50 % кислоты, затрачено 1,25 мл раствора титранта. В этот момент рН раствора (кривая 1 на рис. 3), равнялся 4,70.

Полученная величина близка к табличному значению для уксусной кислоты (4,75). Это дает нам основание считать электроды и иономер – пригодными к работе.

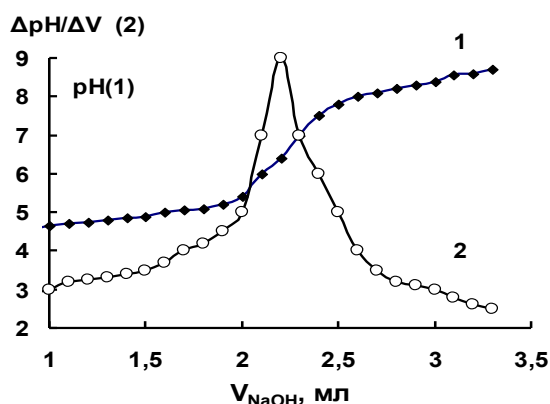


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования уксусной кислоты

Для построения градуировочного графика взяты растворы некаля с концентрацией от 10 до 100 мг/л и растворы таких же концентраций додецилсульфата натрия из государственного тест-стандарта (0,1 г в ампуле). Результаты измерений представлены на рис. 4 в виде зависимости ЭДС = f(C). Графики для обоих веществ расположены близко друг к другу, то есть можно определять содержание АПАВ не только по некалю, но и по стандартному веществу. Согласование данных позволяет считать препарат некаля, очищенный кристаллизацией, достаточно чистым

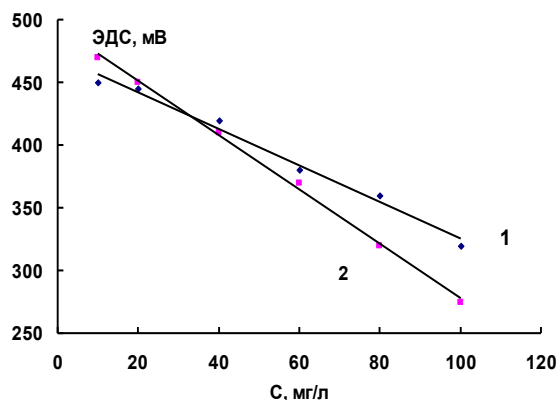


Рис. 4. Градуировочные графики для определения некаля (1) и додецилсульфата натрия (2)

В противном случае (если имелись бы какие-либо примеси минерального или органического типа) такого удовлетворительного совпадения прямых не наблюдалось бы. Таким образом, сопоставление трех методов показало возможность применения ионоселективного электрода для определения некаля в водных растворах в широком интервале концентрации.

Список литературы

1. ГОСТ 2874-73. Вода питьевая. - М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1974. - 8 с.
2. СанПиН 2.1.4. 1074-01. Санитарные правила и нормы качества питьевой воды. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2002. - 103 с.
3. Унифицированные методы анализа вод / Под общ. ред. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1971. - 37 с.
4. ГОСТ Р 51211-98. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. - М.: Госстандарт России. - 1998. - 11 с.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ НЕКАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ

Исследована кинетика сорбции некаля анионитом Wofatit-AD41 в ОН-форме в зависимости от интенсивности перемешивания и концентрации. Рассчитаны константы скорости сорбционного процесса при разных концентрациях некаля.

It is investigated kinetic sorption nekalay by anion exchanger Wofatit-AD41 in OH-form (the styrene synthesized on the basis of a copolymer and DVB average basicity) depending on intensity of hashing and concentration.

Использование любых сорбентов для извлечения веществ из водных растворов предполагает хорошие кинетические характеристики процесса. Быстрый акт сорбции дает много преимуществ методу: можно использовать небольшие аликвоты сорбента в фильтре и пропускать очищаемую фазу с большой скоростью. Это означает, что будет обеспечена большая производительность фильтра - поглотителя. Плохие кинетические свойства сорбента в отношении удаляемого вещества означает низкую скорость потока, большую площадь сечения фильтра и большое количество сорбента, так как высота слоя должна обеспечивать параллельный перенос сорбционной волны. Поэтому при выборе сорбента важным параметром является не только сорбционная емкость, но и кинетические характеристики процесса взаимодействия в системе «сорбент-сорбтив».

Кинетику поглощения вещества сорбентом можно изучать в статических условиях методом тонкого слоя и в ограниченном объеме, а также в динамических условиях. Первый метод заключается в пропускании раствора сорбтива через тонкий слой поглотителя, размещенный, например, на фильтре Шотта, в один слой зерен. Раствор заданной концентрации пропускают с определенной линейной скоростью (м/ч) в течение разного времени, то есть участвует несколько навесок сорбента. Величину сорбции в этом случае определяют двумя путями.

1. Контролируют концентрацию сорбтива в фильтрате и по разности рассчитывают величину сорбции вещества во времени τ_1 , τ_2 , ... τ_i .

В данном случае, особенно при невысоких кинетических характеристиках про-

цесса, можно не уловить разницу в концентрациях рабочего раствора до и после контакта фаз. Такой способ достоверные результаты дает только в случае сорбции радиоактивных изотопов и при соответствующем инструментальном контроле концентрации их в фильтрате.

2. Поглощенное вещество десорбируют каким-либо реагентом, отмывают водой и в объединенном растворе определяют содержание вытесненного (поглощенного) вещества.

Такой прием имеет право на реализацию только в том случае, если экспериментатор уверен в полной десорбции сорбтива из сорбента. Если сорбтивом является неорганический ион, то при значительных затратах реагента можно добиться полного вытеснения иона или молекулы из сорбента.

Более удобным представляется способ изучения кинетики процесса методом ограниченного объема. Ряд точно взятых навесок сорбента помещают в колбы на 100-250 мл, заливают раствором вещества (одинаковый объем), помещают на столик перемешивающего аппарата, задают определенный режим перемешивания фаз. Затем через выбранный промежуток времени снимают колбы со столика последовательно (например, первую - через 15 минут, вторую - через - 30 минут и т.д.). Быстро разделяют фазы декантацией или фильтрованием через фильтры Шотта ПС № 1 или ПС № 2. В фильтрах определяют остаточную концентрацию вещества (C_i), и величину сорбции рассчитывают по уравнению:

$$a = \frac{(C_0 - C_i)}{g}, \text{ мг/г абс. сух.}, \quad (1)$$

где a - сорбция, мг/г;

C_0 - исходная концентрация вещества

в растворе, ммоль/л или мг/г;

C_i – концентрация сорбтива в фильтрате;

g – масса навески, взятая с точностью $\pm 0,0002$ г.

Динамический метод изучения кинетики близок к методу тонкого слоя по своему принципу, но в эксперименте используют слой сорбента высотой $5 \div 15$ см и снимают полную выходную кривую сорбции – то есть пропускают раствор вещества до тех пор, пока концентрация фильтрата не станет равной концентрации исходного раствора. Этот метод требует большого расхода сорбента и сорбтива, весьма длителен, особенно если изучение кинетики сорбции органических веществ проводят из разбавленного раствора.

Для оценки кинетических свойств синтетических анионитов в отношении высокомолекулярного анионного поверхностно-активного вещества некаль ($C_{18}H_{23}SO_3Na$, молекулярная масса 342 г/моль) нами использован метод ограниченного объема.

Эксперимент осуществляли следующим образом. Аниониты в гидроксидной ионной форме (ОН-аниониты) после их подготовки были высушены на воздухе. Такой метод хранения позволяет брать одинаковые навески, что во влажном (набухшем) состоянии сделать абсолютно невозможно. Навески на часовом стекле брали на аналитических весах I-го класса точности, $m_i = 0,03 \pm 0,0002$ г. Затем их количественно со стекла переносили в конические колбы объемом 100 мл и приливали 1 мл дистиллированной воды, закрывали пробками и выдерживали в течение 1 часа для набухания ионита. Рабочий раствор некаля готовили из концентрированного раствора следующим образом.

Гравиметрическим методом устанавливали предварительно концентрацию концентрированного раствора некаля, для чего отградуированной пипеткой ($V = 5,0 \pm 0,01$ мл) отбирали аликвоты раствора и переносили в доведенные до постоянной массы бюксы, помещали в сушильный шкаф, выдерживали при температуре 100 ± 2 °С до полного испарения жидкости, переносили бюксы в эксикатор и после остывания бюксы взвешивали. Эту процедуру повторяли до тех пор, пока масса бюкса с высушенной навеской пере-

стала изменяться в третьем знаке. Установлена концентрация исходного раствора некаля – 5,485 мг/г раствора. В дальнейшем необходимое количество некаля для приготовления растворов заданной концентрации взвешивали также на аналитических весах.

Набухшие навески в колбах заливали 50,0 мл рабочих растворов с концентрацией 100,40 и 203,00 мг/л. Быстро помещали на столик встряхивающего аппарата и начинали перемешивание. Его скорость была следующей: 100, 170 и 190 колебаний в минуту. Через 15 минут после начала сорбции снимали первую колбу, разделяли фазы декантацией; то же самое повторяли со следующими колбами через 30 и 45 минут, 1, 2, 3, 4 часа. В пробах фильтрата определяли остаточное содержание некаля методом потенциометрии с ионоселективным в отношении АПАВ электродом. Сорбцию рассчитывали по уравнению (1) с учетом массовой доли влаги (ω_{H_2O}) в воздушно-сухой навеске:

$$a = \frac{(C_0 - C_i)}{g \cdot (1 - \omega_{H_2O})}, \text{ мг/г абс.сух.} \quad (2)$$

Изучалась кинетика сорбции некаля анионитом Wofatit-AD-41 в ОН-форме. Первой задачей эксперимента было установление зависимости скорости сорбции от интенсивности перемешивания фаз. Это очень важная информация, которая позволяет оценить механизм кинетического процесса. Если скорость сорбции зависит от числа колебаний столика, можно предположить внешнедиффузионное лимитирование сорбции некаля анионитом. Причина в том, что в зависимости от скорости потока меняется толщина пленки адгезионной жидкости на поверхности зерна ионита: чем он тоньше, тем быстрее молекула некаля диффундирует через него к твердой фазе. В данном случае прослеживается влияние внешнедиффузионного механизма кинетики, несмотря на большую молекулярную массу.

Такую ситуацию теория допускает для разбавленных, как в нашем случае, растворов. Нами выбрана скорость перемешивания 190 об/мин (концентрация некаля 50,2 мг/л). Результаты опытов представлены на рис. 1.

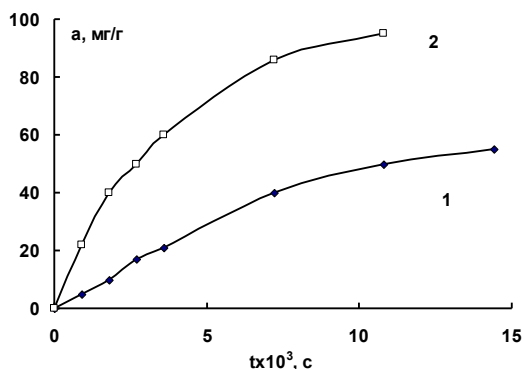


Рис. 1. Зависимость сорбции некаля анионитом от интенсивности перемешивания раствора: 1 - 100; 2 - 200 об/мин

Вторая задача: установить влияние концентрации некаля на скорость сорбции, для чего кинетический эксперимент проводили на анионите Wofatit-AD-41 при его концентрации в растворе 100,4 и 203,0 мг/л.

Изменение концентрации сорбтива в зависимости от времени контакта (15 мин – 3 ч) отражают кривые на рис. 2.

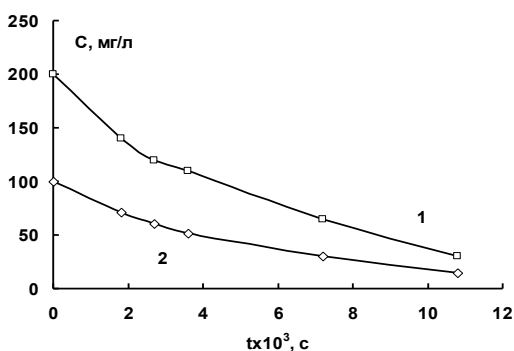


Рис. 2. Изменение концентрации некаля в процессе его сорбции анионитом из растворов с концентрацией 203,0 (1) и 100,4 (2) мг/л

По полученным данным (рис. 2) рассчитаны кинетические кривые сорбции и представлены на рис. 3 в координатах: а (мг/г сухого анионита) – t, (с) [уравнение (2)]. Видно, что кривые имеют выпуклую форму и сорбция значительно возрастает с увеличением времени контакта иона некалем.

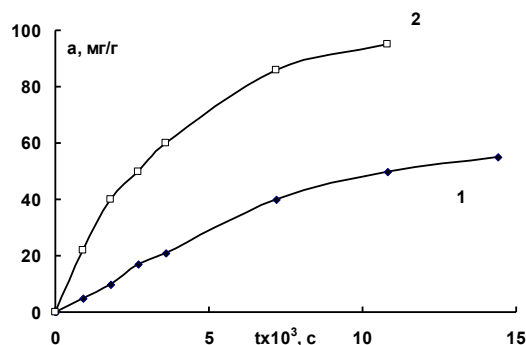


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом из растворов с концентрацией 203,0 (2) и 100,4 (1) мг/л

Рассчитаны константы скорости реакции сорбции из растворов некаля разной концентрации по уравнению кинетики процесса первого порядка [1]: $\ln C_i = \ln C_0 - kt$. Данное уравнение – уравнение прямой, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln C_0$, а величина k – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

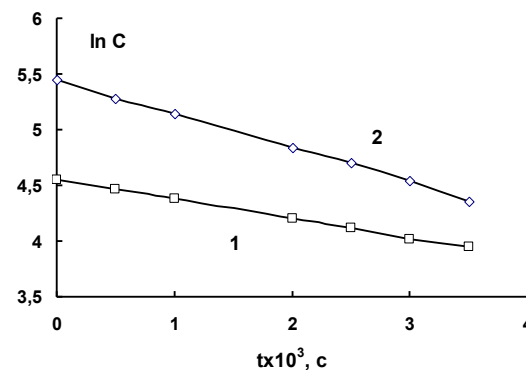


Рис. 5. Графическое решение кинетического уравнения первого порядка сорбции некаля анионитом из растворов с концентрацией 100,4 (1) и 203,0 мг/л

Значения k оказались равными при сорбции из раствора с концентрацией 100,4 мг/л – $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; из раствора большей концентрации – $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. То есть с ростом концентрации скорость сорбции возрастает.

Список литературы

1. Практикум по физической химии / Под ред. Г.С. Каретникова. – М.: Высш.шк., 1986. – 495 с.

К.О. Кожевникова, Л.А. Азарных, Г.В. Славинская

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВОДЫ СОРБЦИЕЙ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10П

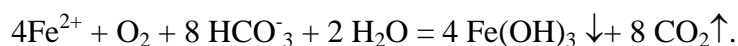
При глубоком обессоливании воды для теплоэнергетики и полупроводниковых производств необходимо полное удаление соединений железа. В технологической цепочке железо в ионном виде может присутствовать только в слабокислой среде после Н-катионитового фильтра. Предполагается, что его удаление возможно на ОН-форме анионита. Выяснению этой возможности посвящена данная работа.

At deep demineralization waters for power system and semi-conductor manufactures full removal of connections of iron is necessary. In a technological chain iron in an ionic kind can be present only at the subacidic environment after H-kationit the filter. It is supposed, that its removal is possible on It-form anionit. The given work is devoted to finding-out of this opportunity.

Железо в природных водах встречается в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также в виде органических и неорганических соединений (коллоиды и взвеси) [1]. В поверхностных водах оно содержится как примесь главным образом в органических комплексах с гуминовыми кислотами, а также образует коллоидные и высокодисперсные взвеси. В подземных водах при отсутствии растворенного кислорода оно обычно присут-

ствует в виде ионов Fe^{2+} . Обычно при значениях $pH < 4,5$ железо находится в виде ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} и $Fe(OH)_2^{2+}$. При $pH > 4,5$ железо (II) окисляется до железа (III), которое выпадает в осадок виде гидроксида. В восстановительной среде в присутствии карбонатов и при $pH > 8,4$ возможно выделение $FeCO_3$ и $Fe(OH)_2$.

Окисление железа (II) кислородом воздуха происходит по реакции:



На окисление 1 мг железа теоретически расходуется 0,143 мг растворенного в воде кислорода; щелочность воды при этом понижается на 0,036 ммоль-экв/л. Значительно ускоряется окисление железа при озонировании воды, что обусловлено большим окислительно-восстановительным потенциалом озона (2,076 В). Озон весьма активно разрушает комплексные соединения железа, придающие воде повышенную цветность.

Железо из воды удаляют безрегентными (физическими) и регентными методами.

К безрегентным относят следующие методы:

- упрощенное аэрирование, при котором вода, обогащенная кислородом, сразу

направляется в фильтр, при этом железо (II) окисляется непосредственно в толще фильтрующего слоя с образованием $Fe(OH)_3$;

- аэрирование с последующим отстаиванием и фильтрованием;

- фильтрование на каркасных фильтрах;

- электрокоагуляция, двойное аэрирование, обработка в слое взвешенного осадка и фильтрование и др.

К регентным методам относят:

- упрощенное фильтрование, окисление, фильтрование;

- напорную флотацию с известкованием и последующим фильтрованием;

- известкование, отстаивание в тонкослойном отстойнике, фильтрование;

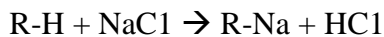
- аэрацию, окисление, известкование, коагулирование, флокулирование с последующим отстаиванием или обработкой в

слое взвешенного осадка и фильтрованием;
- фильтрация через модифицированную загрузку;
- катионирование.

При обезжелезивании подземных вод чаще всего применяют аэрирование, вод поверхностных - коагулирование сульфатом алюминия с предварительным хлорированием, известкованием и отстаиванием.

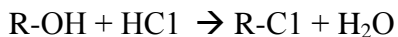
Метод обезжелезивания воды выбирают, исходя из требований потребителя воды. Содержание железа в питьевой воде и воде, предназначенной для использования в ряде отраслей промышленности, жестко лимитируется. Так, в питьевом водоснабжении максимально допустимая концентрация железа 0,3 мг/л [2]. В воде, предназначенной для производства электронных приборов, разрешается присутствие 5 мкг/л железа [3] и т.д.

При удалении воды катионированием предполагается, что все железо по реакции: $R-H + Fe^{3+} \rightarrow R-Fe + H^+$ поглощается H-катионитом. Однако при H-катионировании воды, то есть в процессе обмена Ионов металла на ион H^+ по реакции типа:



образуются кислоты, в которых железо частично растворяется.

При обессоливании воды после H-катионитового фильтра воду направляют в ОН-анионитовый фильтр, где анионы кислот поглощаются, и в результате обменной реакции типа:



образуется вода. Так как в анионите имеются ОН-группы, возможно образование гидроксида железа, которое может удерживаться в порах анионита.

Цель данной работы – исследование сорбции железа анионитом ЭДЭ-10П в ОН-форме.

Определение сильноосновных групп в динамических условиях. Анионит ЭДЭ-10П содержит функциональные группы разной степени ионизации (диссоциации) [4]. Поэтому одни из них могут вступить в обменные реакции при любых

значениях рН в интервале рН от 1 до 12, другие - только в кислой среде, то есть при $pH < 7$. Так как на анионитовый фильтр подают воду слабо кислую, то в реакцию обмена вступают, очевидно, как низко-, так и высокоосновные функциональные группы. Но если вода будет иметь $pH \geq 7$, то низкоосновные группы анионита в ОН-форме не будут диссоциировать, поэтому анионы из воды сорбировать не будут и поэтому останутся в ОН-форме. Нужно определить, сколько же таких функциональных групп с низкой степенью ионизации (диссоциации) находится в анионите.

В работе [5] определена полная обменная емкость анионита по $NaCl$ в статических и динамических условиях. Она оказалась равной 7,8 ммоль-экв/г. Найдена экспериментально также обменная емкость по $NaCl$ в статических условиях. Для того, чтобы выявить обменную емкость по слабым группам в динамических условиях нужно определить емкость поглощения анионита из нейтрального раствора.

Обменную емкость в динамических условиях определяли, пропуская рабочий раствор через колонку. Перед экспериментом 5,0015 г воздушно-сухого анионита в ОН-форме замочили в дистиллированной воде на сутки для набухания, затем перенесли в хроматографическую колонку диаметром 1 см, пропустили 200 мл дистиллированной воды и измерили высоту слоя ($h = 22$ см).

Заданная линейная скорость фильтрации $V_{л} = 20$ м/ч, то есть 2000 см/60 мин. Рассчитали объемную скорость потока по уравнению:

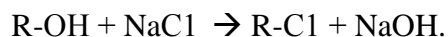
$$W = V_{л} \pi r^2,$$

где W – объемная скорость, мл/мин;
 r – радиус колонки, см.

$$W = \frac{2000 \text{ см} \cdot 3,14 \cdot (0,5 \text{ см})^2}{60 \text{ мин}} = 26,6 \text{ см}^3 / \text{мин}$$

С такой объемной скоростью через слой анионита пропускали точно 0,1 моль/л раствор $NaCl$, приготовленный из стандарта.

В колонке только на сильно ионизированных функциональных группах анионита протекала реакция обмена:



Количество сорбированных хлорид-ионов равно количеству ОН-ионов, появившихся в фильтрате. Поэтому о количестве хлорид-ионов, поглощенных анионитом в ионообменной реакции, судили по количеству моль ОН-ионов, вытесненных из твердой фазы в соответствии с данной реакцией.

Фильтрат отбирали фракциями в мер-

ные колбы объемом 50 мл, затем определяли содержание ОН-ионов титрованием пробы раствором 0,1 моль/л HCl. Так как навеска анионита в абсолютно сухой форме равна 4,64 г, то количество сильно ионизированных функциональных групп равно: $2,70 : 4,64 = 0,58$ ммоль-экв/г.

В соответствии с ГОСТ 13504-68 в анионите может быть до 20 % таких функциональных групп. В исследованном образце их доля равна: $0,58:4,64 = 0,12$, то есть 12 %.

Полученные результаты экспериментов сведены в таблицу.

Таблица

Определение количества сильно диссоциированных функциональных групп в анионите ЭДЭ-10П

| № пробы | Пропущено раствора NaCl, мл | Объем пробы для титрования, мл | Объем титранта HCl, мл | S_{OH} , в фильтрате, ммоль-экв/л | Сорбировано Cl-ионов из фракции, ммоль | Всего сорбировано Cl-ионов, ммоль |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1 | 50 | 10 | 2,3 | 23,0 | 1,15 | 1,15 |
| 2 | 100 | 10 | 1,3 | 13,0 | 0,65 | 1,80 |
| 3 | 150 | 10 | 0,6 | 6,0 | 0,3 | 2,10 |
| 4 | 200 | 25 | 0,9 | 3,6 | 0,18 | 2,28 |
| 5 | 250 | 25 | 0,6 | 2,4 | 0,12 | 2,4 |
| 6 | 300 | 50 | 0,6 | 1,2 | 0,06 | 2,46 |
| 7 | 350 | 50 | 0,6 | 1,2 | 0,06 | 2,52 |
| 8 | 400 | 50 | 0,5 | 1,0 | 0,05 | 2,57 |
| 9 | 450 | 50 | 0,5 | 1,0 | 0,05 | 2,62 |
| 10 | 500 | 50 | 0,4 | 0,8 | 0,04 | 2,66 |
| 11 | 550 | 50 | 0,4 | 0,8 | 0,04 | 2,70 |

Эти группы в процессе пропускания воды с pH = 7 и даже pH > 7 будут переведены в солевую форму, а $(4,64 - 0,58) = 4,06$ ммоль/г слабоосновных функциональных групп останутся в ОН-форме, то есть предположительно будут образовывать с ионами железа гидроксид.

Исследование сорбции железа анионитом ЭДЭ-10П. Приготовление рабочего раствора железа: 50 мл стандартного раствора железа (III) с концентрацией 0,1 мг/мл количественно перенесли в мерную колбу объемом 1 л, довели дистиллированной водой до метки. Концентрация данного раствора железа 5 мг/л.

Разрешенное содержание железа в пи-

твевой воде 0,3 мг/л. Приняли, что обрабатываемая вода содержит железа примерно в 5 раза больше нормы. В связи с этим решением приготовлен рабочий раствор с содержанием железа 1,53 мг/л.

Исследование проводили в динамических условиях. Навеску анионита ЭДЭ-10П после набухания в воде перенесли в хроматографическую колонку. Раствор железа пропускали со скоростью потока 10 м/ч (13 мл/мин). Фильтрат отбирали фракциями объемом 50 мл каждая. В них определяли содержание железа. Следует отметить, что емкость по железу не была исчерпана, так как проскока железа в фильтрат не наблюдалось.

Всего через слой анионита высотой 23,5 см пропущено 1850 мл раствора FeSO_4 (110 объемов загрузки колонки) с концентрацией по железу 1,53 мг/л. Все количество железа задержано анионитом:

$1,53 \text{ мг/л} \times 1,85 \text{ л} = 2,83 \text{ мг}$, то есть 0,6 мг/г.

Исследование десорбции железа из анионита ЭДЭ-10П. Через слой анионита пропускали раствор HCl с концентрацией 1 моль/л порциями по 25 мл, выдерживая раствор кислоты в слое 15 мин. Всего пропускали по 50 мл раствора кислоты (3 объема загрузки колонки). После чего проводилась отмывка слоя водой. Все растворы количественно собирали для проведения определения в них содержания железа. Суммарная десорбция железа составляла ~ 55 % поглощенного анионитом железа.

Возможно, увеличить эффективность десорбции можно использованием более концентрированных растворов кислоты. Данное предположение базируется на способности железа образовывать ацидокомплекс состава HFeCl_4 . В сильноокислой среде анион этого соединения не сможет сорбироваться анионитом.

Ранее нами [6] исследована регенерация катионита КУ-2-8, полностью насыщенного железом по ионообменному механизму. Такой вариант на практике невозможен. Следует отметить, что 0,5 моль/л раствор соляной кислоты извлекает из слоя катионита 60 % железа, то есть столько же, сколько десорбирует раствор HCl такой же концентрации из анионита, насыщенного в небольшой степени. При увеличении концентрации от 1 до 2 и 3 моль/л эффективность десорбции железа возросла до 83, 93 и 96 %. То есть комплексное соединение с железом образуется в достаточно концентрированных растворах HCl .

Выводы:

- анионит ЭДЭ-10П удаляет из воды все содержащееся в ней железо;
- десорбция поглощенного железа возможна раствором HCl ;
- необходимо уточнить концентрацию HCl , так как при определенных ее значениях возможно образование комплексных соединений, что обеспечит более глубокую десорбцию железа из анионита

Список литературы

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - Киев: Вища шк., 1986. - 352 с.
2. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. - М: Госиздат, 1982. - 8 с.
3. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. - М: Химия, 1980. - 256 с.
4. Иониты. Каталог. - Черкассы, 1975. - 35 с.
5. Ковалева О.В., Азарных Л.Н., Славинская Г.В. Исследование физико-химических свойств анионита ЭДЭ-10 // Научный вестник ВГАСУ. - Воронеж: Изд-во ВГАСУ. - 2008. - Вып. 2. - С. 87-90.
6. Мазо А.А., Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. Требования к реагентам для ионообменного обессоливания воды // Электронная техника. Серия 7. Технология, организация производства и оборудование. - 1977. - Вып. 6 (85). - С. 47 -51.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

А.М. Зайцев, М.Д. Грошев, О.Б. Рудаков

ПОЖАРЫ В РОССИИ: ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗДОРОВЬЕ ЛЮДЕЙ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Приведен анализ статистических данных состояния пожарной безопасности в нашей стране. Предлагается перечень опасных факторов пожаров и их последствий. Подчеркивается необходимость исследований начальной стадии пожаров. Представлен перечень некоторых вредных химических веществ, выделяющихся в атмосферу в процессе горения и недожога с указанием ПДК и критических значений, приводящих к летальному исходу.

1. Анализ обстановки с пожарами в Российской Федерации

В начале XXI века на Земле ежегодно регистрируется более 7 млн. пожаров, при которых погибает примерно 70 тыс. человек [1]. Большинство пожаров связано с деятельностью человека. Природные пожары составляют менее 1 %. В целом, в мире прослеживается следующая тенденция: при росте населения на 1 % число пожаров увеличивается на 5 %, потери растут на 10 %. В развитых странах «стоимость» пожаров составляет порядка 1% валового национального продукта. Образно говоря, 3 дня в году национальная экономика работает на пожары. Исследователями отмечается, что темпы роста потерь от пожаров превышают динамику роста национального дохода. Пожары приводят к гибели и травмированию людей, уничтожению зданий и сооружений, технологического оборудования, других материальных ценностей, загрязнению окружающей среды, создают социально-экономическую напряженность в обществе.

В XVII-XVIII веках около 95 % строений на территории Российского государства уничтожалось пожарами в среднем один раз в 25 лет. В течение этого периода сгорали, часто неоднократно, почти все крупные города России. В годы советской власти обстановка с пожарами после резкого обострения в период 1917-1925 гг. постепенно стабилизировалась и до 1970 г. в целом характеризовалась сравнительно медленным ростом потерь по всем основным показателям. В настоящее время обстановка с пожарами остается напряженной.

© Зайцев А.М., Грошев М.Д., Рудаков О.Б., 2009

Так, если в 70-х годах во всем СССР регистрировалось порядка 100 тысяч пожаров, то сейчас только в России их происходит порядка 230 тысяч, т.е. прослеживается почти 3-х кратное увеличение. Так, в 80-х годах во всем СССР погибало на пожарах порядка 8 тыс. человек в год, теперь только в России гибнет 16-19 тысяч. С 1999 по 2006 г. число погибших на 1 тысячу пожаров выросло с 57,46 до 80,69. Сопоставимые показатели людских потерь в России превышают общепланетарные почти в 10 раз.

Современная характеристика обстановки с пожарами в РФ представлена в табл. 1.

Наибольший материальный ущерб наносят крупные пожары. Они происходят не только на жилых объектах, но и в гаражах, производственных, складских, торговых, зрелищных, образовательных и административно-общественных объектах. Достаточно вспомнить пожары на заводе двигателей КАМАЗа, зданий ВТЦ после теракта в Нью-Йорке в 2001 г., пожар на шинном заводе в Москве, на автотранспортном предприятии в г. Воронеже (сгорело 87 автобусов «Икарус»).

Изменение числа крупных пожаров за последние годы представлено в табл. 2. (Крупными пожарами считаются пожары, прямой материальный ущерб от которых составляет 3240 МРОТ). Так, в 2002 г. в России число крупных пожаров составило всего 1,33 % от общего количества пожаров, а причиненный ими ущерб - 16,2 %; в Москве за этот год доля крупных пожаров составила всего 0,03% от общего количества пожаров, но причиненный ими ущерб равен 59,4 %.

Таблица 1

| Годы | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Кол-во пожаров, тыс. | 259,4 | 246,0 | 246,5 | 260,8 | 239,2 | 232,4 | 227,0 | 218,57 |
| Кол-во погибших при пожарах, чел. | 14901 | 16269 | 18231 | 19888 | 18303 | 18793 | 18194 | 17065 |
| Кол-во травм. при пожарах, чел. | 14034 | 14129 | 14481 | 14811 | 14032 | 13784 | 13183 | 13379 |
| Прямой матер. ущерб от пожаров, млн. руб. | 1773 | 1846 | 2622 | 3466 | 4175 | 5919 | 6774 | 7902 |

Такие пожары представляют интерес не только с точки зрения методов и способов борьбы с ними, но, что не менее важно, с точки зрения устойчивости основных конструкций при высокоинтенсивном огне-вом воздействии. Ведь наступление предела огнестойкости строительных конструкций приводит к их обрушению, распространению пожара на значительной площади. Это затрудняет эвакуацию людей, действия пожарных подразделений, приводит к росту материальных потерь, человеческих жертв, загрязнению окружающей среды.

Подавляющее большинство пожаров в России регистрируется в зданиях (80 %), вне зданий - порядка 5 %, примерно столь-

ко же - на транспорте. Большинство пожаров происходит на объектах жилого сектора (в среднем – 73 %). Ежегодно в стране на пожарах уничтожается порядка 70 000 строений, намного больше повреждается. В целом в жилом секторе ежегодно теряется более 5 млн. м² поэтажной площади, это примерно соответствует городу с 500 тыс. населением. Здесь же гибель и травматизм людей от огня и продуктов горения составляет 9 случаев из 10. Причем подавляющее число жертв погибает до прибытия пожарных подразделений в результате отравления продуктами горения.

Таблица 2

Изменение количества крупных пожаров за 1999-2005 гг.

| | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Число крупных пожаров | 112 | 142 | 172 | 348 | 94 | 49 | 16 |
| в % к общему числу пожаров | 0,43 | 0,58 | 0,70 | 1,33 | 0,39 | 0,02 | 0,001 |
| Ущерб от крупн. пожаров, тыс. руб. | 190214 | 172728 | 507736 | 555284 | 894390 | 438829 | 136721 |
| в % от общего ущерба от пожаров | 10,73 | 9,36 | 19,37 | 16,02 | 21,42 | 7,5 | 2,2 |

Как видно из табл. 3, действие продуктов горения является основной причиной гибели людей на пожарах. В 2002 г. от действия продуктов горения погибло 78,03 %, от действия высокой температуры – 13,64 %, от недостатка кислорода – 3,12 %. Эти показатели говорят об усилении негативно-

го воздействия продуктов горения и термического разложения материалов, составляющих пожарную нагрузку помещений.

Однако этой проблеме не уделяется должного внимания, в частности, недостаточно исследуется состав продуктов горения и термического разложения различных

материалов на стадии их прогрева в пламенения. начальный период до температуры их вос-

Таблица 3

Распределение количества погибших на пожарах людей в 2000-2003 гг. по основным причинам их гибели

| Причина гибели людей | Количество погибших, чел. | | | | Доля от общего числа погибших при пожарах, % | | | |
|---|---------------------------|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|
| | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
| Действие продуктов горения | 12905 | 14238 | 15597 | 15221 | 79,18 | 77,71 | 78,03 | 78,85 |
| Действие высокой температуры | 2405 | 2541 | 2726 | 2498 | 14,76 | 13,87 | 13,64 | 12,94 |
| Недостаток кислорода | 706 | 646 | 624 | 524 | 4,33 | 3,53 | 3,12 | 2,71 |
| Обрушение элементов конструкций, осколки при взрыве | 48 | 38 | 29 | 27 | 0,29 | 0,21 | 0,15 | 0,14 |
| Обострение заболеваний | 177 | 198 | 159 | 146 | 1,09 | 1,08 | 0,80 | 0,76 |
| Проявление скрытых заболеваний | 25 | 25 | 24 | 23 | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,12 |
| Психические факторы | 25 | 15 | 15 | 32 | 0,15 | 0,08 | 0,08 | 0,17 |
| Падение с высоты | - | 48 | 59 | 20 | - | 0,26 | 0,30 | 0,10 |
| Поражение электротоком | - | 30 | 18 | 20 | - | 0,16 | 0,09 | 0,10 |
| Прочие причины | - | 498 | 653 | 774 | - | 2,72 | 3,27 | 4,01 |

В последние годы состояние дел в пожарной безопасности во многих странах принято рассматривать с точки зрения пожарных рисков. Если допустить возможность управления риском, то, значит, в известном смысле и в определенной степени, можно управлять опасностью (в том числе - пожарной), угрожающей какому-то объекту защиты. Для всех объектов защиты основными рисками на пожарах следует считать, во-первых, число пожаров, приходящихся в год на одного человека (риск R_1 , для любого человека на этом объекте столкнуться с

пожаром); во-вторых, число погибших на одном пожаре (риск R_2 для любого человека на данном объекте погибнуть при пожаре); в третьих, число людей, погибающих от пожаров за год, в расчете на одного человека (риск R_3 для любого человека погибнуть от пожара) [1]. Все указанные риски связаны соотношением $R_1 \cdot R_2 = R_3$. В табл. 4 представлены текущие значения основных пожарных рисков на рубеже XX и XXI веков в России, США и на нашей планете.

Таблица 4

Текущие значения пожарных рисков на Земле, в России и США

| Объект защиты | Год | Население, млн. чел. | Число пожаров, тыс. | Число погибших, чел. | R_1 (пожар/чел) | R_2 (жертва/пожар) | R_3 (жертва/чел.) |
|---------------|------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Россия | 2001 | 144 | 246,3 | 18289 | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $7,4 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| США | 2000 | 275 | 1708 | 4147 | $6,2 \cdot 10^{-3}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Планета Земля | 2001 | 6300 | 8000 | 75000 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $9,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |

Из таблицы видно, что в России значительно хуже обстоят дела с пожарными рис-

ками R_2 и R_3 , связанными с гибелью людей при пожарах. Их значения примерно в 10 раз

превышают среднепланетарные значения. Каждый четвертый человек, погибающий при пожарах в мире, сейчас является жителем России. И в мире, и в США один погибший приходится в среднем на 100 тыс. человек, а в России - меньше чем на 10 тыс. человек. За последние 100 лет в нашей стране пожарный риск R_1 вырос в 3-4 раза; риск R_2 увеличился в 2-3 раза; риск R_3 вырос примерно в 13 раз!

2. Влияние пожаров на здоровье людей и загрязнение окружающей среды

Согласно ГОСТ 12.1.004-91, допустимый уровень вероятности гибели людей в нашей стране должен быть не более 10^{-6} в год в расчете на человека. Различают два вида риска для жизни и здоровья людей – это воздействие опасных и вредных производственных и бытовых факторов. Согласно ГОСТ 12.0.0003-74, опасные и вредные производственные факторы подразделяются на следующие группы: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Опасный фактор – это воздействие на человека, которое в определенных условиях приводит к травме, внезапному резкому ухудшению здоровья или к гибели. Вредный фактор – это воздействие на человека, которое в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению работоспособности. Смерть, обусловленную риском первого вида, называют скорой смертью, а риском второго вида – отдаленной смертью. В зависимости от последствий один и тот же фактор может быть опасным или вредным.

Согласно ГОСТ 12.1.007-76, вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и будущих поколений. По степени воздействия вредные вещества подразделяются на 4 класса опасности: чрезвычайно опасные, высоко опасные, умеренно опасные и малоопасные. Вредные вещества по механизму воздействия на человеческий организм подразделяются на следующие виды: обще-

токсические, раздражающие, сенсибилизирующие, канцерогенные, мутагенные, влияющие на репродуктивную функцию человеческого организма, обладающие наркотическими и психотропными свойствами. При этом общетоксические вещества вызывают отравление всего организма (СО, Pb, Hg, As, C₆H₆, HCN, Sn и др.); раздражающие – вызывают раздражение дыхательного тракта и слизистых оболочек человеческого организма (Cl₂, NH₃, N_xO_y, O₃, пары ацетона и другие); сенсибилизирующие – действуют как аллергены, т.е. приводят к аллергии у человека (CH₂, гексахлоран, нитросоединения); канцерогенные – приводят к возникновению и развитию злокачественных опухолей (оксиды хрома, бенз(а)пирен, Be и его соединения, асбест); мутагенные – вызывают изменение наследственной информации (радиоактивные вещества, диоксины, дибензофураны, тетрахлорированные соединения).

При этом некоторые вещества обладают всеми отрицательными вышеперечисленными свойствами, например, бензол, оксид этилена, стирол, формальдегид. В [2], подчеркивается, что около 70 % полимерных материалов на основе поливинилхлоридной смолы обладают высокой дымообразующей способностью, причем максимальное значение коэффициента дымообразования они имеют в режиме тления. Дисперсной фазой дыма являются твердые частицы сажи, золы, смоляные частицы; дисперсионной средой является газ, т.е. газообразные продукты полного и неполного сгорания: оксиды углерода, водяной пар, азот, углеводороды, водород и много других веществ. Средняя скорость распространения дыма при пожаре в помещении по вертикали составляет 2÷3, а по горизонтали 0,5÷0,7 м/с. Однако она может значительно изменяться от различных факторов. Опасность дыма можно рассматривать как психологический фактор.

Рассмотрим некоторый обобщенный случай возможных отрицательных последствий воздействия пожаров (с учетом ГОСТ 12.1.0004-91). К опасным факторам пожара можно отнести следующие показатели: пламя, искры, головни; повышенную температуру окружающей среды; интенсивное

тепловое излучение; повышенное содержание в воздухе вредных летучих веществ; пониженную концентрацию кислорода; повышенную температуру конструкций и оборудования; дым; повышенные физические и психические нагрузки на людей; повышенные перепады температур, давлений, скоростей и направлений газоздушных потоков; радиационные, вибрационные, акустические (шум, ультразвук, инфразвук), электромагнитные воздействия; возможное воздействие электрического тока; возможное наступление предела огнестойкости и взрывообразное разрушение строительных конструкций и технологического оборудования; загрязнение окружающей среды. Следует подчеркнуть, что в условиях пожара может иметь место одновременное воздействие на человека нескольких ОФП. Вследствие этого опасность многократно увеличивается.

Исходя из комплексного воздействия опасных факторов пожара, происхождение которых трудно идентифицировать и, следовательно, адекватно отразить в количественных показателях, то риск, например, пожарного получить критическое значение опасных факторов пожара можно рассматривать как математическое ожидание функции потерь при известных параметрах и их критических значениях. Величина такого риска зависит, по крайней мере, от особо важных составляющих (объема поступающего вредного вещества и его концентрации; интенсивности опасного энергетического воздействия; класса опасности химического или физического компонента; периода экспозиции; состояния климатических параметров окружающей среды; вторичных факторов пожара). Вывести интегральный показатель последствий воздействия опасных факторов пожара, достоверно отражающий уровень снижения здоровья пожарных или населения на данном этапе, довольно сложно.

Поэтому рассмотрим влияние наиболее опасного фактора пожара, которым является высокая температура, на процесс горения различных материалов и выделение в атмосферу вредных веществ. При определенных температурах происходит термическое разложение и выделение в окружающую

среду вредных веществ из строительных и отделочных материалов [3, 4], что приводит к повышению риска гибели людей.

Исторически наиболее распространенным строительным материалом является древесина. При пиролизе и горении древесины в окружающую среду выделяются, согласно [3, 5], более 350 наименований вредных веществ.

Быстро развивается технология производства и применения полимерных материалов, порядка 25 % которых в самых разнообразных формах находят применение в строительстве. Недостатком полимерных материалов является повышенная пожарная опасность: у них выше, чем у древесины, теплота сгорания, интенсивность горения, они имеют меньшую температуру воспламенения, при меньшей мощности источника тепла, более высокую способность к дымообразованию и термическому разложению. Как свидетельствует статистика пожаров в мире, полимерные материалы в значительной степени способствуют росту числа пожаров, материальных потерь и человеческих жертв. В [5-7], показано, что из более 80 проверенных на токсичность продуктов горения полимерных материалов более 50 % обладают высокой и чрезвычайной токсичностью.

В качестве антипиренов и дымоподавляющих добавок в полимерных композициях присутствуют соединения висмута, олова, кадмия, сурьмы и других металлов, которые вместе с частицами дыма и «летучей золой» попадают в атмосферу. В зоне охлаждения на ней также образуются диоксины [5]. Они термостабильны до 1000–1200 °С, а при 1500 °С разрушаются лишь на 94,8–98,9%. По своей токсичности диоксины (летальная доза $3,1 \cdot 10^{-15}$ моль/кг) в 10000 раз превосходят боевые отравляющие вещества.

При пожарах, сопровождающихся возгоранием азотосодержащих материалов, организм человека подвергается комбинированному воздействию ряда химических соединений, среди которых наибольшее токсичное действие оказывает цианистый водород (HCN). Его токсичность в 50 раз превосходит токсичность СО [8]. Наиболее

высокие концентрации цианидов в атмосфере определяются в стадии развитого пожара. В подобных случаях цианиды могут обладать независимым действием, приводящим к смерти. При ингаляционном воздействии продуктов горения цианистые соединения обнаруживаются в крови внутренних органов людей, погибших в условиях пожара. Цианистый водород образуется при горении древесины, бумажно-слоистых пластиков, шерсти, полиуретановых, полиэфирных и полиакриловых волокон, полистирола, капролактама, аминокформальдегидных, фенольных, фенолформальдегидных и других полимерных материалов.

В закрытых помещениях концентрация токсичных газов может в десятки и тысячи раз превышать значения ПДК и достигать уровня летальных доз. Поэтому загазованность помещений давно признана опасным фактором пожаров, о чем свидетельствует гибель людей при пожарах от отравлений. С этой точки зрения современные дома не соответствуют критериям безопасности, так как по санитарно-гигиеническим показателям не обеспечивают уровень приемлемого индивидуального риска при пожаре.

Отметим также, что показатели смертности среди пожарных стоят сразу после показателей смертности военных, моряков и строителей, т.е. пожарные умирают раньше, чем представители многих других профессий, поэтому профессия пожарного по степени риска включена в высшую категорию 5 и 6 степени тяжести труда.

В то же время необходимо учитывать опасность пожара не только с летальным исходом, но и вероятностью приобретения заболеваний населения на близлежащих территориях. Если в РФ при пожарах в жилых домах ежегодно погибает 16÷19 тыс. человек, то число пострадавших от отравлений в десятки раз больше, так как риск заболеть на порядок выше, чем риск гибели [5, 6].

В атмосферу при пожаре попадают самые разнообразные химические соединения уже в начальной стадии термического разложения материалов (в настоящее время в мире синтезируется порядка 2 млн. наименований различных веществ), а также продукты горения. Кроме этого, известно, что

в результате пожаров происходит длительное загрязнение природной среды и ухудшение здоровья людей, проживающих в сфере действия пожара, возникновение у них серьезных заболеваний. Под *экологическими последствиями пожара* следует понимать экономический ущерб, причиняемый загрязнением окружающей среды. Отметим, что согласно закону Российской Федерации о пожарной безопасности при расчетах материальных потерь от пожаров необходимо также учитывать ущерб, наносимый пожарами окружающей среде.

В начальный период пожара, в диапазоне температур 600-800 °С, при пиролизе полимерных материалов с галогеносодержащими добавками зафиксированное количество диоксинов и дибензофуранов в несколько раз превышало значение ПДК в воздухе [5, 6]. Известно, что эффективное разрушение диоксинов возможно только при температуре выше 1500 °С. Поэтому в большинстве случаев при пожарах диоксины не уничтожаются, а поступают в атмосферу. Поэтому пожары являются одним из серьезных источников поступлений этих соединений, обладающих сильно выраженным мутагенным свойством, в окружающую среду.

В [5,6] приводится список более десяти наименований вредных веществ, содержащихся в продуктах горения, образующихся при пожарах в зданиях, полученных в результате исследования продуктов горения свыше 700 пожаров. При этом пробы брались в период интенсивного развития пожаров, когда помещения по различным причинам подвергались вентиляции с одновременным тушением пожара. Из этого следует, что перечень опасных веществ значительно занижен (сравните с 350 вредными веществами, поступающими в атмосферу при горении древесины).

Многие исследователи отмечают, что существенным является не только состав вредных примесей в атмосфере и уровень их токсичности, выделяющихся на разных стадиях развития пожара, но и то время, в течение которого человек подвергается его воздействию. Время в процессе пожара, по истечении которого человек может потерять сознание или погибнуть под воздей-

ствием данного вещества, должно сопоставляться с интегральной дозой, определяемой путем интегрирования площади под кривой, представляющей зависимость концентрации от времени. При одинаковой дозе токсического воздействия показатель LC для интоксикации в течение 5 минут будет в 6 раз выше, чем при интоксикации в течение 30 минут. Однако, хотя общая доза поглощения конкретным биологическим объектом интоксиканта представляет собой объективную характеристику отравления, учесть ее не просто, поскольку влияют многие факторы происходящего процесса. Поэтому принята [7] более удобная характеристика, определяемая как фракционная экспоненциальная доза воздействия FED, характеризующая вклад отдельного токсичного компонента в общую токсичность. Этот показатель представляет собой отношение интегральных доз за определенный период для каждого отдельного ингредиента к соответствующим величинам, которые на среднестатистическом уровне (например, по справочным данным) сопровождаются гибелью 50 % подопытных животных, т. е. данные по показателю LC, умноженные на продолжительность экспозиции.

Обратим внимание еще на один аспект, влияющий на выделение вредных веществ в атмосферу при пожарах. Согласно СНиП 21-01-97*, пожарная опасность строительных материалов определяется следующими пожарно-техническими характеристиками: горючестью, воспламеняемостью, распространением пламени по поверхности, дымообразующей способностью и токсичностью продуктов горения, которые определяются при условии горения материалов. Из этого следует, что многие вредные летучие вещества, которые выделяются из прогреваемых материалов в процессе пожара до температуры их воспламенения, не учитываются нормативными документами. В то же время санитарно-гигиенические сертификаты на строительные и отделочные материалы выдаются для условий их эксплуатации при нормальных температурах. Поэтому необходимо проведение научных исследований по определению выхода вредных летучих компонентов из строительных и отделочных материалов

при их прогреве до температуры воспламенения.

В [6] исследован процесс выделения вредных летучих веществ из широко применяемых в строительстве древесно-стружечных плит (ДВП) и поливинилхлоридного линолеума; при этом выявлены вредные летучие компоненты (формальдегид и винилхлорид), которые выделяются из древесно-стружечных плит со связующим из фенольной смолы и поливинилхлоридного линолеума на начальной стадии пожара, при температуре кипения связанного формальдегида 83,5 °С и температуре кипения связанного винилхлорида равной 88 °С. В этой же работе впервые разработана методика денежной оценки ущерба, наносимого пожарами окружающей среде.

В приведенной ниже таблице представлен перечень некоторых вредных веществ, поступающих в атмосферу при пожарах, указаны значения ПДК, класс опасности и летальные концентрации, согласно [6-7].

Выводы

Пожары наносят прямой и косвенный экономический ущерб, приводят к гибели и травмированию людей, ухудшению здоровья населения, загрязнению окружающей среды.

Наиболее опасными материалами при пожарах являются изделия из пластмасс, особенно хлорсодержащих. Выделяющиеся при их горении диоксины и дибензофураны эффективно разрушаются только при температуре выше 1500 °С. Поэтому при выборе и применении строительных и отделочных материалов необходимо учитывать их пожарно-технические характеристики, в том числе токсичность продуктов горения и термического разложения.

Действующие на сегодня нормативные документы пожарную опасность строительных и отделочных материалов определяют на стадии их горения, но, как показано выше, выделение вредных летучих компонентов возможно и на ранней стадии пожара до температуры воспламенения материалов.

Перечень и характеристики вредных веществ, поступающих в атмосферу при горении и термическом разложении различных материалов

| пп | Наименование вещества | ПДК _{мр} , мг/м ³ | ПДК _{СС} , мг/м ³ | Класс опасности | Летальная концентрация, г/м ³ |
|----|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|
| 1 | Оксид углерода | 5 | 3 | 4 | 6 |
| 2 | Хлористый водород | 0,2 | 0,2 | 2 | 4,5 |
| 3 | Акролеин | 0,03 | 0,03 | 2 | - |
| 4 | Диоксид азота в пересчете на N ₂ O ₅ | 0,085 | 0,040 | 2 | 1 |
| 5 | Цианистый водород | - | 0,01 | 2 | 0,3 |
| 6 | | 1,5 | 0,1 | 2 | 65 |
| 7 | Ацетальдегид | 0,01 | 0,01 | 3 | - |
| 8 | Ртуть | - | 0,0005 | 1 | - |
| 9 | Формальдегид | 0,035 | 0,003 | 2 | - |
| 10 | Толуол | 0,6 | 0,6 | 3 | - |
| 11 | Бензапирен | - | 0,1 мкг/100м ² | 1 | - |
| 12 | Фенол | 0,01 | 0,003 | 2 | - |
| 13 | Диоксины | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹¹ | 1 | - |
| 14 | Винилхлорид | - | - | - | 162 |
| 15 | Фосген | 0,003 | - | - | 0,2 |
| 16 | Хлор | 0,10 | 0,03 | 2 | 0,7 |
| 17 | Сероводород | 0,008 | - | 2 | 1,1 |
| 18 | Бром | - | 0,04 | 2 | 5,5 |
| 19 | Этилен | 3,0 | 3,0 | 3 | 1100 |
| 20 | Оксид серы (IV), SO ₂ | 0,5 | 0,05 | 3 | 8 |
| 21 | Аммиак | 0,2 | 0,2 | 4 | 3,5 |
| 22 | Тяжелые металлы (Co, Ni, Mn, Cr, Hg, Pb, Mo) | - | 0,0003-0,0007 | 1 | - |
| 23 | Стирол | 0,003 | 0,003 | 3 | - |

Список литературы

1. Брушлинский Н.Н. и др. О динамике пожарных рисков и управлении ими // Пожарное дело. - 2002, №9. - С.16-18.
2. Эйтингтон А.И., Уланова И.П., Поддубная Л.Т. «Химия и технология элементов органических продуктов и полимеров». - Сб. трудов. – Волгоград, 1981. – с. 107 – 109.
3. Баратов А.Н., Андронов Р.А., Корольченко А.Я. Пожарная безопасность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.
4. Щеглов П.П., Иванникова В.Л. Пожароопасность полимерных материалов. - М.: Стройиздат, 1992. -110 с.
5. Исаева Л.К. Экология пожаров, техногенных и природных катастроф. - М.: Академия государственной противопожарной службы МВД РФ. - 2000. – 302 с.
6. Заряев А.В. Разработка метода защиты окружающей среды от горения строительных материалов по экологическим последствиям пожаров. - Автореф. дис. канд. техн. наук. – Воронеж: ВГАСА. - 2000. - 20 с.
7. Вредные химические вещества» (справочник) // Под ред. В.А.Филова. - Л.: «Химия». 1989. – 473 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

А.М. Зайцев, В.С. Муштенко

НОМОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ И ВЫХОДА ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ ПОЖАРА

На основе известного аналитического решения построены номограммы для расчета предела огнестойкости ограждающих конструкций для различных температурных режимов пожара. С помощью номограмм можно определить предел огнестойкости конструкций для четырех вариантов теплообмена на ограничивающих поверхностях. Приведены примеры расчета, а также соответствующие выводы и предложения по дальнейшему направлению исследований.

Ограждающие конструкции при испытании на огнестойкость подвергаются одностороннему огневому воздействию. Если ограждающие конструкции не выполняют несущую функцию, то предел огнестойкости таких конструкций определяется только временем прогрева необогреваемой поверхности до критической температуры, которая, согласно СНиП 21-01-97*, равна 140 °С. При этом расчет температурного поля необходимо производить с учетом теплообмена необогреваемой поверхности ограждения (пластины) с окружающей средой. Таким образом, математическая задача сводится к решению системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial t}{\partial x} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \\ t(x, \tau) |_{\tau=0} = t_0 \\ \lambda \frac{\partial t}{\partial x} |_{x=\delta} = \alpha_{\text{в.н.}} (t_{\text{нож}}^{(\tau)} - t_{(\delta, \tau)}) \\ \lambda \frac{\partial t}{\partial x} |_{x=0} = \alpha_{\text{н.н.}} (t_{(0, \tau)} - t_0) \end{array} \right. \quad (1)$$

В такой постановке задачи решение получается сложным и малоприменимым для практического применения. Поэтому в [1] получено упрощенное решение применительно к температурному режиму стандартного пожара. При этом со стороны огневого воздействия на поверхности конструкции добавляется фиктивный слой, толщина которого равна $k\sqrt{a}$, где k – коэффициент, зависящий от плотности материала; a – коэффициент температуропроводности материала стенки. Температура поверхности фиктивного слоя принимается равной 1250 °С. На необогреваемой поверхности коэффициент теплоотдачи принимается усредненным в определенном температурном интервале по формуле

$$\alpha_{\text{т.в.}}^{\text{н.д.}} = 4,83 + 8,875\varepsilon, \quad (2)$$

где ε – степень черноты необогреваемой поверхности [2] (табл. 4.3).

В результате получено аналитическое решение в виде следующей формулы:

$$t(x, \tau) = t_0 + (1250 - t_0) \left[\frac{1 + \alpha_{\text{н.н.}}^{\text{ср.}} \frac{x}{\lambda_{\text{т}}^{\text{ср.}}}}{1 + B_i} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left(\cos \mu_n \frac{x}{\delta + k\sqrt{a_{\text{нп}}}} + \frac{B_i}{\mu_n} \sin \mu_n \frac{x}{\delta + k\sqrt{a_{\text{нп}}}} \right) e^{-\mu_n^2 F_0} \right] \quad (3)$$

где x – расстояние от необогреваемой поверхности до расчетной точки, м;
 $\lambda_{\text{т}}^{\text{ср.}}$ – средний коэффициент теплопроводности пластины при $t=250$ °С, Вт/м · °С;

$$B_i = \frac{\alpha_{\text{н.н.}}^{\text{ср.}}}{\lambda_{\text{т}}^{\text{ср.}}} (\delta + k\sqrt{a_{\text{нп}}}) - \text{критерий Био};$$

δ - толщина пластины, м; μ_m, A_n - величины, определяемые критерием B_i ;
 F_0 – критерий Фурье, определяется по формуле:

$$F_0 = \frac{a_{np}\tau}{(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2} \quad (4)$$

Ввиду того, что члены ряда уравнения (3) быстро сходятся, то для практических расчетов достаточно использовать только первый член ряда, поэтому формулу (3) можно записать в виде:

$$t(x, \tau) = t_0 + (1250 - t_0) \left[\frac{1 + \alpha_{н.н.} \frac{x}{\lambda_i^{cp.}}}{1 + B_i} + A_1 \left(\cos \mu_1 \frac{x}{\delta + k\sqrt{a_{np}}} + \frac{B_i}{\mu_1} \sin \mu_1 \frac{x}{\delta + k\sqrt{a_{np}}} \right) \exp(-\mu_1^2 + F_0) \right] \quad (5)$$

Поскольку температура необогреваемой поверхности определяется из уравнения (5) при $x=0$, то получим:

$$t(0,2) = t_0 + (1250 - t_0) \left[\frac{1}{1 + B_i} + A_1 \exp(-\mu_1^2 F_0) \right]. \quad (6)$$

Решая это уравнение относительно F_0 , а затем и τ в [1, 2] была получена формула для определения времени прогрева плоских сплошных ограждающих конструкций при стандартном пожаре по признаку прогрева необогреваемой поверхности до расчетной предельной (нормативной) температуры $t_{н.пр.}$, то есть до наступления предела огнестойкости конструкции по признаку (I)

$$\tau = 2,3 \frac{(\delta + k\sqrt{a_{np}})}{\mu_1^2 a_{np}} \lg \frac{A_1}{\frac{t_{н.пр.} - t_0}{1250 - t_0} - \frac{1}{1 + B_i}} \quad (7)$$

Далее в [2] приводится последовательность расчета по этой формуле предела огнестойкости ограждающих конструкций по признаку прогрева необогреваемой поверхности до нормативной температуры и приводится пример расчета.

С целью упрощения практического применения формулы (7) проведем ее краткий анализ, для чего представим ее в виде:

$$I = \left[\frac{(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2}{a_{np}} \right] \cdot \left[\frac{2,3}{\mu_1^2} \lg \left(\frac{A_1}{0,114 - \frac{1}{1 + B_i}} \right) \right], \quad (8)$$

где I – предел огнестойкости ограждающих конструкций по признаку нагрева необогреваемой поверхности до нормативной температуры, которая согласно СНиП 21-01-97* равна 140 °С.

Анализ этого уравнения показывает, что предел огнестойкости ограждающих конструкций зависит от параметра $(\delta + k\sqrt{a_{np}})$, который по сути дела представляет собой толщину модифицированной стенки, а также от условий теплообмена на необогреваемой поверхности, так как значения A_1 и μ_1 являются функциями критерия B_i и определяются по формулам [1].

$$\mu_1 = -\frac{B_i}{ctg \mu}, \quad (9)$$

$$A_n = \frac{2}{(2 + B_i) \cos \mu_n + \left(\frac{B_i}{\mu_n} - \mu_n \right) \sin \mu_n} \quad (10)$$

Анализ уравнения (8) также показывает, что сомножитель, стоящий во вторых квадратных скобках, является аргументом

искомой функции (I), а сомножитель, стоящий в первых квадратных скобках, является обобщенным параметром.

Для удобства практического применения уравнение (8) нами табулировано и представлено в виде номограммы на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что влияние критерия B_i до значения, равного 0,1, вообще ничтожно, поэтому им можно пренебречь. От 0,1 до 1 влияние критерия B_i не превышает 8 мин. А при значениях $B_i > 1$ его влияние на охлаждение необогреваемой поверхно-

сти ограждающих конструкций становится значительным и, следовательно, им нельзя пренебрегать. Из рис. 1 видно также, что основное влияние на прогрев необогреваемой поверхности ограждающих конструкций до нормативной температуры (выше 140 °С начальной температуры) оказывают толщина конструкции (δ) и его теплофизические характеристики (a).

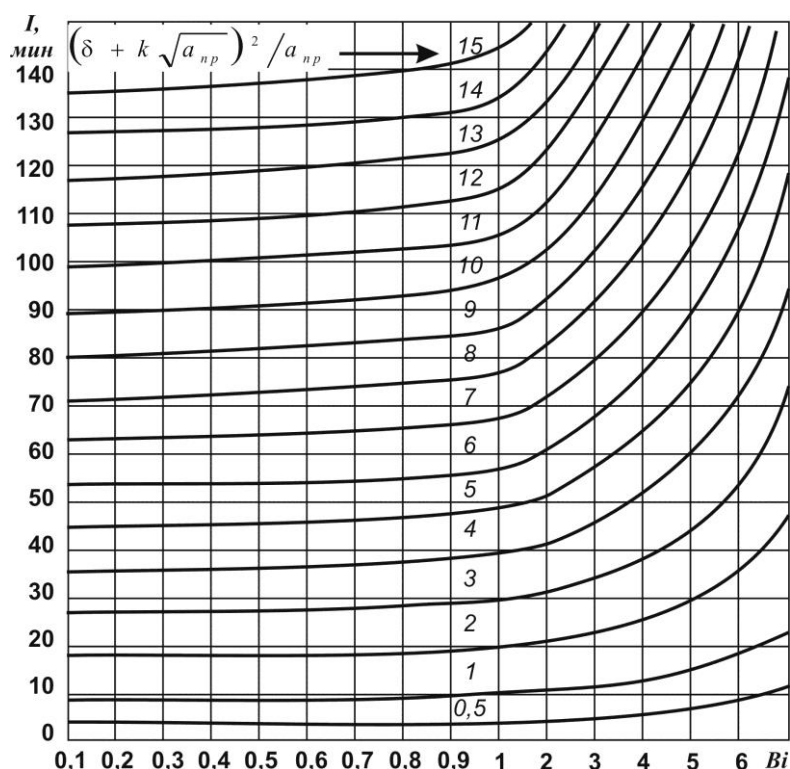


Рис. 1. Номограмма для определения предела огнестойкости ограждающих конструкций по теплоизолирующей способности (I) для температурного режима стандартного пожара (цифры на кривых обозначают значение величины параметра $(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np}$)

Пример расчета. Расчет произведем аналогично примеру, приведенному в [2]. Требуется определить предел огнестойкости сплошной железобетонной стены толщиной $\delta = 0,12$ м по признаку прогрева обратной огневому воздействию поверхности до температуры, превышающей первоначальную на 140 °С. Характеристика бетона: заполнитель крупный гранитный щебень; объемная масса в сухом состоянии $\rho = 2330$ кг/м³; начальная весовая влажность $w=2$ %; степень черноты необогреваемой поверхности $\varepsilon_{i.i.} = 0,625$.

Решение.

1. Определяем исходные данные: теплофизические характеристики бетона определяем по формулам из [2], (табл. 4.1) при температуре 250 °С;

$$\lambda_i^{cp} = 1,2 - 0,00035t = 1,2 - 0,00035 \cdot 250 = 1,11$$

Вт/м°С

$$C_i^{cp} = 0,71 - 0,00084t = 0,71 + 0,00084 \cdot 250 = 0,92$$

кДж/кг°С;

$$K = 0,63 \text{ из [2, табл. 4.4];}$$

конечное значение температуры необогреваемой поверхности:

$$t_{н.нр.} = 140 + t_0 = 160, \text{ } ^\circ\text{C}.$$

2. Определяем коэффициент температуропроводности:

$$a_{np} = \frac{4,67\lambda_i^{cp}}{(C_i^{cp} + 0,05W)\rho_c} = \frac{4,67 \cdot 1,11}{(0,92 + 0,05 \cdot 2)2330} = 0,00168 \text{ м}^2/\text{ч}$$

3. Вычисляем коэффициент теплоотдачи на необогреваемой поверхности:

$$\alpha_{н.н}^{cp} = 4,83 + 8,875 \cdot 0,625 = 10,425 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{ } ^\circ\text{C}.$$

4. Определяем критерий B_i :

$$B_i = \frac{10,425}{1,11} (0,12 + 0,63\sqrt{0,00168}) = 1,37.$$

5. Определяем значение параметра

$$(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np}$$

$$(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np} = (0,12 + 0,63\sqrt{0,00168})^2 / 0,00168 = 12,7$$

6. По найденному значению B_i и $(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np}$ по графику (рис. 1) определяем предел огнестойкости исследуемой железобетонной стены по признаку прогрева до нормативной температуры необогреваемой поверхности (I) – 122 мин.

Следует отметить, что полученное значение на 10 мин. меньше, чем получено в [2]. Это объясняется тем, что в данном случае критическая температура на $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ меньше, чем в рассматриваемом выше примере.

Таким образом, предложенная методика расчета предела огнестойкости ограждающих конструкций по признаку прогрева противоположной огневому воздействию поверхности до нормативной температуры с помощью разработанной номограммы, проста в применении, наглядно показывает влияние различных факторов на предел огнестойкости и обладает высокой точностью расчета.

Номограмма позволяет наглядно проанализировать влияние различных параметров на предел огнестойкости ограждающих конструкций по признаку прогрева необогреваемой поверхности до нормативной температуры. Так, из рис. 1 видно, что основное влияние на время прогрева оказывает параметр $(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np}$. Чем больше его значение, тем выше будет предел огнестойкости ограждающей конструкции. По существу этот параметр включает в себя два аргумента – толщину конструкции δ и значение коэффициента температуропроводности a , который характеризует скорость прогрева материала стенки. Эмпирический коэффициент k зависит от плотности материала стенки, которая также входит в коэффициент температуропроводности a . Таким образом, увеличение толщины стенки повышает предел огнестойкости, а увеличение коэффициента температуропроводности приводит к уменьшению предела огнестойкости стенки. Далее, из рис. 1 видно, что на предел огнестойкости оказывают влияние условия теплообмена на необогреваемой поверхности. Причем изменение критерия B_i от 0 до 1 сказывается незначительно на пределе огнестойкости (максимум на 8 мин.). Увеличение критерия B_i от 1 до 7 оказывает значительное влияние на предел огнестойкости конструкции в основном за счет увеличения коэффициента теплоотдачи. Например, из рис. 1 видно, что при значении параметра $(\delta + k\sqrt{a_{np}})^2 / a_{np} = 5$ предел огнестойкости повышается от 45 мин при $B_i = 0,1$ до 120 мин при $B_i = 7$, т.е. увеличивается почти в три раза.

Следует отметить, что случаи, когда $B_i < 0,1$ не представляют интереса для рассматриваемой темы, так как в этом случае температурное поле в ограждающей конструкции будет равномерным, что характерно для металлических конструкций, которые не применяются для этих целей.

Необходимо отметить, что номограмма позволяет определить предел огнестойкости ограждающих конструкций при отсутствии теплообмена на необогреваемой поверхности. Для этого необходимо значе-

ние Vi принять равным нулю (практически равным 0,1). Например, если в рассмотренном примере принять что теплообмен на необогреваемой поверхности отсутствует (поверхность теплоизолирована), то из графика получим, что предел огнестойкости ограждающей стенки будет равен 113 мин :

$$\left(\delta + k\sqrt{a_{np}} \right)^2 / a_{np} = 12,7; Vi=0,1).$$

Кроме того, при высокоинтенсивном теплообмене, когда температура обогреваемой поверхности в начале пожара становится равной температуре пожара, то номограмма позволяет определять предел огнестойкости ограждающих конструкций и в этом случае. Для этого случая, в аргументе $\left(\delta + k\sqrt{a_{np}} \right)^2 / a_{np}$ значение $k\sqrt{a}$ необходимо принять равным нулю. А дальнейший расчет производится в той же последовательности, что и в приведенном выше примере.

При расчетах огнестойкости многослойных панелей и плит перекрытий, у которых площадь пустот A_0 составляет не более 40 % полной площади поперечного сечения A допускается [3] принимать предел огнестойкости по теплоизолирующей способности, как для плит сплошного сечения с приведенной толщиной, равной

$$\delta = (A - A_0) / v,$$

где v – ширина плиты.

Если для плиты перекрытия известна нагрузка от собственного веса ($\text{кг}/\text{м}^2$), то приведенная толщина может быть определена по формуле

$$\delta = P / \rho_c,$$

где ρ_c - плотность бетона (сухого) ($\text{кг}/\text{м}^3$).

При расчетах необходимо учитывать изменение теплофизических характеристик

материалов с температурой, а также влияние на прогрев эксплуатационной влажности материалов.

Таким образом, предложенная номограмма позволяет определить предел огнестойкости ограждающих конструкций (по признаку прогрева до нормативной температуры) для двух случаев: когда имеется свободный теплообмен на необогреваемой поверхности и когда теплообмен отсутствует.

Представленные выше результаты исследований и методика расчета предела огнестойкости ограждающих конструкций разработаны применительно к температурному режиму стандартного пожара.

Однако, как в нашей так и в зарубежных странах большое внимание обращается на повышение надежности эксплуатации зданий и сооружений с учетом степени риска возникновения и развития пожара, исходя из загрузки помещений горючими материалами, а также горючими веществами, применяющихся в технологических процессах (ГОСТ Р 12.3047-98 «Пожарная безопасность технологических процессов»).

Поэтому в данной работе нами разработаны номограммы для расчета предела огнестойкости ограждающих конструкций для температурных режимов, пропорциональных стандартному пожару с коэффициентами пропорциональности, равными 0,7; 0,9; 1,3.

Такие температурные режимы характерны для пожаров в подвалах (максимальная температура горения составляет 800°C), горения углеводородного сырья (максимальная температура составляет 1100°C), а также легковоспламеняющихся горючих газов (максимальная температура составляет 1600°C). Для указанных температурных режимов нами построены расчетные номограммы, представленные на рис. 2 - 4.

$T_{max}=800$

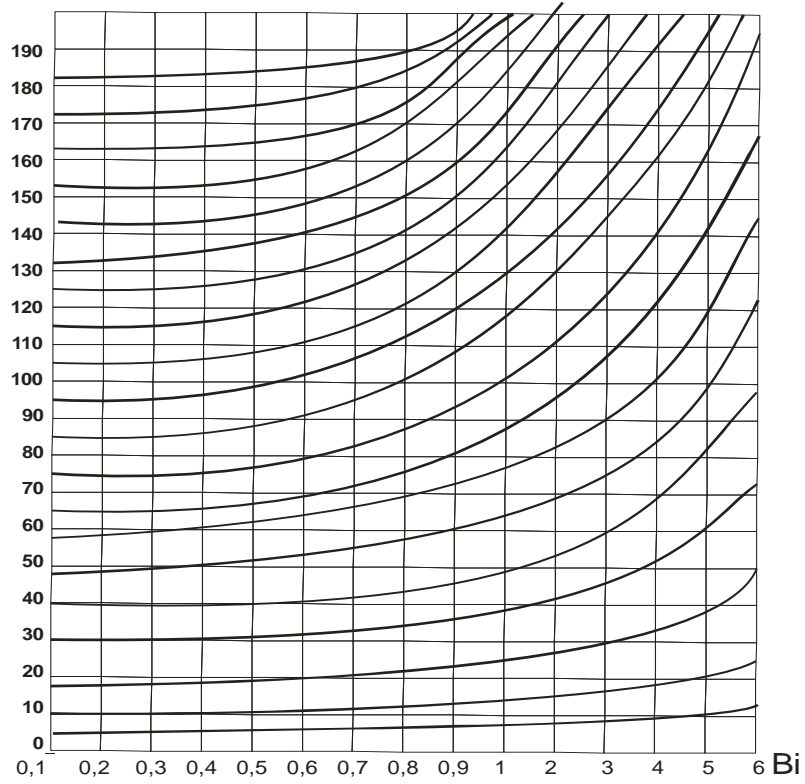


Рис. 2

$T_{max}=1100$

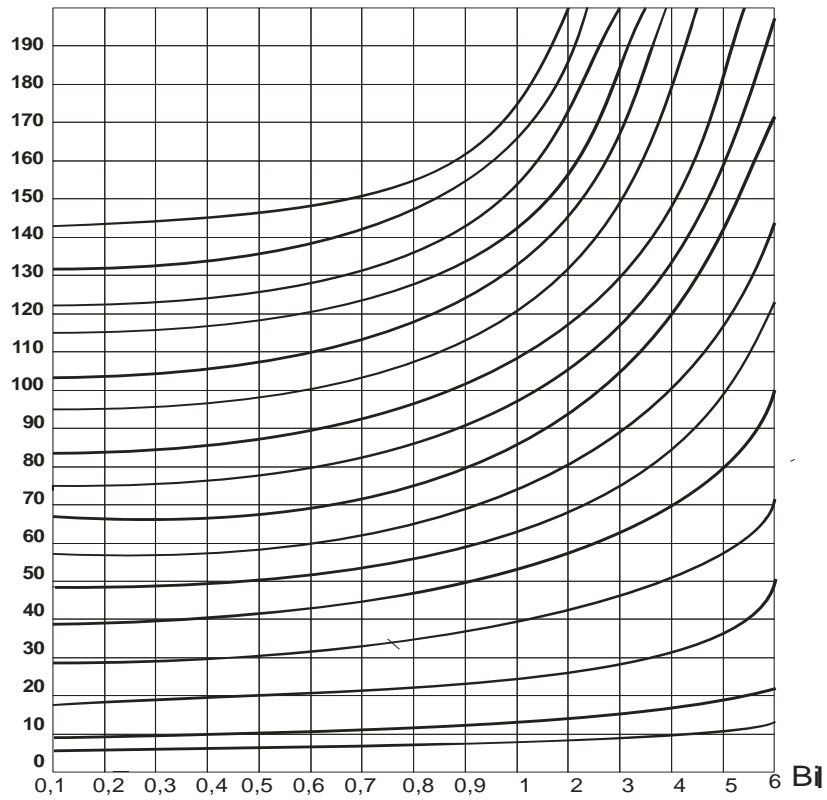


Рис. 3

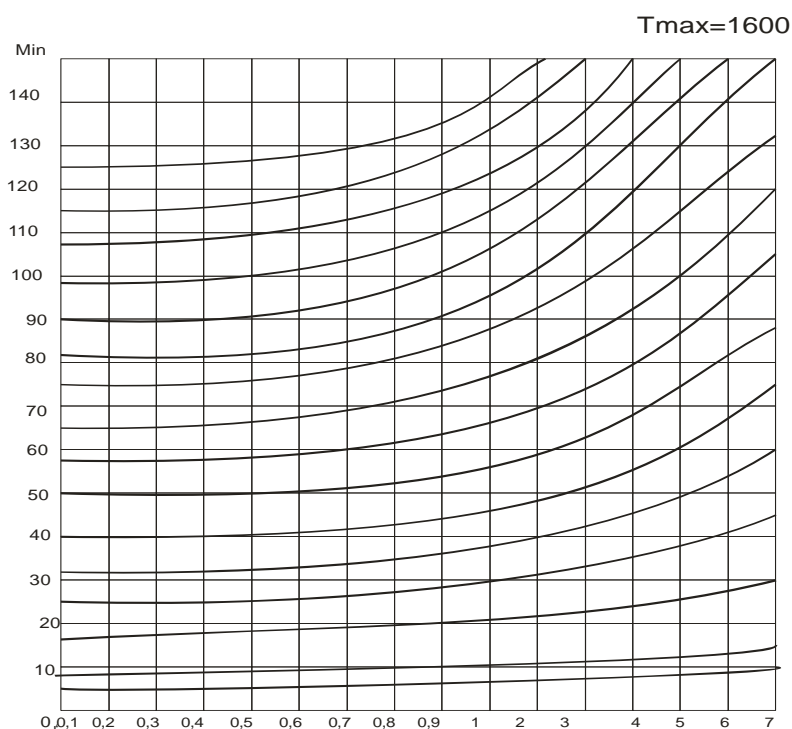


Рис. 4

Необходимо также отметить еще очень важный, с точки зрения пожарной безопасности и сохранения жизни людей аспект, что разработанные номограммы позволяют также оценить выход вредных летучих веществ из строительных и отделочных материалов в процессе огневого воздействия, например, из покрытия полов, выполненных из линолеума и древесно-стружечных плит. Актуальность этой про-

блемы подчеркивается в работах [4, 5], а также статистическими данными, из которых следует, что более 78 % гибели людей на пожарах происходит из-за отравления продуктами горения, термического разложения и выхода вредных летучих веществ из строительных и отделочных материалов в результате их прогрева еще до температуры воспламенения.

Список литературы

1. Инструкция по расчету фактических пределов огнестойкости железобетонных строительных конструкций на основе применения ЭВМ. – М.: Изд-во ВНИИПО, 1975. – 222 с.
2. Грушевский Б.В., Яковлев А.И., Кривошеев И.И. и др. Пожарная профилактика в строительстве. Изд-во ВИПТШ МВД СССР, М.: 1985. – 425 с.
3. Рекомендации по расчету пределов огнестойкости бетонных и железобетонных конструкций / НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1986. - 37 с.
4. Калач А.В., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Экспертиза строительных материалов с применением «электронного носа» / Оценка риска и безопасность строительных конструкций, [текст]: I межд. научн.-практ. конф. - Сборник тезисов докладов. - Том II // Под ред. И.С. Суровцева. - Воронеж гос. арх.-строит. Ун-т. - Воронеж, 2006. – С. 162-164.
5. Заряев А.В., Лукин В.С., Зайцев А.М. Исследование прогрева строительных и отделочных материалов при пожаре для оценки выхода токсичных летучих веществ // «Пожаровзрывобезопасность». - 2004, № 6. – С. 53-56.

Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия

В.Б. Власов

ВОРОНЕЖСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ – СПЕЦИФИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ ЭКОСИСТЕМЫ ГОРОДА

Воздействие Воронежского водохранилища на природную экосистему, хозяйственную жизнь города и условия жизни людей неоднозначно и весьма противоречиво. Наряду с другими функциями, ресурсы Воронежского водохранилища являются основным источником эксплуатационных запасов подземных вод городских водозаборов. В представленной статье проводится анализ причин и источников загрязнения водохранилища в динамике и по основным загрязнителям. Делается вывод о необходимости системного подхода к исследованию проблем водохранилища, утверждения статуса водохранилища как специфического элемента биогеосистемы [1].

Введение

Среди множества проблем, стоящих сегодня перед человечеством, наиболее актуальными являются социальная, экологическая, продовольственная, энергетическая и водная. При этом четыре названных первыми не могут быть решены, если не будет найдено приемлемое решение водных проблем. Вот почему во многих странах мира ученые и государственные деятели под номером первым обозначают проблему обеспечения водой растущего населения и хозяйства. Ведь современное состояние водных объектов, их режим и качество вод с каждым годом вселяют все большую и большую тревогу за существование биосферы и будущее человечества. И это понятно. Об этом блестяще сказал замечательный французский писатель Антуан де Сент-Экзюпери: "Вода, у тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя невозможно описать, тобой наслаждаются не ведая что ты такое. Нельзя сказать, что ты необходима для жизни: ты – сама жизнь".

Всего лишь каких-нибудь пятьдесят-шестьдесят лет тому назад не только широким кругам населения, но и специалистам-гидрологам и водохозяйственникам не представлялось, что проблема обеспечения водой всего живущего может стать столь остро в глобальном масштабе. Ведь около 3/4 поверхности Земли покрыто водой. В шутку называли нашу планету "мокрым шаром во влажной оболочке". Общее количество воды измеряется гигантской цифрой 1386 млн. км³, а это значит, что на каждого

жителя нашей планеты приходится около 300 млн. м³ воды. То есть каждый из нас является владельцем такого водохранилища как Можайское на Москва-реке. Но, к сожалению, воды пресной, необходимой человеку для жизни, на Земле не так уж и много, всего лишь 2,5 % от ее общего количества на Земном шаре и к тому же более 2/3 ее законсервировано в ледниках и снежниках. Наиболее важные для человека и используемые для самых различных нужд речные воды составляют всего лишь 0,0002 % от общих запасов воды. К тому же и распределены они как по поверхности Земного шара, так и по временам года чрезвычайно неравномерно, и во многих районах самые крупные водные артерии находятся в районах относительно мало заселенных и слабо освоенных.

Но водная проблема стоит сейчас столь остро перед человечеством не столько из-за того, что во многих районах Земли пресной воды недостаточно, или же ее распределение по сезонам года не отвечает потребностям развивающегося хозяйства, а из-за того, что в результате хозяйственной деятельности воды рек и озер почти повсеместно сильно загрязняются. Качество воды не соответствует тем требованиям, которые предъявляют к ней все живущие в ней организмы и вода становится непригодной для питья, купания, полива сельскохозяйственных культур и использования в промышленности. И этот процесс загрязнения вод особенно интенсивно развивался последние 30-40 лет. До этого проблемы, связанные с загрязнением вод, носили ло-

кальный характер. К тому же нельзя не замечать и того, что решение водных проблем как путем зарегулирования стока водохранилищами и его территориального перераспределения, так и использования подземных вод порождает сложные экологические и социальные проблемы, решение которых требует подчас колоссальных усилий и затрат.

Необходимость создания водохранилищ.

Ежегодно на всех континентах вступают в эксплуатацию сотни новых водохранилищ. В настоящее время в мире нет ни одной страны, в которой бы не было водохранилищ. Их общий объем на рубеже XIX и XX веков составлял 15 км^3 , а в конце XX века превысил 6600 км^3 . Сегодня на Земле эксплуатируется более 60 тыс. водохранилищ (из них 3 тысячи в России). Площадь их водного зеркала равна 400 тыс. км^2 . Это площадь одиннадцати Азовских морей.

Создание водохранилищ вызвано необходимостью:

- уменьшения или полной ликвидации вредных явлений природы: наводнений, маловодья, селей;

- перераспределения стока между сезонами года и годами различной водности, между днями недели и часами суток в интересах гидроэнергетики, ирригации, водоснабжения и создания акваторий в целях обводнения городов, развития рекреации, водного транспорта и др.;

- вовлечения в хозяйственное использование непродуктивных земель путем аккумуляции на них водных ресурсов и создания в ряде случаев более продуктивной водной среды (рыболовство и рыбоводство);

- улучшение природных условий прилегающих территорий: смягчение климата, водное благоустройство и т.п.;

- улучшения гидрографической сети,

Наиболее ощутимые отрицательные последствия создания и эксплуатации водохранилищ:

- затопление земель;

- переформирование берегов,

- повышение уровня грунтовых вод и вызываемое им заболачивание и подтопле-

ние земель,

- изменение условий обитания водной и наземной фауны и флоры в долине реки,

- коренная перестройка экосистем САО водотока,

- изменения качества воды вследствие замедления стока,

- избыточное развитие сине-зеленых водорослей (цветение воды) и т.п.

Однако, следует подчеркнуть, что воздействие водохранилищ на природу, хозяйство и условия жизни людей не может быть охарактеризовано однозначно, оно очень многообразно и противоречиво.

Экологические проблемы Воронежского водохранилища.

В районе крупных городов часто строят водохранилища с целью технического водоснабжения, так как вода используется на различных предприятиях как растворитель. С той же целью было создано в 1972 г. Воронежское водохранилище. Этот водоем узок (средняя ширина 2 км), мелководен (средняя глубина 2,9 м), площадь зеркала 70 км^2 , объем воды в чаше 204 млн. м^3 , он вытянут в меридиональном направлении на 35 км. В настоящее время в водохранилище обитает около 40 видов зообентоса, а ихтиофауна представлена $27 \div 35$ видами и подвидами рыб.

Расположение его в границах крупного промышленного центра усложняет его режим, поскольку наряду с естественными условиями существенное влияние на его гидрологические, гидробиологические и гидрохимические особенности оказывает антропогенный фактор.

Водные ресурсы водохранилища используются для многих целей: водоснабжение технической водой промышленных предприятий, орошение пригородных сельскохозяйственных земель. Оно является приемником ливневых вод, возвратных вод, включая хозяйственно-бытовые и производственные. Но самое главное - за счет водных ресурсов водохранилища пополняются эксплуатационные запасы подземных вод городских водозаборов.

Не секрет, что водохранилище подвергается загрязнению. Самыми опасными являются нефть и нефтепродукты, СПАВ, соли тяжелых металлов и др. Загрязнение

воды зачастую приводит к болезням, а иногда и к гибели организмов, а по цепям питания - к болезням человека. Загрязненные воды являются местом размножения насекомых, переносящих различные заболевания и различных паразитов. Поэтому загрязнение воды очень опасно для организмов, населяющих ее, и человека. Влияние производственно-хозяйственной деятельности на водные ресурсы в последнее десятилетие привело к изменению условий формирования подземного и поверхностного стока, что становится основным фактором ухудшения качества питьевых вод, причиной химического и биологического загрязнения поверхностных водоемов.

Основными источниками загрязнения и засорения Воронежского водохранилища являются недостаточно очищенные сточные воды промышленных и коммунальных предприятий.

Объем сброса сточных вод в 2006 г. в

водоемы по сравнению с предыдущим годом уменьшился на 11,3 млн. м³ за счет внедрения приборного учета и уточнения объемов стоков на городских линиях очистных сооружений ООО «ЛОС» (8,94 млн. м³) и за счет снижения объемов водотока ООО «Амтел-Черноземье» (0,88 млн. м³), Правобережных ОС (1,94 млн. м³). В то же время сброс с ТЭЦ-1 увеличился (0,55 млн. м³).

Суммарная мощность действующих очистных сооружений составляет 268,91 млн. м³.

Общая масса валового поступления загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты со сточными водами в 2006 году составила 140,69 тыс. тонн, в том числе в Воронежское водохранилище 73,85 тыс. тонн, в р. Дон 66,84 тыс. тонн.

В таблице показана динамика поступления основных загрязняющих веществ в водные объекты за последние 4 года.

Таблица 1

Количество загрязняющих веществ, сброшенных в водные объекты (в тоннах)

| Наименование загрязняющих веществ | 2003 г. | 2004 г. | 2005 г. | 2006 г. |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Взвешенные вещества | 3994 | 3465 | 2374 | 2219 |
| Нефтепродукты | 33,7 | 23,87 | 10,08 | 16,28 |
| Сульфаты | 13257 | 14650 | 11812 | 11264 |
| Хлориды | 31948 | 30690 | 24141 | 25774 |
| Фосфаты | 172 | 156 | 158 | 166 |
| СПАВ | 30,8 | 25,8 | 23,46 | 21,97 |
| Цинк | 4,19 | 3,98 | 4,09 | 3,28 |
| Медь | 2,32 | 2,16 | 2,19 | 1,57 |
| Железо | 61,32 | 47,53 | 36,84 | 23,23 |
| Азот аммонийный | 616 | 354 | 345 | 312 |
| Нитраты | 3354 | 4747 | 5054 | 4844 |
| Нитриты | 251,9 | 172,47 | 95,96 | 89,5 |
| Сухой остаток | 124850 | 124641 | 99166 | 95873 |

Снижение валового сброса загрязняющих веществ по сравнению с 2005 годом на 5,6 тыс. т обусловлено в основном, уменьшением объема сточных вод, поступивших на городские очистные сооружения.

Охрана поверхностных вод от загрязнений является наиболее актуальной проблемой современности. Изучение хими-

ческого состава поверхностных водных объектов на территории Воронежской области осуществляет Воронежский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Среднегодовые показатели качества поверхностных вод в контрольных створах указаны в табл. 2.

Качество поверхностных вод реки Дон и Воронежского водохранилища (мг/л)

| Ингредиенты | р. Дон | | Воронежское водохранилище | | | ПДК рыбохозяйственного водоема 1-й категории |
|-----------------------------|-------------|-------------------------|---|--|--|--|
| | с. Малышево | 1,5 км выше г. Семилуки | 5,5 км выше г. Воронежа, Чертовицкий мост | 2,5 км ниже г. Воронежа, 0,5 км ниже сброса шинного завода | 7,0 км ниже г. Воронежа, у плотины гидроузла | |
| Растворенный O ₂ | 8,03 | 9,12 | 7,02 | 8,02 | 8,94 | ≥ 6,0 |
| Взвешенные вещества | 15,5 | 11,9 | 3,0 | 11,0 | 8,4 | Фон+0,25 |
| БПК ₅ | 2,33 | 1,89 | 1,85 | 2,84 | 2,61 | 2,0 |
| ХПК | 19,9 | 16,2 | 18,0 | 28,0 | 24,5 | Не нормируется |
| Азот аммонийный (N) | 0,37 | 0,26 | 0,30 | 0,36 | 0,33 | 0,4 |
| Нитриты (N) | 0,027 | 0,013 | 0,016 | 0,012 | 0,011 | 0,02 |
| Нитраты (N) | 1,88 | 1,70 | 1,18 | 0,90 | 0,82 | 9,1 |
| Фосфаты (по P) | 0,142 | 0,098 | 0,245 | 0,424 | 0,275 | 0,2 (эвтр.) |
| Хлориды | 15,2 | 14,1 | 20,1 | 25,1 | 24,0 | 300 |
| Сульфаты | 65,8 | 60,2 | 77,0 | 67,0 | 78,0 | 100 |
| Железо общее | 0,13 | 0,09 | 0,13 | 0,05 | 0,08 | 0,1 |
| Медь | 0,0036 | 0,001 | 0,0037 | 0,0059 | 0,0039 | 0,001 |
| Цинк | 0,0027 | 0,0006 | 0,003 | 0,0018 | 0,0025 | 0,01 |
| Свинец | 0,0049 | 0,0019 | 0,0098 | 0,0066 | 0,0069 | 0,006 |
| Хром общий | 0,006 | 0,0046 | 0,0019 | 0,0018 | 0,0041 | 0,07 |
| Нефтепродукты | 0,13 | 0,08 | 0,12 | 0,08 | 0,11 | 0,05 |
| СПАВ | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,20 | 0,06 | 0,1 |

Характерными показателями присутствующего загрязнения являются следующие вещества: железо, медь, нефтепродукты (2,3 ПДК).

Качество воды в верховьях Воронежского водохранилища (в районе Чертовицкого моста) по химическим показателям соответствуют требованиям рыбохозяйственного водоема, за исключением железа, меди и нефтепродуктов, кратность превышения ПДК по которым составляет от 1,3 до 3,7 раз.

В контрольном створе (0,5 км ниже сброса сточных вод ООО «Амтел-Черноземье») среднегодовые концентрации загрязняющих веществ достигали: по органическим веществам - 1,42 ПДК, нефтепродуктам - 1,6 ПДК, меди - 5,9 ПДК, СПАВ - 2,0 ПДК, фосфатам - 2,1 ПДК. В сравнении с 2005 годом загрязненность незначительно уменьшилась, за исключением меди.

Вода Воронежского водохранилища в пределах города может быть охарактеризована как «умеренно-загрязненная», 3 класса, с индексом загрязнения водоема в пре-

делах 1,1-2,4.

Динамика изменения среднегодовых концентраций основных загрязняющих веществ Воронежского водохранилища и р. Дон за последние 5 лет ниже сброса очистных сооружений города показана в табл. 3.

Следует отметить, что наметилась слабая тенденция уменьшения в воде Воронежского водохранилища концентраций легкоокисляющихся органических веществ (БПК₅), соединений железа, нефтепродуктов; в р. Дон - по взвешенным веществам и БПК₅. Однако загрязнение водных объектов не исчерпывается теми объемами сточных вод, которые поступают из очистных сооружений и предприятий города, за которыми ведутся наблюдения и которые так или иначе учитываются. Высокий уровень их загрязненности, прежде всего нефтепродуктами и взвешенными веществами, в период весеннего половодья за счет поступления поверхностного стока негативно влияет как на качество воды, так и на процессы самоочищения.

Динамика изменения среднегодовых концентраций основных загрязняющих веществ по годам (мг/дм³)

| Наименование ингредиентов | Воронежское водохранилище - 0,5 км ниже сброса ООО «Амтел-Черноземье» и ООО «ЛЮС» | | | | | р. Дон – с. Малышево, ниже сброса с ПОС | | | | |
|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|-------|
| | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 |
| Взвешенные в-ва | 11,0 | 12,0 | 15,9 | 34,0 | 11,0 | 8,4 | 21,1 | 14,7 | 23,0 | 15,5 |
| БПК ₅ | 3,88 | 3,2 | 3,3 | 3,55 | 2,84 | 2,97 | 3,0 | 2,35 | 2,77 | 2,33 |
| Железо | 0,15 | 0,15 | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,18 | 0,27 | 0,12 | 0,17 | 0,13 |
| Медь | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,006 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,003 | 0,004 |
| Цинк | 0,006 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,005 | 0,003 | 0,002 | 0,004 | 0,003 |
| Свинец | 0,008 | 0,01 | 0,01 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 |
| Нефтепродукты | 0,20 | 0,26 | 0,44 | 0,14 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,17 | 0,12 | 0,13 |
| СПАВ | 0,10 | 0,16 | 0,19 | 0,24 | 0,20 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| Фосфаты | 0,42 | 0,28 | 0,47 | 0,46 | 0,42 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,14 |

По данным мониторинга ТУ Роспотребнадзора по Воронежской области за водными объектами в 2006 году в воде открытых водоемов наряду с повышенными показателями бактериальной загрязненности выделялись ротавирусы, энтеровирусы, антиген вирусного гепатита А, яйца гельминтов. Учитывая низкую гигиеническую и эпидемиологическую надежность качества воды открытых водоемов, ТУ Роспотребнадзора не рекомендовало в 2006 году населению купание в водохранилище и р. Усманке.

Снижение объемов сброса сточных вод в водохранилище из Левобережных очистных сооружений в сравнении с уровнем 2005 года на 8,94 млн. м³ произошло за счет уточнения объемов поступления сточных вод по городским технологическим линиям (установлено 6 ультразвуковых расходомеров «Днепр-7»). Объем водоотведения составил 49,17 млн. м³ или 45,6 % от общего сброса сточных вод в водохранилище. При этом масса загрязняющих веществ, поступивших со сточными водами в Воронежское водохранилище после Левобережных очистных сооружений, составила 72,57 тыс. тонн или 98,2 % от общего валового сброса. По сравнению с 2005 годом их количество снизилось на 11,4 тыс. тонн, что связано как с уменьшением объема сброса сточных вод, так и со снижением концентраций отдельных загрязняющих веществ. При этом уменьшилось поступление железа, цинка, меди, но увеличилось в воде количество нефтепродуктов, свинца.

На Левобережные очистные сооружения, деятельность которых осуществляется в соответствии с договором аренды с ОАО «Воронежсинтезкаучук», направляются сточные воды предприятий, организаций и жилищного фонда Левобережного, Железнодорожного, Ленинского (ОАО «Электроприбор») районов. Всего на ООО «ЛЮС» поступает в сутки 140-150 тыс. м³ сточных вод.

Анализ показателей качественного состава сточных вод, прошедших очистку на ЛЮС, построенных еще в 1964 г., показывает неэффективность их работы. Такая ситуация обусловлена как физическим изосом отдельных конструкций и сооружений, так и тем что блок доочистки не всегда задействован в технологическом процессе. В настоящее время на предприятии производится монтаж установки УФ излучения для обеззараживания сточных вод перед сбросом их в водохранилище. Предприятием ОАО «Воронежсинтезкаучук» предусматривается реконструкция очистных сооружений заводской технологической линии с полной биологической очисткой и самостоятельным выпуском в Воронежское водохранилище сточных вод с соблюдением норм рыбохозяйственного водоема.

Суммарный объем сброса сточных вод в р. Дон в 2006 году составил 91,58 млн. м³, из них недостаточно очищенных после Правобережных очистных сооружений - 91,07 млн. м³.

Общий сброс загрязняющих веществ, поступивших в р. Дон после ПОС, соста-

вил 66,83 тыс. тонн, т.е. валовый сброс увеличился на 5,3 тыс. тонн, что связано с увеличением содержания нитрат-ионов, фосфатов, взвешенных веществ и хлоридов в поступающих на очистные сооружения сточных водах.

В табл. 4 показана эффективность работы Правобережных очистных сооружений за последние два года (по данным ведомственной лаборатории МУП «Водоканал Воронеж»).

Таблица 4

Эффективность работы Правобережных очистных сооружений (мг/дм³)

| Ингредиенты | 2006 г. | | 2005 г. | | ПДК рыбохозяйственного водоема 1-й категории |
|---------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|--|
| | Поступающая вода | Очищенная вода | Поступающая вода | Очищенная вода | |
| Взвешенные вещества | 169 | 11,8 | 165 | 10,2 | Фон +0,25 |
| Сухой остаток | 662 | 548 | 624 | 497 | 1000 |
| Хлориды | 93,56 | 90,52 | 91,11 | 85,78 | 300 |
| Сульфаты | 53,2 | 50,89 | 53,59 | 50,24 | 100 |
| СПАВ | 0,82 | 0,077 | 0,84 | 0,071 | 0,1 |
| БПК ₅ | 176 | 7,9 | 174 | 8,25 | 2,0 |
| Медь | 0,043 | 0,007 | 0,047 | 0,0074 | 0,001 |
| Цинк | 0,062 | 0,016 | 0,075 | 0,016 | 0,01 |
| Хром ⁺⁶ | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,02 |
| Хром ⁺³ | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,07 |
| Железо общее | 0,63 | 0,117 | 0,87 | 0,13 | 0,1 |
| Нефтепродукты | 0,77 | 0,065 | 0,85 | 0,069 | 0,05 |
| Фосфаты (по Р) | 2,45 | 0,79 | 3,29 | 0,41 | 0,2(эвтр) |
| Ион аммония | 27,42 | 3,87 | 26,92 | 4,15 | 0,50 |
| Нитриты | 0,02 | 0,81 | 0,02 | 0,83 | 0,08 |
| Нитраты | 0,10 | 27,3 | 0,10 | 20,46 | 40,0 |
| Свинец | 0,036 | 0,007 | 0,038 | 0,008 | 0,006 |
| Жиры | 11,14 | 0,46 | 9,18 | 0,52 | 0,08 |

Приведенные данные свидетельствуют о снижении содержания железа, свинца, органических соединений, жиров за счет выполнения капитального ремонта аэротенков, первичных и вторичных отстойников.

Отмечаются превышения нормативов для сбрасываемых сточных вод в водоем рыбохозяйственного назначения, в частности, по нефтепродуктам – 1,43 ПДК, тяжелым металлам – 1,2-1,6 ПДК.

Состояние воды р. Дон ниже сброса ПОС свидетельствует об «умеренно-загрязненной» воде 3-го класса загрязненности.

В табл. 5 показаны среднегодовые показатели химического состава воды р. Дон в контрольных точках выше и ниже впадение ручья «Песчаный Лог» («Голубой Дунай») за 2006 год (по данным лаборатории МУП «Водоканал Воронеж»).

Анализ показывает, что ниже впадения ручья Песчаный Лог увеличивается содержание практически всех контролируемых веществ. Реализация проекта расширения и реконструкции Правобережных ОС позволила бы направить загрязненный поверхностный сток ручья Песчаный Лог на очистные сооружения и довести сброс до нормативов ПДК рыбохозяйственного водоема.

Загрязняющие вещества, попадая в природные водоемы, приводят к качественным изменениям воды, которые в основном проявляются в изменении физических свойств воды, в частности, появление неприятных запахов, привкусов и т.д.; в изменении химического состава воды, в частности, появление в ней вредных веществ, в наличии плавающих веществ на поверхности воды и откладывании их на дне водоемов.

Качество воды р. Дон в контрольных створах (мг/дм³)

| Ингредиенты | Выше 500 м | Ниже 500 м |
|---------------------|------------|------------|
| Взвешенные вещества | 12,16 | 13,63 |
| Сухой остаток | 377 | 406 |
| Железо | 0,16 | 0,19 |
| Хром ⁺³ | <0,01 | <0,01 |
| Хром ⁺⁶ | <0,01 | <,01 |
| Хром _{общ} | <0,01 | <0,01 |
| Медь | 0,003 | 0,004 |
| Цинк | 0,011 | 0,013 |
| Свинец | 0,0039 | 0,0054 |
| Марганец | 0,028 | 0,032 |
| СПАВ | 0,015 | 0,015 |
| Сульфаты | 33,56 | 37,19 |
| Нефтепродукты | 0,03 | 0,036 |
| Хлориды | 22,86 | 27,16 |
| Фосфаты (по Р) | 0,14 | 0,26 |
| Ионы аммония | 0,27 | 0,44 |
| Нитрит-ионы | 0,020 | 0,074 |
| Нитрат-ионы | 4,05 | 4,88 |
| ХПК | 17,9 | 23,0 |
| БПК ₅ | 2,26 | 3,93 |

Загрязнение сточными водами, образовавшимися в результате промышленного производства, а также коммунально-бытовыми стоками ведет к эвтрофикации водоемов – обогащению их питательными веществами, приводящему к чрезмерному развитию водорослей и к гибели других водных экосистем с непроточной водой (озер, прудов), а иногда к заболачиванию местности.

Довольно вредным загрязнителем промышленных вод является фенол. Он содержится в сточных водах многих нефтехимических предприятий. При этом резко снижаются биологические процессы водоемов, процесс их самоочищения, вода приобретает специфический запах карболки.

Сточные воды, содержащие растительные волокна, животные и растительные жиры, фекальные массы, остатки плодов и овощей, отходы сахарных и пивоваренных заводов, предприятий мясомолочной, консервной и кондитерской промышленности, являются причиной органического загрязнения водохранилища. В сточных водах обычно около 60 % веществ органического происхождения.

Повышение температуры воды в результате сброса горячих сточных вод спо-

собно нарушить структуру растительного мира водоёмов. Характерные для холодной воды водоросли заменяются более теплолюбивыми и, наконец, при высоких температурах полностью ими вытесняются, при этом возникают благоприятные условия для массового развития в водохранилищах сине-зеленых водорослей - так называемого “цветения воды”.

Это одно из главных бедствий рукотворного Воронежского моря.

В целях снижения процессов «цветения» и зарастания Воронежского водохранилища, в водоем в 2006 г. было выпущено 86 тыс. штук сеголеток и двухлеток белого толстолобика и белого амура (табл.6).

Практика показала, что эффективность биомелиоративных мероприятий достигается при вселении в водоем более взрослых особей - двух-трехлеток, способных противостоять жесткому прессу хищных рыб и абиотическим и биотическим факторам среды обитания.

Городские водозаборы, используемые для водоснабжения населения и коммунально-хозяйственной службы г. Воронежа, в основном сосредоточены в северных районах прибрежной части водохранилища. Известно, что 75 % эксплуатационных за-

пасов вод водозаборов формируется за счет фильтрации воды из водохранилища. В связи с этим очевидно, что экологическое состояние вод водозаборов находится в тесной зависимости от качественного состояния воды водохранилища.

По результатам исследования территории водохранилища и водозаборов от с. Чертовицкое и до северного моста в подземных водах наблюдаются изменения хи-

мического состава, проявляющиеся в перераспределении макрокомпонентного состава и формировании гидрогеохимического профиля по схеме $\text{HCO}_3^- \text{®} \text{HCO}_3\text{SO}_4$ и $\text{HCO}_3^- \text{®} \text{HCO}_3\text{Cl}$ или ClHCO_3 . В макрокомпонентном составе намечается тенденция к увеличению сульфатов и повышению минерализации воды.

Таблица 6

Результаты зарыбления Воронежского водохранилища растительными рыбами

| Годы \ Виды | Белый толстолобик | Белый амур | Всего |
|-------------|-----------------------------|--------------|-------------|
| 2001 | 12,3 / 1,8 | 2,5 / 0,4 | 14,8 / 2,2 |
| 2002 | 12,5 / 1,8 | - | 12,5 / 1,8 |
| 2003 | Зарыбление не производилось | | |
| 2004 | 70,0 / 10,0 | - | 70,0 / 10,0 |
| 2005 | 253,0 / 37,0 | 106,0 / 16,0 | 359,0 / 53 |
| 2006 | 75,0 / 11,0 | 11,0 / 1,6 | 86,0 / 12,6 |

Примечание: В числителе: выпущено всего экземпляров тыс./шт.; в знаменателе – шт. на 1 га водохранилища (6,8 тыс. га).

Отмечается периодическое появление в воде скважин марганца и железа в концентрациях, превышающих в 8-10 раз ПДК питьевого и рыбохозяйственного ГОСТов. Установлено, что загрязнение вод водозаборов тяжелыми металлами осуществляется водами донных отложений. Фактические данные указывают на высокие концентрации марганца не только в донных отложениях Воронежского водохранилища, но и во взвешях воды малых рек бассейна р. Воронеж - реки Усманки, Ивници и др.

Еще одним фактическим источником загрязнения воды водохранилища являются намывные грунты для строительства микрорайонов левобережья города вблизи Отрожки. Поднятые со дна водохранилища песчано-глинистые отложения, обогащенные тяжелыми металлами, в течение срока функционирования водоема подвергаются инфильтрации атмосферными осадками, паводковыми водами, которые способствуют вымыванию загрязнителей и выносу их в водохранилище.

На участке левобережья водохранилища (от Чернавского моста до плотины) отмечается техногенез, приведший к появлению в грунтовых водах Cr^{6+} , Mn^{2+} :

- за счет фильтрации стоков из дефектных труб водонесущих коммуникаций

- за счет вымывания загрязнителей из почв городского типа в районе р. Песчанки.

Таким образом, выявляется неблагоприятное экологическое состояние гидросистемы в целом.

Во втором районе в настоящее время создаются очаги загрязнения вод марганцем и нитратами.

Марганец - один из элементов, который играет универсальную роль для биосферы. Однако при повышенном его содержании он оказывает токсичное действие.

Пространственно-временной анализ изменения концентрации загрязнителей - $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Mn^{2+} в грунтовых и поверхностных водах, почво-грунтах, донных отложениях, свидетельствует о тенденции их накопления в депонирующих средах в сфере влияния водохранилища таким образом, что создаются условия для формирования техногенно-геохимической провинции железомарганцевой специализации.

Приведенные данные позволяют рассматривать экологическое состояние гидросистемы "Воронежское водохранилище-грунтовые воды" как неудовлетворительное, что подтверждается прогрессирующим ухудшением здоровья населения и в особенности детей.

Результаты исследования указывают на непосредственную связь загрязнения грунтовых вод и водохранилища с влиянием техногенного фактора. Соответственно и основные меры водоохраных мероприятий должны быть обращены на вопросы снижения прессинга техногенеза. В качестве первоочередной меры водоохраных мероприятий рекомендуется очистка дна водохранилища от наносов и разлагающейся растительной массы, уменьшения сбросов условно-чистых вод в водохранилище.

Питьевая вода г. Воронежа.

От качества потребляемой воды зависит здоровье человека. Общие требования к питьевой воде сводятся к следующему: хорошей считается вода прозрачная, бесцветная, без запаха и освежающая на вкус, не содержащая болезнетворных бактерий, паразитов и их личинок и яиц и никаких ядовитых веществ, а также чрезмерного количества соединений кальция, магния, железа, но содержащая соединения (в том числе фтор, йод), единственным источником которых она является. Сейчас у нас в стране действует стандарт качества питьевой воды по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода».

В России каждая пятая проба водопроводной воды не соответствует санитарно-химическим нормам, каждая восьмая – микробиологическим, а 90 % питьевой воды в стране не соответствует рекомендуемым санитарным нормам, химическим и микробиологическим стандартам. Эту воду используют 70 % городов и населенных пунктов. Больше всего нам портит жизнь хлор, используемый для дезинфекции воды. Хотя вначале он спасает от инфекций, однако потом его производные начинают медленно убивать нас, так как обладают канцерогенным, мутагенным эффектом, влияют на наследственность. По данным американских исследований, у людей, постоянно употребляющих хлорированную воду, вероятность рака мочевого пузыря на 21 % и рака прямой кишки на 38 % выше, чем у тех, кто пьет очищенную, но нехлорированную воду.

Состояние организма человека тесно связано с минеральным составом воды и пищи. Так, например, мягкая вода, содержащая мало ионов кальция, магния, вана-

дия, выполняющих защитные функции в отношении сердечно - сосудистой системы, менее благоприятна к употреблению, чем жесткая вода. Оптимальное содержание кальция в питьевой воде рекомендовано на уровне 50 - 75 мг/л, а минимальное - не ниже 25 мг/л.

Увеличение минерализации воды, поступающей с водозаборов Воронежского водохранилища, способствует увеличению заболеваемости глаукомой. Кроме того, постоянное потребление воды с концентрацией железа выше ПДК приводит к необратимым изменениям в органах, а вода, загрязненная марганцем, может вызвать расстройство психики, явления парализации отдельных органов. Что касается меди, то этот компонент воды при постоянном его употреблении вызывает головокружение, расстройство нервной системы, поражение почек и печени. Отрицательное действие на организм оказывают и другие элементы: хром, кадмий, натрий, азотистые соединения. Нитрат-ионы, накопившиеся в питьевой воде, способны переходить в нитрит-ионы, которые взаимодействуют с аминами, промежуточными продуктами превращения белков, образуют канцерогенные нитрозосоединения. Ухудшение качества воды в местах водозабора привело к необходимости гиперхлорирования воды на сооружениях водоподготовки. Негативный эффект употребления населением данной воды выражается повышением уровня заболеваемости эндокринной системы, нарушением обмена веществ, болезней нервной системы и органов чувств. Поэтому-то среди заболеваний на первом месте в нашей области находятся болезни эндокринной системы, рак желудка, рак кожи, нарушение обмена веществ. Рост этой патологии увеличивается ежегодно.

Основным источником водоснабжения г. Воронежа являются подземные воды неоген-четвертичного водоносного горизонта.

Для обеспечения населения и промышленности в городе эксплуатируется 9 централизованных водозаборов, из которых только 6 работают на утвержденных запасах. В пределах Воронежского водохранилища расположены 7 водоподъемных станций, которые имеют с ним тесную гидрав-

лическую связь. Водоотбор подземных вод по г. Воронежу составил в 2006 году 173,73 млн. м³/год.

Используемые для центрального питьевого водоснабжения подземные воды имеют неудовлетворительное качество воды по санитарно-химическим показателям, что связано с высоким уровнем минерализации и содержанием тяжелых металлов природного происхождения.

В последние годы также отмечаются превышения нормативов по бору, фтору, по нитратам в воде отдельных скважин.

Одним из широко распространенных в водоисточниках металлов является железо, содержание которого на водоподъемных станциях (по данным лаборатории МУП «Водоканал Воронежа») достигает на ВПС-3 – 0,31 мг/л; на ВПС-12, 11, 8, 4 – до 2,65-3,90 мг/л (при санитарной норме 0,3 мг/л);

марганец с 4 - 6 кратным превышением нормативов присутствует в воде первого подъема на ВПС-4, 8, 11, 12.

Неудовлетворительное санитарно-техническое состояние разводящих сетей, нерешенные вопросы очистки и несовременные технологии обеззараживания отражаются на качестве воды, подаваемой населению.

В разводящей сети водопроводов в 2006 году не соответствовали гигиеническим требованиям по санитарно-химическим показателям 13,1 % исследованных проб воды, а по микробиологическим – 2,5 % .

Основные показатели качества воды подаваемой в централизованную систему водоснабжения, в 2006 году показаны в табл. 7.

Таблица 7

Качество воды подаваемой в разводящую городскую сеть водоснабжения (мг/дм³)

| Наименование вещества | Концентрации | | | | | | | Величина нормативов по СанПиН 2.1.4. 1074-01 |
|-----------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | ВПС-3 | ВПС-4 | ВПС-6 | ВПС-8 | ВПС-9 | ВПС-11 | ВПС-12 | |
| Сухой остаток | 400 | 311 | 350 | 340 | 430 | 329 | 470 | 1000 |
| Железо общ. | 0,26 | 0,06 | 0,06 | 0,15 | 0,15 | 0,12 | 0,11 | 0,3 |
| Хлориды | 34 | 20 | 22 | 29 | 10 | 19 | 20 | 350 |
| Фториды | 0,19 | 0,25 | 0,19 | 0,19 | 0,19 | 0,27 | 0,25 | 1,5 |
| Сульфаты | 60 | 26 | 46 | 44 | 110 | 32 | 74 | 500 |
| Нитриты | <0,003 | 0,007 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,029 | 3,0 |
| Аммон. соли (N) | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,07 | <0,05 | <0,05 | <0,19 | 2,0 |
| Нитраты | 18,4 | 7,0 | 26 | 8,0 | 20,0 | 3,8 | 0,8 | 45 |
| Медь | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 1,0 |
| Марганец | 0,07 | 0,09 | 0,05 | 0,13 | 0,05 | 0,05 | 0,32 | 0,1 |
| Цинк | 0,015 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,008 | <0,005 | <0,005 | 5,0 |
| СПАВ | - | - | 0,015 | - | 0,023 | - | - | 0,5 |
| Бор | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,14 | 0,5 |

Выводы

Кардинальные пути защиты от загрязнения и разрушения природных территориальных комплексов заключаются в уменьшении или даже полном прекращении сброса в водоемы отработанных, в том числе и очищенных сточных вод. Совершенствование технологических процессов постепенно решает эти задачи. На все большем числе предприятий применяются замкнутый цикл водообеспечения.

В этом случае отработанные воды проходят лишь частичную очистку, после которой они снова могут быть использованы в ряде отраслей промышленности. Полное осуществление всех мер, направленных на прекращение сбросов нечистот в реки, озера и водохранилища, возможно только в условиях сложившихся территориально-производственных комплексов.

В пределах производственных комплексов для организации замкнутого цикла водоснабжения можно использовать сложные технологические связи между различными предприятиями. В будущем очистные сооружения не будут сбрасывать отработанные воды в водоемы, а станут одним из технологических звеньев цепи замкнутого водообеспечения. Про-гресс техники, тщательный учет местных гидрологических, физико- и экономико-географических условий при планировании и формировании территориально-производственных комплексов позволяет в перспективе обеспечить количественное и качественное сохранение всех звеньев круговорота пресной воды, превратить ресурсы пресных вод в неисчерпаемые.

Для разрешения многочисленных противоречий при подготовке и эксплуатации водохранилищ и повсеместного превращения их в хранилища чистой воды и производителей биопродукции наряду с осуществлением известных организационных, технологических, экономических и экологических мероприятий должна быть разработана концепция, состоящая из трех взаимосвязанных элементов:

1. Обоснования необходимости утверждения статуса водохранилища как биогеосистемы, основной задачей, которой является производство воды надлежащего качества для обеспечения нормального функционирования как водных, так и наземных экосистем.

2. Обоснования необходимости осуществления всех видов хозяйственного использования водохранилища, в том числе и регулирование ими стока лишь в пределах,

не нарушающих нормального функционирования экосистем.

3. Обоснования необходимости улучшения использования и охраны природных ресурсов акватории и береговых зон водохранилищ на основе организации их пространственной и функциональной структуры путем районирования, планировки и обустройства.

На примере всестороннего, многопланового исследования водохранилищ, мы должны признать, что будущее человечества может быть только в том случае, если оно найдет способ быть в равновесии с природой, а для этого человек обязан жить в рамках определенного экологического императива, поскольку вне биосферы он существовать не может. Поэтому человек обязан вписываться в те рамки, которые установлены самой природой. Следует осознать, что степень воздействия человека на окружающую среду должна быть строго ограничена и контролируема, поскольку человечество подошло к порогу допустимого. Не вызывает сомнения, что если в кратчайшие сроки не будут найдены новые способы взаимодействия с природой и воздействия на самого себя, человечество не сможет продолжить свое существование.

Из всего сказанного вытекает, что исследования водохранилищ как элемента окружающей среды должны быть направлены на развитие фундаментальных работ по созданию теории формирования экосистем водохранилищ, качества их вод, на раскрытие роли водохранилищ в продуктивности водных и сухопутных экосистем суши.

Список литературы

1. Доклад о состоянии окружающей среды и природоохранной деятельности городского округа город Воронеж в 2006 году / Управление по охране окружающей среды городского округа. – Ответственный редактор А.Т. Козлов. – Воронеж, 2007. – 64 с.

С.А. Пискунов

СТОЙКОСТЬ КАУЧУКОВОГО ПОЛИМЕРРАСТВОРА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

Рассматривается стойкость каучукового полимерраствора в неорганических кислотах – перспективного материала для защитных покрытий.

Кислоты наиболее агрессивны по отношению ко многим полимерным композиционным материалам. Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, рН водных растворов, наличием окислительных свойств и температурой среды. Разрушительное действие кислот обуславливается также растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с композиционными материалами.

Несмотря на все многообразие химических процессов, вызывающих повреждение композитов в кислых средах, их можно разделить на следующие основные типы, охватывающие виды деструкции:

– процессы вымывания, при которых из композита десорбируются компоненты, растворимые в воде;

– процессы химического взаимодействия реакционноспособных компонентов композита и электролита с образованием растворимых солей и других продуктов, растворимых в воде;

– образование в композите нерастворимых соединений, кристаллизующихся в порах и уплотняющих структуру на начальной стадии и разрушающих ее с увеличением объема сверхкритического предела.

Очевидно, что при действии на каучуковый полимерраствор агрессивных сред в его структуре будут происходить химические процессы, аналогичные тем, что имеют место и для других полимеров.

Исследования химической стойкости каучукового полимерраствора в растворах неорганических кислот проводили на образцах размером 4x4x16 см; по итогам промежуточных испытаний определяли изменение массы образцов – Δm , %; коэффициент химической стойкости – $K_{кс}$, коэффициент изменения модуля деформаций – K_E ; глубину проникновения агрессивной среды в

композит — x , мм. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

По полученным данным видно, что после года выдержки полимерраствора в агрессивных средах его прочность на сжатие снизилась: в 36 %-ном растворе соляной кислоты на 22 %, в 5 %-ном растворе фосфорной кислоты – 4,5 %, в 70 %-ном растворе серной кислоты на 3,5 %. Следует отметить, что снижение модуля упругости каутона за этот период происходило более интенсивно и составило в: 36 %-ном растворе соляной кислоты 37,1 %, в 5 %-ном растворе фосфорной кислоты – 13,2 %, в 70 %-ном растворе серной кислоты 9,3 %.

Более интенсивное снижение модуля упругости по сравнению с прочностью при сжатии свидетельствует о том, что при действии неорганических кислот на каучуковый полимерраствор происходит деструкция полимерного связующего, ведущая к разрыву макромолекулы полимера, за счет чего происходит увеличение деформативности и снижение прочности композита.

Как видно из табл. 1, глубина проникновения 70 %-ного раствора серной и 5 %-ного раствора фосфорной кислот незначительна, и через год испытаний соответственно составила 1,06 и 0,89 мм. А в 36 %-ном растворе соляной кислоты глубина прокорродированного слоя составила 4,56 мм, что говорит о большей проникающей способности этой среды.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что наиболее интенсивное снижение прочности полимерраствора происходит в первые 6 месяцев экспозиции образцов в неорганических кислотах (табл. 1). За этот период прочность при сжатии снизилась: в 36 %-ном растворе соляной кислоты на 14 %, в 5 %-ном растворе фосфорной кислоты на 4 % и в 70 %-ном растворе серной кислоты на 2 %.

Таблица 1

Физико-механические характеристики каучукового полимерраствора при действии неорганических кислот

| Наименование Среды | Показатели | Время экспонирования, сут. | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 30 | 60 | 90 | 180 | 270 | 360 |
| 70 %-ный раствор серной кислоты | $\Delta m, \%$ | 0 | 0,076 | 0,133 | 0,171 | 0,247 | 0,285 | 0,314 |
| | K_{xc} | 1 | 0,998 | 0,99 | 0,985 | 0,98 | 0,975 | 0,965 |
| | K_E | 1 | 0,985 | 0,967 | 0,953 | 0,927 | 0,911 | 0,907 |
| | $x, \text{мм}$ | 0 | 0,32 | 0,45 | 0,59 | 0,78 | 0,93 | 1,06 |
| 5 %-ный раствор фосфорной кислоты | $\Delta m, \%$ | 0 | 0,052 | 0,077 | 0,097 | 0,107 | 0,124 | 0,133 |
| | K_{xc} | 1 | 0,999 | 0,983 | 0,973 | 0,96 | 0,957 | 0,955 |
| | K_E | 1 | 0,962 | 0,915 | 0,887 | 0,854 | 0,832 | 0,868 |
| | $x, \text{мм}$ | 0 | 0,23 | 0,33 | 0,47 | 0,62 | 0,80 | 0,89 |
| 36 %-ный раствор соляной кислоты | $\Delta m, \%$ | 0 | 0,194 | 0,354 | 0,488 | 0,77 | 0,932 | 1,025 |
| | K_{xc} | 1 | 0,985 | 0,97 | 0,89 | 0,86 | 0,82 | 0,78 |
| | K_E | 1 | 0,981 | 0,924 | 0,844 | 0,735 | 0,672 | 0,629 |
| | $x, \text{мм}$ | 0 | 0,88 | 1,86 | 2,28 | 3,22 | 3,95 | 4,56 |

Большая чувствительность механических свойств полимерраствора к воздействию влажностно-агрессивных факторов в начальный период экспонирования может быть объяснена на основании открытого академиком П.А. Ребиндером общего физико-химического явления, называемого эффектом адсорбционного понижения прочности твердых тел. Суть его состоит в том, что поверхностно-активные среды снижают поверхностное натяжение материала, не вызывая в нем необратимых изменений структуры. Местом избирательной адсорбции атомов и молекул активной среды служат дефекты структуры, стыки между частицами, зародыши мельчайших трещин, имеющиеся на поверхности композита, которые обладают избытком свободной энергии и в химическом отношении более активны. В присутствии поверхностно-активной среды облегчается возникновение и развитие пластических сдвигов и зародышевых трещин, что и приводит к значительному снижению прочности полимерраствора в первоначальный период.

Снижение прочности полимеррастворов в начальный период взаимодействия с жидкими агрессивными средами свидетельствует о преобладающем физическом характере влияния адсорбции жидкости за счет поглощения жидкой фазы структурными неоднородностями и поверхностными микродефектами композита. Начальный период приводит к летальному сни-

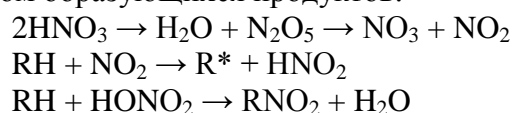
жению прочности, но чаще всего носит обратимый характер.

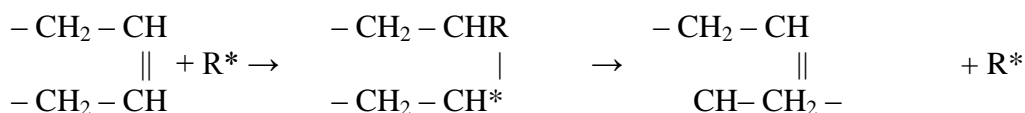
При химическом воздействии агрессивных сред в композитах происходят глубокие структурные изменения, ухудшающие их эксплуатационные свойства, а также деструкция полимерного связующего и нарушение адгезионных связей, что и приводит к понижению прочности полимеррастворов. К таким средам относятся среды-окислители (азотная, концентрированная серная, уксусная кислоты, пероксид водорода, хлор и его производные), минеральные кислоты (соляная, фосфорная, разбавленная серная), щелочи и др.

Низкомолекулярный полибутадиеновый каучук по своей реакционной способности схож с олефинами, а последние, как известно, сравнительно легко присоединяют по двойным связям галоиды, галоидоводороды, остатки кислот (серной, соляной, азотной и др.).

При действии азотной кислоты или диоксида азота на каучук марки ПБН происходит деструкция полимера, обусловленная процессами окисления, нитрирования и изомеризации.

Предполагается, что изомеризация обусловлена протекающими реакциями присоединения свободных радикалов по типу двойной связи и в дальнейшем – распадом образующихся продуктов:





Одновременно с этим к образовавшемуся активному радикалу присоединяется NO_2 , т.е. идет процесс нитрирования; кроме того, даже малые количества NO_2 способны инициировать процесс окисления и деструкции каучука с одновременным восстановлением присоединенных нитрогрупп, которые, вероятно, также имеют место при действии азотной кислоты. При этом образуется желтый осадок – нестойкий продукт, содержащий приблизительно по одной молекуле оксида на изопентановую группу. При взаимодействии с азотной кислотой происходит деструкция полибутадиенов, вызванная окислением макромолекулы полимера, т.е. осуществляется разрыв сшивки пространственной сетки композита за счет распада поперечных связей, полученных при вулканизации каучука серой.

Реакционная способность олефинов к окислению подчиняется эмпирическому правилу Боллана, согласно которому легкость замещения водорода нитрогруппой должна повышаться при переходе от первичного к вторичному и третичному атомам углерода.

Очевидно, что подобные механизмы деструкции полимеров являются достаточно общими и будут наблюдаться при взаимодействии каучукового полимерраствора с кислотами.

При действии серной кислоты выделяется сероводород и сернистый ангидрид, которые, взаимодействуя, делают возможным процесс сульфидирования. Известна также окисляющая способность серной кислоты с образованием алкилсерной кислоты и ее последующим омылением до спирта. При действии концентрированной серной кислоты получается твердая термопластичная масса, идентичная по составу исходному каучуку, но

с меньшим содержанием двойных связей, что можно объяснить также процессами циклизации, а, возможно, и изомеризации. Уменьшение количества двойных связей в структуре молекулы каучука ведет к снижению прочностных показателей вулканизатов, полученных на их основе.

Соляная кислота, сухой и влажный хлор вызывают быстрое разрушение резин на основе большинства известных каучуков независимо от типа наполнителя. Стойкость эбонитов, т.е. высоконаполненных композитов на основе каучуков, к которым можно отнести и каутон ПБН, к воздействию соляной кислоты будет значительно выше, чем резин, что делает возможным их применение при защите строительных конструкций и изделий от коррозии. При действии соляной кислоты на полимерраствор ПБН происходят процессы окисления и изомеризации; на поверхности эбонита образуется слой продуктов хлорирования, который препятствует проникновению вглубь материала агрессивной среды, поэтому срок службы композита зависит от того, насколько быстро происходят процессы хлорирования и окисления, а также от плотности порошков, образующихся на поверхности.

Разный характер снижения физико-механических характеристик композита ПБН при действии неорганических кислот обусловливается различными скоростями химических превращений, таких как окисление, нитрирование, сульфидирование, хлорирование и др., возникающих при их взаимодействии с каучуковым полимерраствором.

Полученные данные доказывают, что каучуковый полимерраствор является кислотоустойким материалом.

Список литературы

1. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1972. - 232 с.
2. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных материалов. - М.: Стройиздат, 1987. - 264 с.
3. ГОСТ 25881-83. Бетоны химически стойкие. Методы испытания. - М.: Изд-во стандартов, 1983. - 8 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

Г.В. Славинская

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ АНИОНОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ ОБЕССОЛИВАЮЩИМ АНИОНИТОМ В ЦИКЛЕ ПОЛНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

По асимптотическому уравнению динамики сорбции для случая смешанно-диффузионного механизма кинетики и выпуклой изотермы проведен расчет выходных кривых поглощения хлорид-ионов сильноионизированным анионитом АВ-17-8. Изложена методика теоретического расчета динамических кривых при варьировании основных параметров процесса – концентрации сорбтива и скорости потока, величины проскока ионов в фильтрат.

The asymptotic sorption dynamics equation for the case of mixed kinetics and convex isotherm has been used to calculate yield curves of absorption of chloride ions by highly ionized anionite AN-17-8. In this case some assumptions facilitating the prediction of column height and extending the scope of equation applicability have been used. The procedure for calculation of the dynamic curves is reported. The examples of their prediction when varying the adsorptive concentration, flow rate, overshoot value in filtrate are given.

Большинство технологических процессов с применением ионитов осуществляют в динамическом режиме, так как при этом обменная емкость реализуется более полно. При выборе ионообменника определяющим фактором является его обменная емкость в данных гидродинамических условиях до разрешенного проскока сорбтива (удаляемого иона) в фильтрат. При обессоливании природных вод первыми в фильтрат проходят хлорид-ионы, как наименее сорбируемые из макрокомпонентов примесей природных вод. Вода, подаваемая для деминерализации на обессоливающие установки, может изменять соледержание, например, в паводковые периоды. Кроме того, в процессе работы ионообменники подвергаются воздействию различных факторов, которые ухудшают технологические свойства ионитов («стареют»). Естественно, эти явления не могут не сказаться на длительности работы ионитного фильтра: снижение рабочей динамической обменной емкости (ДОО) сопряжено с необходимостью более частых регенераций, что вынуждает технологов предусматривать такие ситуации.

При разработке режима сорбционного процесса обычно проектировщики исходят из качества той воды, которую

предстоит обрабатывать. Поэтому при написании регламентов работы ионообменной установки следует искать оптимальные условия эксплуатации ионообменных фильтров, среди которых скорость потока (U), которую можно задавать, а также геометрия фильтрующего слоя, динамическая обменная емкость ионита, глубина очистки воды (разрешенный проскок иона в фильтрат), расход реагентов на регенерацию фильтра и т.д.

Значительная часть методов расчета выходных кривых сорбции проводится с использованием сложного математического аппарата при использовании большого объема экспериментального материала. Кроме того, такие методы не предусматривают варианта сорбционного процесса при выпуклой изотерме и смешанно-диффузионном механизме кинетики, то есть в условиях, которые, как правило, реализуются в ионообменных реакциях при обессоливании воды.

Для расчета выходных кривых сорбции ОН-анионитом АВ-17-8 (высокоосновный, гелевый, матрица стиролдивинилбензолная; в качестве функциональных – группы четвертичного аммониевого основания – $N^+(CH_3)_3$, тип I) использовали асимптотическое уравнение динамики сорбции, предложенное в [1, 2] для случая смешан-

но-диффузионной кинетики ионного обмена:

$$W = \frac{KE}{(1+\theta)C_0} - \frac{Ur_0}{12\bar{D}} \varphi(\theta, \eta, F), \quad (1)$$

где W - объем раствора, очищенного до заданного проскока иона-примеси в фильтрат; E - полная обменная емкость колонки; C_0 - концентрация иона - примеси в

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} + \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta) \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta} \cdot \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1 \quad (3)$$

где f - степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x , где x - расстояние от входа в слой ионита; Bi (Био) - критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена; $\theta = (K-1)n_0$ - критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы обмена.

Уравнение (1), в соответствии с [1], описывает выходную кривую сорбции в системе, включающей высокоионизированный ионит в моноионной форме и раствор произвольной концентрации, содержащий любую комбинацию равнозарядных противоионов, подлежащих удалению. Концентрация наименее сорбируемого иона в данном случае приравнивается к общей концентрации (C_0).

Если изучаемая система однокомпонентна ($n_0=1$), то $\theta=K-1$; $\eta=4/Bi$; $W_{\text{экс}}=E/C_0$, тогда уравнение (1) принимает вид:

$$W = \frac{E}{C_0} - \frac{Ur_0}{12\bar{D}} \varphi(\theta, \eta, F) \quad (4)$$

и является уравнением прямой в координатах $W_{\text{экс}} - \varphi$. Следовательно, величина E/C_0 - отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой. Графическое построение выходной кривой в координатах $W_{\text{экс}} - \varphi$ позволяет определить полную обменную емкость колонки, не проводя с этой целью

растворе; U - скорость потока ($\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$); \bar{D} - коэффициент диффузии вещества в зерне ионита; $F=C/C_0$ - концентрационное отношение (C - текущая концентрация сорбтива в фильтрате); n_0 - доля удаляемого компонента в системе; $\eta=4K/Bi[1+(K-1)n_0]$ - критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; φ - функция, определяемая системой однопараметрических уравнений:

предварительных независимых экспериментов в статических или динамических условиях: значение $E=W_0C_0$, где $W_0 = W_{\text{экс}}$ при $\varphi=0$.

В уравнения 1 и 3 через параметр η входит искомый диффузионный критерий Bi , который определяют путем графических построений выходной кривой в координатах $W_{\text{экс}} - \varphi$. Принцип определения Bi , соответствующего данному режиму сорбционного процесса, заключается в нахождении его единственного значения, при котором выполняется условие линейной зависимости $W_{\text{экс}} - \varphi$. В данном случае это перебор вариантов, когда критерий Bi задается произвольно, соотносясь с внешними параметрами процесса и формой выходной кривой.

Величина Bi определяется преобладающим механизмом кинетики. В литературе указан довольно широкий диапазон его значений: при кинетике внешнедиффузионной $Bi \rightarrow 0$, а в области внутридиффузионной кинетики величина $Bi \rightarrow \infty$; при смешанной диффузии $0 < Bi < \infty$. Часто о виде лимитирующей стадии судят лишь по содержанию сорбтива в растворе. Так, некоторые авторы считают, что чисто внешнедиффузионная кинетика реализуется при концентрации вещества не более $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; если же она превышает $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л – имеет место смешаннодиффузионная кинетика, при которой скорость процесса обуславливается диффузией как в поверхностном диффузионном слое жидкости, так и в зерне сорбента. По мнению ря-

да исследователей, диффузия в твердой фазе становится скоростью определяющей стадией при $C_0 \geq 1,0$ моль/л [3].

В то же время известно, что смешаннодиффузионный механизм переноса ионов возможен уже при довольно низких концентрациях – $1,25 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По другим данным внешнедиффузионный этап доминирует при $C_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а при $C_0 \geq 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л уже реализуется внутридиффузионный механизм кинетики.

Таким образом, из краткого перечня приведенных данных следует, что нет жесткой границы, позволяющей однозначно идентифицировать механизм кинетики по величине концентрации сорбтива в растворе.

Соотношение вкладов массопереноса оценивают величиной критерия Bi . Следует отметить, что и в этом случае авторы предлагают разные величины Bi , даже когда последние относятся к одинаковой конкретной ситуации в системе. Считают, например, что чисто внешнедиффузионная кинетика характеризуется величиной критерия $Bi=0$ или $Bi \leq 1$, в то время как при внутридиффузионном контроле скорости обмена $Bi \gg 30$. В случае сорбции некоторых органических веществ определена величина $Bi \gg 50$ [3].

Напомним, что механизм кинетики определяется многими факторами, в том числе концентрацией сорбтива, типом сорбента, степенью сшитости последнего, природой противоиона и его размерами в гидратированном состоянии, температурой, реакцией среды и т.д. Поэтому на практике механизм кинетики оценивают специальными экспериментами. Данному вопросу уделяют много внимания в связи с тем, что правильное определение одного позволяет интенсифицировать ионообменный процесс исключением одной из конкурирующих диффузионных стадий. Обычно это осуществляется изменением концентрации сорбтива или скорости потока. Кроме того, появляется возможность теоретически обоснованно выбрать ионообменник с требуемыми физико-химическими свойствами (обменной емкостью, пористостью, размером зерна и т.д.). Приблизительную оценку механизма кинетики можно дать по

форме выходной кривой, полученной на слое ионита, который обеспечивает параллельный перенос концентрационного фронта в фазе ионита (рис. 1). Если начальный участок выходной кривой размыт, а конечный (то есть при значительной величине проскокового отношения C/C_0) заострен (кривая 1 на рис. 1) – преобладает внешнедиффузионный механизм кинетики; если при обостренном начальном участке выходной кривой (резкое возрастание отношения C/C_0 с увеличением объема пропущенного раствора через слой сорбента) к концу обмена кривая сильно размыта (кривая 2 на рис. 1) – велик вклад внутридиффузионной стадии в обмен ионов.

Ранее было определено, что при сорбции Cl^- -ионов анионитами из разбавленных растворов HCl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) значение Bi равно $0,5 \div 1,0$, в то время как при сорбции лизина на сульфокатионите КУ-2-8 значение $Bi \gg 50$ при $C_0=1,0$ моль/л.

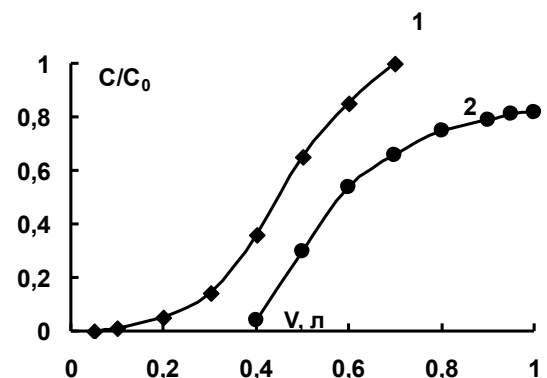


Рис. 1. Выходные кривые сорбции при внешнедиффузионном (1) и внутридиффузионном (2) механизме кинетики

Для определения коэффициента внутренней диффузии сорбтива необходимо найти коэффициент избирательности K : его устанавливают экспериментально или заимствуют из литературного источника. Затем, сообразуясь с типом рассматриваемой системы ионит - раствор, в грубом приближении принимают интервал возможных значений критерия Bi , соответствующих условиям проведения процесса сорбции.

Для определения критерия Bi выходную кривую представляют в координатах $W_{\text{эсп}} - \varphi$. Значения φ при задаваемых произвольно величинах критерия Bi долж-

ны соответствовать предварительно найденному коэффициенту избирательности K . Функция ϕ при разных K рассчитана ранее В.А. Кузьминых. Ее значения при

$K=100$ табулированы (табл. 1) для некоторых величин Bi .

Таблица 1

Значения функции ϕ при разной величине диффузионного критерия Bi при смешаннодиффузионном механизме кинетики ($K=100$)

| F | Критерий Био | | | | | |
|------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10.0 | 20.0 | 100.0 |
| 0.01 | -14.36 | -7.53 | -3.36 | -2.04 | -1.45 | -1.08 |
| 0.05 | -8.28 | -4.31 | -2.04 | -1.37 | -1.11 | -0.99 |
| 0.1 | -5.47 | -2.90 | -1.47 | -1.08 | -0.86 | -0.79 |
| 0.2 | -2.66 | -1.49 | -0.90 | -0.79 | -0.79 | -0.78 |
| 0.3 | -1.00 | -0.66 | -0.56 | -0.60 | -0.63 | -0.66 |
| 0.4 | 0.70 | -0.07 | -0.31 | -0.43 | -0.47 | -0.49 |
| 0.5 | 1.09 | 0.40 | -0.08 | -0.23 | -0.28 | -0.30 |
| 0.6 | 1.85 | 0.79 | 0.16 | 0 | -0.05 | -0.08 |
| 0.7 | 2.50 | 1.17 | 0.46 | 0.29 | 0.24 | 0.21 |
| 0.8 | 3.12 | 1.61 | 0.88 | 0.71 | 0.65 | 0.63 |
| 0.9 | 3.92 | 2.34 | 1.58 | 1.41 | 1.35 | 1.32 |
| 0.95 | 4.66 | 3.05 | 2.30 | 2.12 | 2.06 | 2.03 |

Построенные выходные кривые в координатах $W_{\text{эксп}} - \phi$ при заданных Bi могут иметь вид, указанный на рис. 2. В данном случае прямая 2 (рис. 2) соответствует искомому значению $Bi=2$.

Обмен минеральных ионов на высокоосновных анионитах чаще всего лимитируется внешней диффузией. Для этого случая в [1] предложено уравнение (4):

$$W_{\phi} = \frac{E}{C_0} - \left(\frac{U}{\beta}\right) \left(\frac{\phi}{\eta}\right) (\theta, \eta, F) \quad (4)$$

При обессоливании воды ионообменные фильтры работают до проскока наиме-

нее сорбируемого иона, причем распределение всей суммы ионов будет таким в слое ионита, как если бы в воде присутствовали ионы только одного вида [4]. При обессоливании природных вод при ОН-анионировании по первой ступени это хлорид-ионы. Поэтому при расчетах их концентрацию приравнивают к суммарной концентрации всех анионов сильных кислот. Тогда систему принимают за однокомпонентную и рассчитывают сорбционный процесс при чисто внешедиффузионной кинетике по уравнению (4).

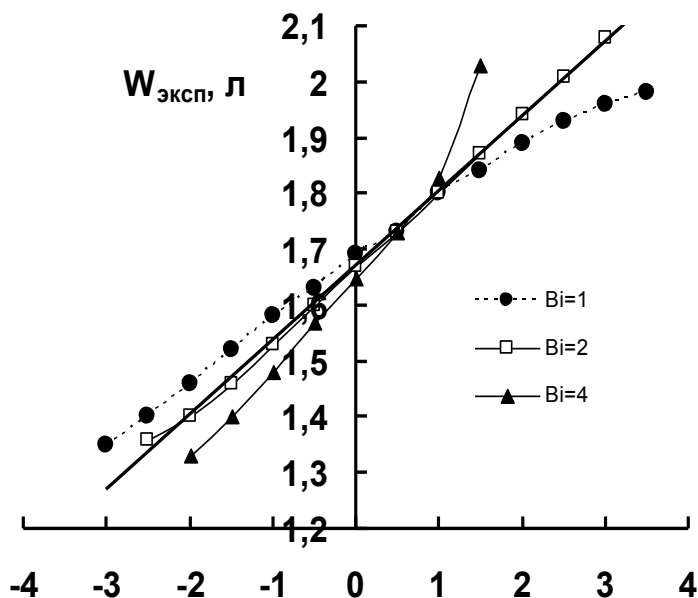


Рис. 2. Нахождение критерия Био. На оси абсцисс отношение ϕ/η

Очевидно, что уравнение (4) – это уравнение прямой в координатах $W_\phi - U/\beta$. Первый член уравнения $E/C_0=W_0$ – объем раствора, очищенного в гипотетическом случае, когда кинетические затруднения ионообмена отсутствуют, то есть когда нет размывания фронта сорбционной волны. Значение W_0 характеризуется отрезком оси ординат, отсекаемым прямой в координатах $W_\phi - U/\beta$. Величина U/β – тангенс угла наклона данной прямой к оси абсцисс. Необходимые для расчета коэффициенты находят линеаризацией предварительно полученной выходной кривой, называемой «базовой». Коэффициент избирательности рассчитывают по изотерме сорбции удаляемого иона.

В однокомпонентной системе $n_0=1$; $\eta=4/Bi$; $\theta=K-1$.

Для расчета W_ϕ по уравнению (4) нужно найти кинетический коэффициент. Так как ϕ – функция Био, вид кривой зависимости $W_{эксп} - (\phi/\eta)$ определяется величиной Био. Существует его одно значение для данной конкретной системы и условий проведения процесса, при котором требования линейности зависимости $W_{эксп} - (\phi/\eta)$ выполняется.

Критерий Био находят, как и в случае смешаннодиффузионной кинетики, перебором вариантов, принимая его значения равными произвольно принятым числам. Для

каждого Био нужно рассчитать значения η , f , соответствующие заданным концентрационным соотношениям F . Значения F задаются от 0,01 до 0,99. По тангенсу угла наклона данной прямой к оси абсцисс вычисляют коэффициент β (U – скорость потока – известна). Полученные значения Bi и β используют для расчета выходных кривых сорбции удаляемого из раствора иона на испытуемом образце при варьировании значений E , C_0 , U , r_0 , h и других параметров процесса.

При изменении скорости потока и концентрации раствора становятся другими кинетические показатели процесса. Так, повышение концентрации сорбтива и скорости потока приводят к уменьшению внешнедиффузионного фактора и усилению внутридиффузионного вклада в кинетику ионообмена; снижение скорости потока и уменьшение содержания иона-примеси в растворе – к увеличению роли внешнедиффузионной стадии массопереноса сорбтива.

Поэтому при изменении режима ионирования для прогнозирования объема раствора, очищенного до заданной величины проскока в фильтрат, нужно найти новые величины Bi_2 и β_2 , соответствующие запланированным значениям C_2 и U_2 . Проведения дополнительных экспериментов в данном случае не требуется: Bi_2 и β_2 нахо-

дят расчетным путем по формулам перехода, предложенными авторами [1, 2]:

1. при изменении скорости потока $Vi_2=Vi(U_2/U_0)^{0,5}$; $\beta_2=\beta(U_2/U_0)^{0,5}$;

2. при изменении концентрации раствора: $Vi_2=Vi(C_2/C_0)$; $\beta_2=\beta(C_2/C_0)$;

3. при изменении обоих параметров: $Vi_2=Vi(C_2/C_0) (U_2/U_0)^{0,5}$;

$\beta_2=\beta(C_2/C_0) (U_2/U_0)^{0,5}$.

Расчет выходных кривых при изменении концентрационно-гидродинамических условий в качестве примера проведен для реакции обмена хлорид-ионов на ОН-ионы анионита АВ-17-8, бывшем в эксплуатации в промышленном фильтре в течение одного года. Базовая выходная кривая получена при содержании HCl $C_0=3,2$ ммоль/л, скорости потока $U_0=13,3$ м/ч ($0,33$ см³·с⁻¹); степень регенерации анионита $\alpha=0,71$. Экспериментальные данные содержатся в табл. 2 (графы 1-3) и на рис. 3-4.

Описанный многоступенчатый расчет φ проведен на ЭВМ авторами [1, 2] для значений F от 0,01 до 0,95 при коэффициентах избирательности от 1,5 до 100 и Bi_0 от 0,01 до 100. Полученные зависимости $F - (\varphi/\eta)$ для разных сочетаний K и Vi при-

ведены в табл. 2 .

Выходная кривая (рис. 3) дана как функция проскокового отношения $F=C/C_0$ и объема $W_{\text{экс.}}$.

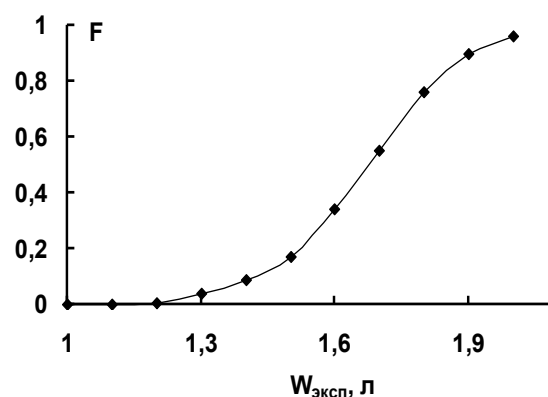


Рис. 3. Базовая выходная кривая сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8

По данным табл. 2 (зависимость $F - (\varphi/\eta)$) нами построены номограммы в координатах $Vi - (\varphi/\eta)$ для концентрационных отношений F от 0,05 до 0,95 при $K=10$ (рис. 4).

Таблица 2

Определение коэффициентов асимптотического уравнения по базовой выходной кривой

| Экспериментальные данные | | | F | $W_{\text{экс.}}$ см ³ | Значения функции φ/η | | | (φ/η) $x(U/\beta)$ | $W_{\text{рас-счит.}}$ см ³ |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------|------|--------------------------------------|---------------------------------|--------|--------|----------------------------------|---|
| $W_{\text{экс.}}$ см ³ | C_0 , ммоль/л | $F_{\text{экс.}}$ | | | $Bi=1$ | $Bi=2$ | $Bi=4$ | | |
| 1000 | 0,01 | 0,003 | 0,05 | 1300 | -2,5 | -2,7 | -3,2 | -373 | 1290 |
| 1100 | 0,03 | 0,010 | 0,10 | 1400 | -1,7 | -1,9 | -2,3 | -262 | 1390 |
| 1200 | 0,08 | 0,030 | 0,20 | 1520 | -0,9 | -1,0 | -1,4 | -138 | 1520 |
| 1300 | 0,12 | 0,040 | 0,30 | 1580 | -0,5 | -0,6 | -0,9 | -83 | 1580 |
| 1400 | 0,35 | 0,110 | 0,40 | 1630 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | -14 | 1650 |
| 1500 | 0,5 | 0,160 | 0,50 | 1680 | +0,2 | +0,2 | 0,0 | +28 | 1690 |
| 1600 | 1,10 | 0,340 | 0,60 | 1730 | +0,5 | +0,5 | +0,4 | +70 | 1730 |
| 1700 | 1,75 | 0,550 | 0,70 | 1780 | +0,7 | +0,8 | +0,9 | +110 | 1770 |
| 1800 | 2,45 | 0,760 | 0,80 | 1830 | +1,0 | +1,1 | +1,4 | +152 | 1810 |
| 1900 | 2,88 | 0,900 | 0,90 | 1900 | +1,3 | +1,7 | +2,3 | +235 | 1890 |
| 2000 | 3,10 | 0,960 | 0,95 | 1960 | +1,7 | +2,2 | +3,2 | +301 | 1960 |

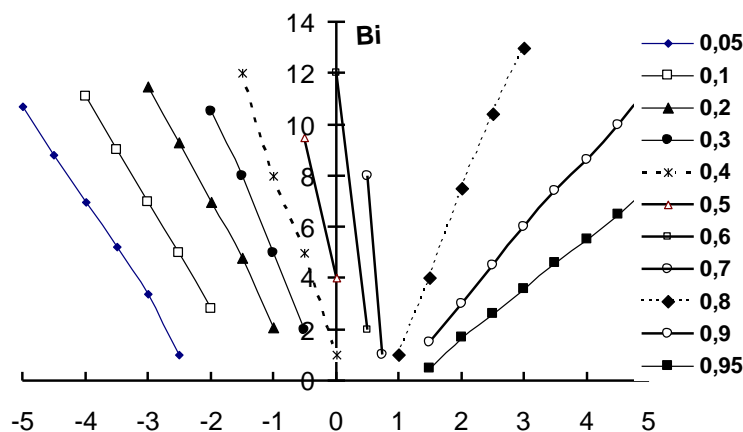


Рис. 4. Зависимость критерия Bi от величины ϕ/η

Так как в номограмме величины F имеют дискретные значения (0,01; 0,05; 0,1 и т.д.), в табл. 2 (графы 4 и 5) вносим соответствующие этим F объемы $W_{\text{эксп}}$, которые определяем по выходной кривой.

Следующий этап – нахождение диффузионного критерия. С этой целью задаемся произвольно выбранными величинами Bi , например, 1, 2 и 4. Для этих значений Bi по номограмме (рис. 5) находим значения (ϕ/η) (табл. 2, графы 6-8) и строим зависимости $W_{\text{эксп}} - (\phi/\eta)$ при выбранных величинах Bi (рис. 2). Из представленных данных следует, что в анализируемых условиях эксперимента критерий Bi равен 2. Искомый тангенс – 137, кинетический коэффициент $\beta=2,4 \cdot 10^{-3}$.

Для оценки правильности найденных величин Bi и β нужно рассчитать базовую выходную кривую по этим коэффициентам. Величину E/C_0 можно определить тремя путями:

- как сумму сорбции хлорид-ионов из всех фракций фильтрата (графы 1, 2 в табл. 3.1);
- по площади, ограниченной осями координат и выходной кривой;
- как объем, обозначенный в точке пересечения прямой зависимости $W_{\text{эксп}} - (\phi/\eta)$ с ординатой.

В данном случае $W_{\text{эксп}} = 1660 \text{ см}^3$ (см. рис. 2). Таким образом проверочный расчет проводим по уравнению (4) при $Bi=2$ и соответствующим ему значениям (ϕ/η) :

$$W_{\phi} = 1660 - 137(\phi/\eta).$$

При $F=0,05 \div 0,95$ расхождение W_{ϕ} и $W_{\text{эксп}}$ не превышает 1 %, что свидетельствует о правильности найденных величин Bi и β .

Например, требуется рассчитать выходную кривую сорбции хлорид-ионов из растворов HCl с $C_2=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л при разных скоростях потока. По уравнения перехода нашли новые коэффициенты Bi и β для каждого значения U_2 (табл. 3).

При концентрации сорбтива C_2 объем $W_0=1770 \text{ см}^3$. Значения (ϕ/β) при новых Bi находим по диаграмме для $F=0,01 \div 0,95$, вносим их в табл. 4, вычисляем второй член уравнения (4). Объемы раствора, очищенного до $F=0,01-0,2$ приведены в табл. 4.

По изложенной методике [4] рассчитаны выходные кривые сорбции хлорид-ионов из Н-катионированной воды анионом АВ-17-8 при $C_2=5$ ммоль/л и скорости потока 1,4 и 37,0 м/ч (рис. 5, 6). Отклонения от экспериментальных данных не превысили 2÷6 %.

По этой методике можно прогнозировать длительность рабочего периода через любой промежуток времени после начала эксплуатации ионита с учетом его нового состояния; принимать меры в случае ухудшения кинетических свойств ионита, например, установить скорость потока, при которой будет достигнута рабочая обменная емкость исходного образца ионита; предвидеть изменение длительности рабо-

чего периода при сезонных колебаниях содержания воды; определять максимально возможный интервал скорости потока, в котором рабочая обменная емкость

загрузки технологически приемлема при изменении скорости фильтрации или концентрации примесей в воде, а также при их одновременном изменении.

Таблица 3

Данные для расчета выходной кривой в новых гидродинамических условиях

| U_2 , м/ч | U_2 , $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | Bi | $\beta \cdot 10^3$ | U/β |
|-------------|---|-----|--------------------|-----------|
| 10 | 0,25 | 1,4 | 1,9 | 135 |
| 15 | 0,38 | 2,0 | 2,6 | 146 |
| 20 | 0,50 | 2,3 | 3,0 | 167 |
| 30 | 0,75 | 2,8 | 3,7 | 202 |

Таблица 4

Расчет объема очищенного раствора при разной скорости потока

| F | $U_2=10$ м/ч, Bi =1,4 | | W_{ϕ} , см^3 при разных U_2 , м/ч | | | |
|------|-----------------------|---------------------------|---|------|------|------|
| | φ/η | $(\varphi/\eta)(U/\beta)$ | 10 | 15 | 20 | 30 |
| 0,01 | -4,5 | -600 | 1170 | 1100 | 970 | 790 |
| 0,05 | -2,3 | -340 | 1420 | 1380 | 1320 | 1200 |
| 0,10 | -1,8 | -240 | 1530 | 1500 | 1440 | 1360 |
| 0,20 | -0,9 | -121 | 1650 | 1620 | 1600 | 1550 |

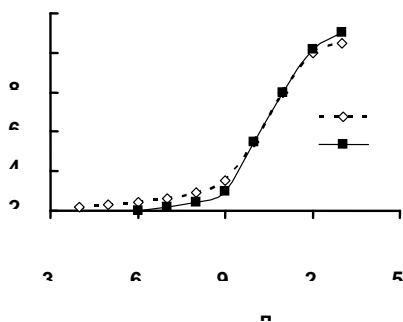


Рис. 5. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) выходные кривые сорбции хлорид-ионов анионитом из раствора HCl.
 $U=7,4$ м/ч; $C_0 = 3,0$ ммоль/л

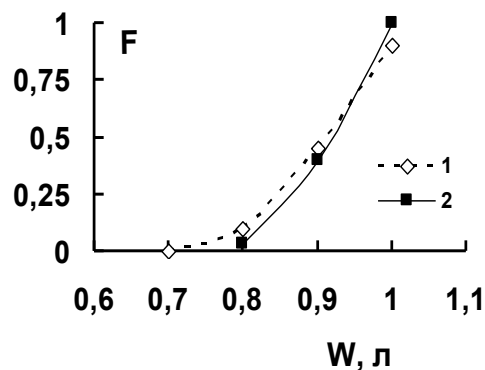


Рис. 6. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) выходные кривые сорбции хлорид-ионов анионитом из раствора HCl.
 $U=37,0$ м/ч; $C_0 = 3,0$ ммоль/л

Если обнаружено ухудшение кинетических параметров сорбции, можно рассчитать ту скорость потока, которая позволит избежать снижения рабочей обменной емкости сорбента, но за счет уменьшения производительности фильтра.

Однако, при расчете параметров работы частично регенерированного слоя анионита нужно использовать в качестве «базовой» выходную кривую, полученную при любой величине $\alpha < 1$, но не при $\alpha = 1$, так как даже частичное заполнение ионита удаляемым ионом проявляется увеличением вклада внутридиффузионного массопереноса, что фиксируется по форме выходной кривой.

Этот метод [1] позволяет прогнозировать зависимость рабочей обменной емкости (обменной емкости до заданного проскока удаляемого иона из раствора) при разной степени регенерации, то есть при разном расходе реагентов на десорбцию; оценивать состояние ионита после длительной промышленной эксплуатации (рассчитывать кинетические характеристики, в том числе коэффициент диффузии сорбтива в ионит); предсказывать длительность рабочего периода при любом сочетании параметров, относящихся не только к режиму фильтрации, но и к геометрии сорбционного слоя, размеру гранул сорбента и др.[5].

Список литературы

1. Кузьминых В.А., Чикин Г.А. Основы расчета процесса очистки растворенных минеральных веществ от многокомпонентных примесей сильнодиссоциирующими ионитами / Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: Изд-во Воронеж. госуд. ун-та. – 1983. - № 16. – С. 3-12.
2. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешаннодиффузионной кинетике // Журн. физ. химии. - 1990. – Т. 54, № 4. – С. 973 -975.
2. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. – Л.: Химия, 1968. – 280 с.
3. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 8. - С. 1475 -1478.
4. Славинская Г.В. Методика расчета выходных кривых ионообмена по асимптотическому уравнению динамики ионного обмена // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 15, № 4. - С. 243-249.
5. Славинская Г.В. Расчет технологических характеристик ОН-анионирования воды на анионите АВ-17-8 по асимптотическому уравнению динамики сорбции // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 15, № 6. – С. 412- 417.

*Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет, Россия*

С.В. Черкасов, О.Б. Рудаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МНОГОСТАДИЙНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ БЕТОННОЙ СМЕСИ

Рассмотрены вопросы поэтапного перемешивания мелкозернистых бетонов. Установлено, что для жестких мелкозернистых смесей кинетика гомогенизации и энергозатраты в значительной мере обуславливаются балансом внутренних сил в перемешиваемой системе и адекватно описывается кривыми скорости роста насыщения. Найдены эмпирические коэффициенты этих кривых.

The paper is devoted to the problems of step-by-step mixing of the grained concretes. It has been determined that homogenizing kinetics and power imputes for dry fine mix substantially depend on the balance of internal forces in the agitated system and it is adequately described by speed performance curves of saturation growth. Empiric coefficients of these curves have been discovered.

В последние годы увеличился выпуск мелкоштучных изделий, формируемых из жестких мелкозернистых бетонных смесей.

С конца 80-х годов в ГОУВПО ВГА-СУ проводятся исследования, посвященные вопросам раннего структурообразования мелкозернистых бетонов. Под ранним структурообразованием принято считать период, начинающийся с момента смешивания исходных сырьевых компонентов, и оканчивающийся получением сырца изделия. За прошедшие годы получены результаты научного и практического характера, охватывавшие процессы, относящиеся к заключительной стадии раннего структурообразования - формированию сырца изделий, то есть к тому периоду, когда уже получены формовочные смеси, характеризующиеся определенным балансом внутренних сил. Значительный научно-практический интерес представляет и более ранняя стадия - стадия смешения и последующей гомогенизации сырьевых компонентов. Наши исследования посвящены решению основной проблемы перемешивания (гомогенизации), которой является получение смесей высокой однородности и когерентности дальнейшим производственным переделам при минимальных энергозатратах.

Выпускаемое в настоящее время смесительное оборудование в ряде случаев не отвечает современным потребностям строительной индустрии [1,2]. По прин-

ципу действия и техническим решениям конструкции смесителей достигли своего глобального экстремума [1]. Поэтому необходимо создание и освоение смесителей нового поколения. Для успешного решения этой задачи требуются изучение и анализ физико-химических гидродинамических процессов смешивания, позволяющие находить новые физические эффекты, повышающие интенсивность и эффективность процесса, и создавать их физические и математические модели.

Процесс перемешивания встречается в технологии изготовления любого тельного материала, состоящего нескольких компонентов. В настоящее время среди специалистов сложилось мнение, что основной задачей перемешивания является осреднение содержания компонентов смеси во всех частях занимаемого ею объема, соизмеримых со степенью дисперсности ингредиентов. Чем равномернее распределены компоненты в объеме смеси, тем выше ее технологические свойства, и, в конечном счете, выше качество продукта. С целью равномерного распределения компонентов в общем объеме замеса частицам материалов необходимо сообщить такие траектории движения, которые обеспечивали бы наибольшую возможность их пересечения.

Основными параметрами процесса перемешивания являются: продолжительность перемешивания, скорость вращения рабочего органа смесителя, содержание

тонкодисперсных частиц и влагосодержание перемешиваемой смеси, последовательность смешивания исходных сырьевых компонентов. Баланс внутренних сил в перемешиваемой системе, обуславливающий уровень ее структурированности, в основном, определяется тремя последними параметрами, из которых наиболее легко регулируемым является последовательность смешивания сырьевых компонентов. Сущность поэтапного перемешивания заключается в том, что на первом этапе получают смесь из двух компонентов, а на втором этапе – формовочную смесь.

В выполненном цикле исследований изучали процессы перемешивания составляющих мелкозернистую бетонную смесь простых двухкомпонентных систем: "цемент-песок", "цемент-вода" и "песок-вода". Основным фактором варьирования являлось время гомогенизации этих систем, а у систем "цемент-вода" и "песок-вода", также варьировали влагосодержание смеси: В/Ц от 0,25 до 0,65; В/П от 0,083 до 0,215. Выбранный влажностный диапазон позволял получать мелкозернистые бетонные смеси, при цементно-песчаном отношении 1 : 3, с показателями удобоукладываемости P_1 J_0 , J_1 , J_2 , J_3 , (жесткость смеси более 2 с).

Перемешивание смесей осуществлялось в лотковом смесителе с горизонтальным валом и серповидными лопастями при скорости вращения лопастей $1,5 \text{ с}^{-1}$.

Получение цементно-водной смеси также осуществлялось в быстроходном турбинном смесителе. Качество перемешивания оценивалось с помощью коэффициента изменчивости. Для системы "цемент-песок" коэффициент изменчивости определялся по результатам ситового анализа отобранных проб (по частному остатку на сите № 016), для системы "песок-вода" - по влажности проб и для системы "цемент-вода" – по пределу прочности при сжатии цементного камня.

В качестве вяжущего использовали портландцемент М400 Старооскольского цементного завода с минералогическим составом: $C_3S=60\%$; $\beta C_2S=19\%$ $C_3A=6\%$ $C_4AF=13\%$. В качестве мелкого заполнителя взяли кварцевый песок из реки Дон с $M_k=2,2$. Вопреки утверждениям о трудности смешивания сыпучих компонентов [3] наиболее простым и предсказуемым оказалось перемешивание сухой двухфазной системы "цемент-песок" (рис. 1). В таких дисперсно-зернистых системах межчастичные микро- и макроагрегаты характеризуются незначительной связностью, вследствие отсутствия в их силовом балансе сил капилляр сцепления и пленочных расклинивающих сил. Поэтому при механическом воздействии рабочего органа смесителя межчастичные микро - и макроагрегаты легко разрушаются, частицы достаточно свободно перемещаются друг относительно друга, и смесь достаточно быстро гомогенизируется.

Данный процесс адекватно описывается типичной кривой скорости роста насыщения $Y=ax/(b+x)$, где $a=3,47$, $b= -10,99$ (стандартное отклонение $S=0,20$; коэффициент парной корреляции $R=0,998$).

Перемешивание цементно-водной смеси и грубодисперсной системы "песок-вода" (рис. 2 и 3) показало, что в данном влажностном диапазоне, чем меньше вводится в смесь жидкой фазы, тем более длительным и энергоемким будет процесс гомогенизации такой системы. В этом случае сразу после добавления воды смесь состоит из двух 2^x -фазных систем: "дисперсная фаза-вода" и "дисперсная фаза-воздух", и в дальнейшем в ходе перемешивания вода из первой системы перемещается во вторую. При этом усредняемая смесь проходит через ряд влажностных состояний: капиллярное, канатное, капиллярно-разобшенное. Чем меньше конечная влажность формовочной смеси, тем больше будет так переходов, и соответственно, энергозатрат на гомогенизацию.

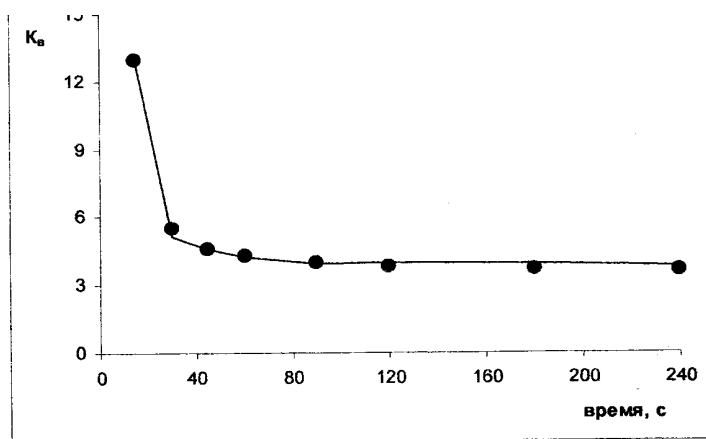
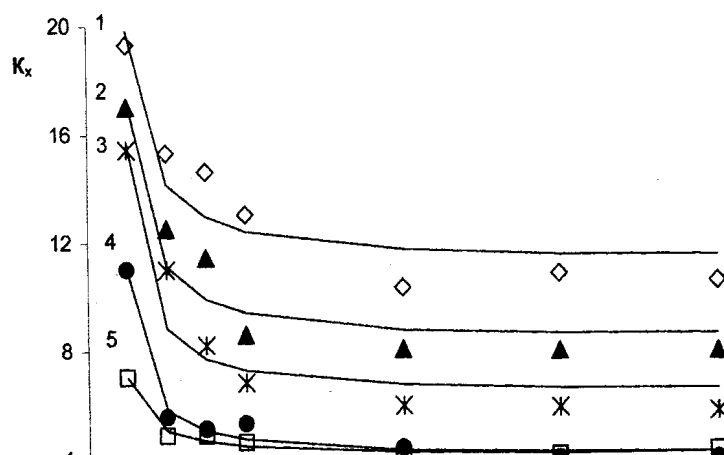


Рис. 1. Зависимость коэффициента вариации (K_v %) по частному остатку на сите № 016 от времени перемешивания смеси (с)

Перемешивание цементно-водной смеси (рис. 2), в целом, подтверждает закономерность о повышении энергозатрат на гомогенизацию при понижении степени увлажнения системы. Вместе с тем используемый в исследованиях цемент по классификации [4] относится к тонкодисперсным ($10^{-3} \text{ см} < a < 10^{-3} \text{ см}$) системам. Именно в таких дисперсных системах наиболее заметно проявляются поверхностные явления, которые приводят к некоторым аномальным явлениям. Так, в наших исследованиях

самых значительных энергозатрат потребовали системы с $V/C = 0,25$. Это водоцементное отношение позволяет образовывать цементноводную дисперсию со значительной агрегативной устойчивостью. По Ахвердову [5] цементное тесто с $V/C = 0,876 K_{на}$, что почти совпадает с $V/C = 0,25$ обладает рядом экстремальных характеристик: предельное напряжение сдвига, коэффициент внутреннего трения, модуль контактной упругости, скорость звуковой продольной волны и др.

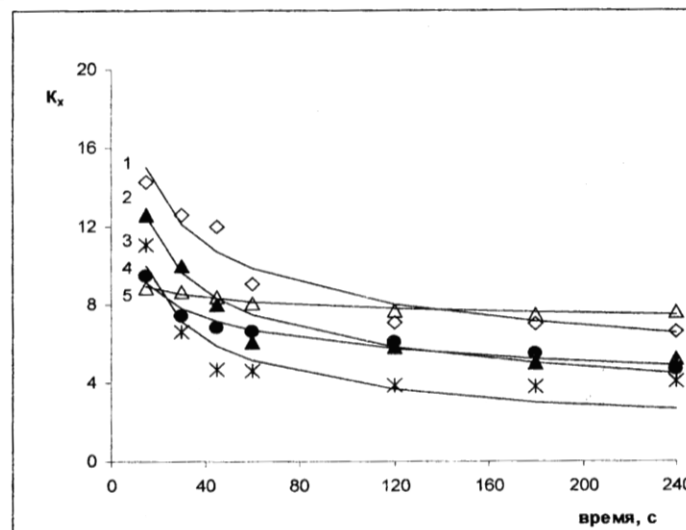


1 - $V/C = 0,25$; 2- $V/C = 0,35$; 3- $V/C = 0,45$; 4- $V/C = 0,55$; 5- $V/C = 0,65$.

Рис. 2. Зависимость коэффициентов вариации (K_x %) по пределу прочности при сжатии цементного камня, изготовляемого в лотковом смесителе от времени перемешивания смеси (с)

Эмпирические коэффициенты кривых скорости роста насыщения $Y=ax/(b+x)$ и коэффициенты корреляции для систем

| Система | a | b | R |
|---------|-------|-------|-------|
| 1 | 11,03 | -6,64 | 0,982 |
| 2 | 8,15 | -7,95 | 0,955 |
| 3 | 6,14 | -9,13 | 0,956 |
| 4 | 3,92 | -9,65 | 0,992 |
| 5 | 3,94 | -6,55 | 0,989 |



1 - В/П = 0,083; 2-В/П = 0,117; 3-В/П = 0,150; 4-В/П = 0,183; 5-В/Ц = 0,217.

Рис. 3. Зависимость коэффициентов вариации (K_x , %) по абсолютной влажности водопесчаной смеси от времени перемешивания смеси (с)

Эмпирические коэффициенты степенных кривых $Y=kx^m$ и коэффициенты корреляции для систем

| Система | k | m | R |
|---------|-------|-------|-------|
| 1 | 33,73 | -0,30 | 0,969 |
| 2 | 34,11 | -0,37 | 0,973 |
| 3 | 36,67 | -0,48 | 0,925 |
| 4 | 16,78 | -0,23 | 0,976 |
| 5 | 10,74 | -0,07 | 0,979 |

Последующее добавление воды ($V/C=0,35$) снижает агрегативную связность цементного теста, доводя систему до технологически удобного состояния. В системе с $V/C=0,45$ ($V/C=1,65K_{нр}$) силы межчастичного притяжения теряют свое значение и система переходит в несвязное состояние по существу суспензиям, что значительно облегчает процесс перемешивания. При дальнейшем добавлении воды ($V/C=0,55; 0,65$) перемешивание смеси до однородного состояния происходит очень быстро, и без значительных энергозатрат. Однако следует отметить, что после прекращения механических воздействий на смесь в ней срабатывает механизм саморегуляции, заключающийся в стремлении дисперсии вернуться в агрегатно-устойчивое положение ($V/C \leq 1,65K_{нр}$). Саморегуляция системы происходит за счет седиментации и водоотделения.

Таким образом, наименее энергоемкими и сложными, по качеству имеющими место при перемешивании, процессов являются двухфазные дисперсные системы, не меняющие в процессе перемешивания своего фазового состояния. Более сложными и энергоемкими являются системы, которые при смешивании образуют различные двух - и трехфазные дисперсные системы, и, в дальнейшем по достижению однородного состояния – двухфазную систему «вода - дисперсная фаза – воздух». И, наконец, самыми сложными и энергоемкими являются системы, изначально испытывающие недостаток дисперсионной среды, которые при смешивании образуют различные двух - и трехфазные дисперсные системы, и по окончанию процесса гомогенизации - трехфазную систему «вода - дисперсная фаза - воздух».

Список литературы

1. Хренников А.А. Основы системного подхода к созданию смесительных машин повышенной интенсивности и эффективности.- Строительные и дорожные машины 2000.-№8, с. 18-20.
2. Королев К.М. Механизация приготовления и укладки бетонной смеси.- М.: Стройиздат, 1986.-136 с.
3. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов.- М.: Машиностроение, 1973.-216 с.
4. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ.-Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1990.- 215 с.
5. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона.- М.: Стройиздат, 1981.- 464 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Объем статьи не должен превышать **8 страниц формата А4**, включая рисунки, подрисовочные подписи, таблицы и список литературы. Страницы должны быть полными.

Общие требования

Для публикации материалов в журнале авторам необходимо представить: экземпляр рукописи, содержащий страницы с аннотацией (на русском и английском языках), основной текст статьи, пронумерованные иллюстрации и таблицы, подписи к рисункам на отдельных страницах; **электронную версию на 3,5" дискете**; сведения об авторах с указанием адреса для переписки (почтового и, если есть, E-mail), телефон одного из соавторов (рабочий или домашний).

ОФОРМЛЕНИЕ РУКОПИСИ

Текст статьи должен быть набран шрифтом Times New Roman, 12 кегль, 1 межстрочный интервал и распечатан на листах формата с полями 20 мм со всех сторон. В начале статьи необходимо включить индекс статьи по Универсальной десятичной классификации (УДК). **Под названием дается краткая аннотация статьи не более 6 строк (на русском и английском языках)**, Times New Roman, 10 кегль, 1 межстрочный интервал.

Оформление формул. Формулы, как и основной текст, следует набирать прямым шрифтом. При использовании сложных уравнений используется редактор формул "Equation".

Оформление иллюстраций. Таблицы и иллюстрации прилагаются на отдельных листах. Изображения должны быть хорошего качества. Подписи к рисункам располагаются на отдельной странице. В тексте материала следует отметить на полях предпочтительные места для размещения рисунков и таблиц. **Подписи к рисункам и таблицам выполняются 10 кеглей, до и после – пробел в 1 интервал.**

Оформление списка литературы. Все литературные ссылки в материале должны быть указаны в квадратных скобках - [1]. В конце материала ссылка должна быть расшифрована в следующем виде в соответствии с ГОСТом 7.1-84, 7.1-2000.

ПРАВИЛА ПО ПОДГОТОВКЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИИ МАТЕРИАЛОВ

Электронная версия представляется в редакцию вместе с бумажной версией, они должны быть идентичны. В состав электронной версии должны входить: файл, содержащий текст статьи, и файлы, содержащие иллюстрации и файл с подписями к рисункам. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то нужно дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

Файлы должны быть предоставлены на 3,5" диске.

Графический материал

В электронном виде принимаются к обработке только черно-белые иллюстрации. Желательно использовать формат TIFF, но можно использовать JPEG и GIF. **Исключается** использование альбомных ориентаций страниц в тексте статьи для размещения на них таблиц или графического материала.

Графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и каким по порядку рисунком статьи они являются. Каждый файл должен содержать один рисунок.

Пример:

УДК 691. 175

Ю.М. Борисов, С. А. Гошев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАУЧУКОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО КАУТОНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аннотация

Текст статьи

Список литературы

1. Кашмаров Ю. А. Новые методы расчёта огнестойкости и огнезащиты современных зданий и сооружений // Пожарная безопасность. - 2002. - № 2. - С. 91 – 98.
2. Пиняева О.А. Хемостимулирующее воздействие производных хрома на термоокисление арсенида галлия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / О.А. Пиняева. – Воронеж, 2001. – 27 с.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир. - 1978. - 526 с.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

Материалы представляются по адресу:
– ВГАСУ, кафедра химии, к. 6420, к. 6413.,
тел.: 36-93-50, вн. тел. 200.

Ответственный секретарь Байдичева О.В.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. | 3 |
| Перекальский О.Е. ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ КАУЧУКОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО ОЛИГОМЕРА ПОДВЕРЖЕННОГО ГАММА И НЕЙТРОННОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ..... | 3 |
| Леденев А.А., Усачев С.М., Перцев В.Т. ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-ЗЕРНИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ СДВИГЕ..... | 7 |
| 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 12 |
| Шелковникова Т.И., Баранов Е.В., Артамонова О.В., Петухова Н.А., Моисеенко Ю.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАСОВОГО ПЕСКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ..... | 13 |
| Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М., Бакалова Е.А. ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ СУШКИ СЫРЦА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ПРИ КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННОМ СПОСОБЕ..... | 15 |
| Фиговский О.Л., Барсукова Л.Г., Перцев В.Т., Усачев С.М., Скрипченков А.В., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ..... | 22 |
| Глазков С.С. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 30 |
| Глазков С.С. СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ..... | 38 |
| Хрячков А.И. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕНТА АРМИРОВАНИЯ НА ОСНОВНЫЕ РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗГИБАЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АРМОКАУТОНА..... | 44 |
| 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ..... | 46 |
| Подолina Е.А. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА И АЛКИЛФЕНОЛОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ..... | 46 |
| Фан Винь Тхинь, Подолina Е.А., Рудаков О.Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АДДИТИВОВ И МОНОМЕРОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ..... | 67 |
| Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолina Е.А. НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ВЕЖХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 74 |
| Слепцова О.В., Рябинина Е.И. ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ..... | 81 |
| Ковалева О.В., Азарных Л.Н., Славинская Г.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНИОНИТА ЭДЭ-10П..... | 87 |
| Ковалева О.В., Славинская Г.В. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНИОНИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ..... | 91 |
| Кривнева Г.Г., Рудакова Л.В., Ковальчук А.С., Рудаков О.Б. ПЛОТНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГЕКСАН – ЭФИР..... | 97 |
| 4. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ..... | 103 |
| Ковалева О.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОНОАКТИВНЫХ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ..... | 103 |
| Ковалева О.В., Славинская Г.В. КИНЕТИКА СОРБЦИИ НЕКАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ..... | 106 |
| Кожевникова К.О., Азарных Л.А., Славинская Г.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВОДЫ СОРБЦИЕЙ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| 10П..... | |
| Зайцев А.М., Грошев М.Д., Рудаков О.Б. ПОЖАРЫ В РОССИИ: ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗДОРОВЬЕ ЛЮДЕЙ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ..... | 113 |
| Зайцев А.М., Муштенко В.С. НОМОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ И ВЫХОДА ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ ПОЖАРА..... | 121 |
| Власов В.Б. ВОРОНЕЖСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ – СПЕЦИФИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ ЭКОСИСТЕМЫ ГОРОДА..... | 128 |
| Пискунов С.А. СТОЙКОСТЬ КАУЧУКОВОГО ПОЛИМЕРРАСТВОРА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ..... | 139 |
| Славинская Г.В. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ АНИОНОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ ОБЕССОЛИВАЮЩИМ АНИОНИТОМ В ЦИКЛЕ ПОЛНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ..... | 142 |
| Черкасов С.В., Рудаков О.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МНОГОСТАДИЙНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ МЕЛКЗЕРНИСТОЙ БЕТОННОЙ СМЕСИ..... | 151 |
| 5. ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ..... | 156 |
| Правила для авторов..... | 157 |