

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

*ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ*

Серия:

**Физико-химические проблемы
и высокие технологии
строительного материаловедения**

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
- ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Выпуск № 1(8), 2014 г

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Редакционный совет Научного вестника:

Д-р хим. наук, проф. Рудаков О.Б.

Д-р техн. наук Суровцев И.С.

Канд. физ.-мат. наук Проскурин Д.К.

Редакционная коллегия серии:

Главный редактор - д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков

Зам. главного редактора - д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская

Зам. главного редактора - д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев,

Ответственный секретарь - канд. хим. наук Е.Г. Давыдова.

Члены редколлегии:

Д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. А.Н. Бобрышев (г. Пенза, ПГУАС); к.т.н., проф. В.В. Власов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. Гаркави М.С. (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ю.Г. Иващенко (г. Саратов, СГТУ им. Ю.А. Гагарина); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ГПС МЧС России); д-р техн. наук, проф. В.И. Калашников (г. Пенза, ПГУАС); д-р техн. наук, проф. А.Д. Корнеев (г. Липецк, ЛГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, РГСУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. В.Ф. Строганов (г. Казань, КГАСУ); д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГТУ); д-р техн. наук, проф. Е.М. Чернышов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ).

В серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников университета и других организаций по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества материалов, применяющихся в строительстве; по экологии и химической безопасности строительных и других технологий и др.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419

тел.: (473) 2369350, (473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666.907.033

С.М. Усачев, В.Т. Перцев, Р.И. Мебония, Н.В. Мачулка

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Представлен научный подход по созданию высококачественных бетонов, основанный на помасштабном конструировании структуры от нано- до макромасштабного уровня с учетом влияния внутренних и внешних сил.

Ключевые слова: высококачественный бетон, «конструирование» структуры, масштабные уровни структуры цементного бетона

S.M. Usachev, V.T. Perzev, R.I. Mebonia, N.V. Machulka

THE MAIN SCIENTIFIC APPROACHES TO OBTAINING OF HIGH-QUALITY CONCRETE BASED ON MINERAL BINDERS MATERIALS

Submitted to the scientific approach to creating high-quality concrete, based on scale-design structures from nano- to the macro-scale level, taking into account the influence of internal and external forces.

Keywords: the high-quality concrete, «to design» of structure, scale level of structure of cement concrete

Введение. Современный уровень развития строительной индустрии предъявляет высокие требования к строительным материалам и технологиям их производства. Строительные изделия и конструкции из такого композиционного материала как бетон работают в жестких условиях эксплуатации, и к ним предъявляются повышенные требования по прочности, морозостойкости, истираемости, водопоглощению и другим свойствам, которые определяют долговечность и надежность конструкций в целом. Так, в современном бетоне, говоря о высококачественных бетонах, можно выделить следующие критерии функционирования [1 - 3]:

- высокие прочностные характеристики (предел прочности при сжатии – не менее 100 МПа, предел прочности при изгибе – не менее 10 МПа);
- сокращение времени набора прочности (предел прочности при сжатии в 1 сутки твердения – более 30 МПа);
- высокая морозостойкость (марка по морозостойкости F400 и выше);
- высокое сопротивление истираемости (менее 0,4 г/см²);
- повышенная стойкость к атмосферным воздействиям (водо- и воздухопроницаемость марки W12, водопоглощение менее 2,5 % по массе);
- стойкость в условиях воздействия низких и высоких температур (от минус 100 °С до плюс 1500 °С);
- стойкость в химически агрессивных средах;
- поглощение радиоактивного излучения;
- бактерицидность и фунгицидность и другие.

Безусловно, весь перечень указанных свойств высококачественных бетонов нельзя реализовать на каком-то одном виде бетона, поэтому для создания бетонов с данными

свойствами предлагается реализация исследований на бетонах широкого класса с различными видами минеральных вяжущих веществ. Это цементный тяжелый и мелкозернистый бетоны, бетоны на основе жидкого стекла, бетоны на гипсовых вяжущих.

Обеспечение комплекса представленных свойств, требует новых научных подходов и разработок, направленных на совершенствование технологии получения высококачественных бетонов на различных типах вяжущих, создания бетонов с принципиально новой организацией структуры на всех масштабных уровнях структуры (нано-, микро-, мезо- и макро) за счет оптимизации баланса внутренних и внешних сил. Исходя из этого, сформулированы цель и задачи работы.

Цель: получение количественных данных для описания, оптимизации и управления процессами формирования структуры высококачественных бетонов на различных типах вяжущих, обеспечения получения их требуемых свойств, сокращения материальных и энергетических затрат на их производство.

Задачи:

1. Разработать методологические подходы получения высококачественных бетонов путем направленной организации их структуры на всех масштабных уровнях от нано- до макро;

2. Определить баланс внутренних и внешних сил, необходимый для формирования оптимальных структур бетонов на каждом виде вяжущего;

3. Установить взаимосвязь структурных факторов, действующих на различных масштабных уровнях, со свойствами бетонов;

4. Оптимизировать составы бетонов с позиции улучшения показателей их свойств, необходимых для бетонов на цементном, гипсовом вяжущем и вяжущего на основе жидкого стекла. Получить бетоны широкого назначения на данных видах вяжущих с улучшенными физико-механическими свойствами;

5. Разработать рекомендации по совершенствованию технологии высококачественных бетонов на различных типах связующих для повышения качества изделий, снижения материальных и энергетических затрат.

Задачи, поставленные в работе, решаются с помощью реализации современного системного подхода, общие принципы которого успешно применяются в строительном материаловедении. На основе данного принципа предложено осуществлять «конструирование» бетона по принципу «снизу-вверх» от нано- к макроуровню с учетом физико-химических явлений, энергетических потоков, силовых взаимодействий и взаимовлияния внутренних и внешних сил на каждом масштабном уровне.

Исходя из принципа «конструирования», процессы структурообразования бетонов рассматриваются нами как совокупность сложных физико-химических взаимодействий, протекающих на различных масштабных уровнях, и приводящих к формированию необходимой структуры бетона с набором требуемых свойств. Важное место при рассмотрении процессов структурообразования занимают процессы самоорганизации, протекающие под действием внутренних сил. Базой исследований в направлении изучения внутренних сил служат современные представления о роли межфазных явлений в процессах формирования структуры дисперсных материалов, о влиянии модифицирующих добавок различной природы на процессы структурообразования и физико-механические свойства бетона, о роли межчастичных, в том числе капиллярно-пленочных взаимодействий, а также данные о создании плотных упаковок из частиц твердой фазы.

Теоретической основой исследований служат положения современного строительного материаловедения и технологии бетонов, соответствующие разделы физической, коллоидной и органической химии, статистической физики, механики зернистых сред, фрактальной геометрии и других развивающие представления о влиянии внутренних сил на границах раздела фаз. Развивается теория адгезии, расширяются представления о природе межфазных

взаимодействий, механизмах самоорганизации между наноразмерными структурными элементами, микронаполнителем и вяжущим веществом. Уровень межфазных взаимодействий зависит от многих технологических факторов, таких как природа, дисперсность и свойства поверхности фаз, составляющих бетон, соотношение твердой и жидкой фаз, интенсивность внешних воздействий и, соответственно, складывающегося баланса внутренних и внешних сил. Когда мы говорим о направленной организации структуры бетона - необходимо использовать различные виды внешних воздействий: вибрационных, прессующих, электромагнитных, ультразвуковых и других. На основе изучения влияния внешних воздействий стало возможным оценить работу внешних сил, закономерности движения компонентов, составляющих бетонные смеси, и сопровождающие их энергетические потоки. Все это дает возможность считать баланс внутренних и внешних сил основой для оптимизации и управления структурой и свойствами широкого класса бетонов на основе минеральных вяжущих веществ [4, 5].

Данные научные подходы были реализованы на бетонах широкого класса, используя как общие представления к направленному управлению структурой, так и индивидуальные особенности, присущие каждому виду бетона.

В данной статье рассмотрим результаты исследований на примере цементных бетонов. Научно-практической основой данных исследований служат результаты, изложенные в трудах [6-10] и других, в которых установлено, что формирующиеся под действием внутренних сил системы на основе портландцемента отличаются проявлением стохастических эффектов и неупорядоченной структурой. Так, микрогетерогенные частицы цемента, молотого кварцевого песка, коллоидные частицы микрокремнезема и другие частицы под действием молекулярных, ионно-электростатических сил, сил поверхностного натяжения и капиллярно-пленочного взаимодействия формируют пространственные фрактально-кластерные структуры на различных масштабных уровнях структуры цементного бетона, приведенные на рис. 1.

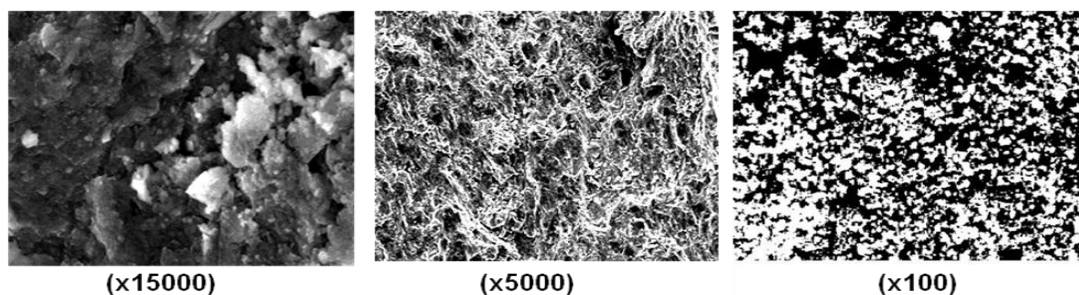


Рис. 1. Структура свободноуложенной системы «цемент-вода» на различных масштабных уровнях

Применение добавок наномодификаторов дает возможность более эффективно и целенаправленно управлять структурой цементного камня и бетона на **наноуровне**, регулировать их качественные характеристики. Наиболее перспективными наномодификаторами применительно к цементным бетонам являются углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие высокой прочностью, жесткостью, ударной вязкостью, химической стойкостью и другими свойствами [9].

Введение нанотрубок в цементные системы для управления процессами структурообразования на **наноуровне** связано с проявлением их роли как зародышей – центров кристаллизации, эффективной подложки и центров появления новообразований, наноармирующего элемента матрицы. Установлено, что введение в цементную матрицу немодифицированных УНТ в широком диапазоне дозировок (от 1 до 8 %) из-за агрегирования снижает прочность цементного камня. Деагрегация УНТ была осуществлена

посредством модификации поверхности путем ее окисления. В цементном камне с добавкой модифицированных УНТ наблюдается увеличение числа контактов срастания, направленной кристаллизации и обрастания УНТ частицами новообразований. Данные предположения также подтверждаются результатами испытания прочности, плотности и проницаемости цементного камня.

На **микроуровне** структуры цементной системы исследования проводились на модельных дисперсно-зернистых системах, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Свойства свободноуложенных модельных дисперсно-зернистых систем, слагающих структуру микроуровня цементного камня

Тип системы	Удельная поверхность твердой фазы, м ² /кг	Характеристики структур	Водотвердое отношение (В/Т)					
			0	0,01	0,05	0,1	0,15	0,25
«Молотый песок-вода»	50	плотность, кг/м ³	1470	1291	837	800	894	1624
		показатель фрактальности D	1,86	1,80	1,42	1,56	1,67	1,89
«Цемент-вода»	300	плотность, кг/м ³	1190	975	820	850	895	1110
		показатель фрактальности D	1,66	1,64	1,38	1,41	1,52	1,54
«Микрокремнезем-вода»	12000	плотность, кг/м ³	490	490	480	490	510	540
		показатель фрактальности D	1,51	1,47	1,47	1,31	1,30	1,31
«Молотый песок-цемент-микрокремнезем-вода»	600	плотность, кг/м ³	890	850	777	673	621	830
		показатель фрактальности D	1,67	1,60	1,41	1,21	1,14	1,42

Установлено, что совокупность явлений, протекающих на микроуровне зависит от дисперсности твердой фазы, В/Т-отношения, и оказывает существенное влияние на процессы формирования структуры цементного камня. Так, независимо от природы происхождения в неувлажненных тонкодисперсных системах (при В/Т=0) с увеличением дисперсности частиц твердой фазы снижается плотность самоорганизующихся структур свободноуложенных систем. Например, с ростом дисперсности частиц от 50 м²/кг (молотый кварцевый песок) до 12000 м²/кг (микрокремнезем) насыпная плотность систем уменьшается в 3 раза. Количественные характеристики фрактально-кластерных структур определяются показателем фрактальной размерности – D, величиной которая меньше соответствующей топологической размерности – d. Фрактальная размерность коррелируется с плотностью, геометрическим построением и другими свойствами агрегированных структур. С уменьшением плотности систем снижается и их показатель фрактальности – D, например, от D=1,86 для неувлажненного молотого песка до D=1,51 для микрокремнезема. Причем как показано на рис. 2, фрактальный вид имеют как отдельные частицы, так и формирующиеся из них кластеры (агрегаты) и агрегированная структура в целом.

Важным элементом регулирования структуры цементных систем на микроуровне играют добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ), роль которых изучена в работах Бабкова В.В., Батракова В.Г., Калашникова В.Г., Каприелова С.С., Комохова П.Г., Несветаева Г.В., Ратинова В.Б., Соломатова В.И., Шаповалова Н.А. и других. Молекулы ПАВ, первично адсорбируясь на границе раздела твердой и жидкой фаз, существенно снижают величину свободной поверхностной энергии, что обеспечивает уменьшение толщины водных пленок как внутри агрегатов, так и в межагрегатном пространстве.

Фрактально-кластерная структура при введении, например, суперпластификатора С-3 перестраивается, самоуплотняясь и образуя систему с более высокой плотностью и фрактальной размерностью (рис. 3).



Рис. 2. Структура обводненной частицы цемента (x3000) и системы «цемент-вода» (x1000) при В/Ц=0,2

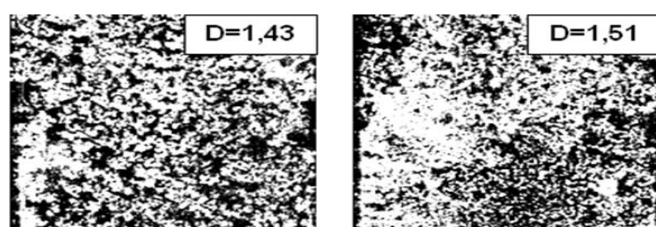


Рис. 3. Изменение структуры системы «молотый песок-цемент-микрокремнезем» при введении С-3 (x1000)

Углубленное изучение роли добавок позволило дополнить представления о механизме их действия на микроуровне структуры цементного бетона, расширить представления о их взаимодействии с различными микронаполнителями, разработать составы и эффективные способы приготовления комплексных органо-минеральных добавок (ОМД), позволяющих эффективно и направленно управлять структурой цементных бетонов. При этом применение разработанных ОМД позволило снизить водопотребность смесей на 25 - 47 %, уменьшить раствороотделение на 30 - 60 %, повысить марку по удобоукладываемости бетонных смесей, увеличить прочность бетона на сжатие более чем в 2 раза.

На **мезоуровне** наши исследования сосредоточены на получении плотных упаковок из частиц заполнителя бетона, изготовленного на основе модифицированного цементного камня. Для этого была разработана и реализована методика создания плотных упаковок дисперсно-зернистых систем применительно к мелкому заполнителю бетона, в основу которой заложен геометрический метод «конструирования» плотных упаковок дисперсно-зернистых частиц. Сущность «конструирования» заключается в последовательном (поэтапном) заполнении частицами межзернового пространства при котором на каждом последующем этапе осуществлялось заполнение оставшегося межзернового пространства частицами меньшего размера.

Для получения сравнительных данных исследовались упаковки песков природной гранулометрии и гранулометрии, подобранной на основе геометрического распределения. Выполненные исследования показали, что природные кварцевые пески различных месторождений имеют кривые распределения, близкие к нормальным, не обеспечивая при этом необходимую плотность упаковки. Реализация геометрического метода дает возможность получения бимодальных распределений гранулометрии скорректированного состава песка из различных природных песков, обеспечивая при этом повышение плотности

упаковок свободноуложенных систем в среднем в 1,3 - 1,5 раза.

На **макроуровне** на основе полученных данных, определяющих влияние внутренних сил на формирование нано-, микро- и мезоструктур цементного бетона, определены оптимальные величины внешних воздействий, необходимых для формирования структуры бетонной смеси на масштабном уровне готового изделия. Установлено, что внешние прессующие и вибрационные воздействия оказывают существенное влияние на структурные перестройки бетонной смеси на макроуровне. Как показывают оптические исследования, приведенные на рис. 4, структура вибропрессованного бетона отличается большей плотностью по сравнению с виброуплотненной и свободноуложенной.



Рис. 4. Изменение структуры мелкозернистого бетона при применении различных видов внешних воздействий

Однако, даже в вибропрессованной системе отмечается существенная неоднородность структуры из-за ее неоднородного уплотнения. Это свидетельствует о том, что для сложившегося баланса внутренних сил в мелкозернистом бетоне должен быть подобран и оптимальный баланс внешних сил, приводящих к перестройке системы и получению более плотной и однородной структуры с показателем фрактальной размерности близким к 2.

Для прогнозирования основных физико-механических свойств затвердевшего бетона предложено использовать метод фрактального анализа, который дает возможность установить корреляционную зависимость между средней плотностью, прочностью и показателем фрактальной размерности D. На рис. 5 показано, что увеличение значения D вызывает повышение плотности и прочности затвердевшего бетона, что связано с формированием качественной структуры последнего. Можно предположить, что мелкозернистый бетон с оптимальными свойствами будет получен при фрактальной размерности структуры D на макроуровне более 1,6 - 1,7.

Выполненные исследования на цементных бетонах, оптимизированные составы на всех масштабных уровнях структуры позволили получить бетоны с улучшенными физико-механическими свойствами: классом по прочности В90, маркой по морозостойкости F400, с водопоглощением не более 4,2 % и истираемостью менее 0,4 г/см², водонепроницаемостью – W12.

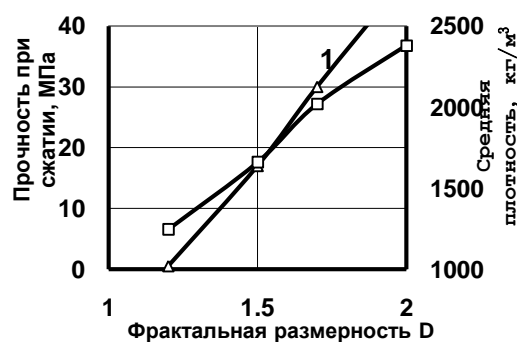


Рис. 5. Корреляционная зависимость прочности 1 и средней плотности 2 мелкозернистого бетона от показателя фрактальной размерности D

Список литературы

1. Трамбовецкий В.П. Новый бетон – новые термины // Бетон и железобетон. - 2000. - № 3. - С. 28-29.
2. Баженов Ю.М. Новые эффективные бетоны и технологии // Промышленное и гражданское строительство. - 2001. - № 9. - С. 15-16.
3. Что такое сверхкачественный бетон?: из зарубежного опыта ВТР Magazine-Materials // Строительные материалы. - 1996. - № 3. - С. 17.
4. Усачев С.М. Совершенствование технологии вибропрессованных бетонов путем оптимизации баланса внутренних и внешних сил. Дисс... канд. техн. наук. Воронеж, 2006. - 208 с.
5. Усачев С.М., Перцев В.Т. Реализация нанотехнологического подхода для вибропрессованных бетонов // Строительные материалы, 2007. - № 1. - С. 45-47.
6. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона: учеб. - М.: Стойиздат, 1981. - 425 с.
7. Баженов Ю.М. Высококачественный тонкозернистый бетон // Строительные материалы. - 2000. - № 2. - С. 24-25.
8. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны: учеб. - М.: Стройиздат, 1990. - 400 с.
9. Комохов П.Г. Нанотехнология, структура и свойства бетона // Сб. трудов междунар. конф. «Бетон и железобетон в третьем тысячелетии». - Ростов-на-Дону, 2004. - С. 263-269.
10. Перцев В.Т., Битюцкая Л.А. и др. Особенности морфологии наномодифицированного бетона // Нанотехнологии - производству. - Фрязино-М., 2005. - С. 100-101.

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: sergey.usa4ev@mail.ru.

Перцев Виктор Тихонович – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: peres_v@mail.ru.

Мебония Розна Ираклиевна – студентка 4 курса специальности «Стандартизация и сертификация» строительного факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Мачулка Наталья Вадимовна – студентка 4 курса специальности «Стандартизация и сертификация» строительного факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

УДК 691.263.5:666.961

Т.Ф. Ткаченко, В.Т. Перцев

МАТЕРИАЛО-И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОБЛЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ НЕАВТОКЛАВНЫХ ПЕНОБЕТОНОВ

Показаны пути обеспечения экономии материальных и энергетических затрат на производство неавтоклавного пенобетона при условии получения материала с заданной средней плотностью и прочностью.

Ключевые слова: неавтоклавный пенобетон, материал- и энергосбережение, оптимизация, добавка, дисперсность

T.F. Tkachenko, V.T. Pertcev

PROBLEMS OF MATERIALS AND ENERGY ECONOMY OF NOAUTOCLAVE FOAMCONCRETES TECHNOLOGY

Showed ways of economy materials and energy expenditures on the them production with obtaining materials of set middle density and firmer, energy expenditures on the production non-autoclave foam concrete on condition producing a material with a predetermined average density and strength.

Keywords: noautoclave foamconcretes, technology, economy materials and energy expenditures, optimization, addition, dispersity

Введение. В настоящее время в отрасли строительных материалов изыскиваются пути перехода к более эффективным материалам и технологиям, обеспечивающим экономию материальных и энергетических затрат. Одно из направлений в достижении снижения экономических затрат – применение конструкционно-теплоизоляционных неавтоклавных цементных пенобетонов. Это позволяет снизить массу стеновых конструкций за счет снижения плотности по сравнению с другими стеновыми материалами примерно на 25 – 55 % [1]. Возросший интерес к пенобетону как универсальному материалу обоснован экономической и экологической позициями, возможностью использования доступных сырьевых материалов и несложности их технологий.

Конструкционные и теплоизоляционные неавтоклавные цементные пенобетоны обладают уникальным сочетанием физико-технических свойств, совмещая в себе ценный комплекс эксплуатационных характеристик: экономичность, пожаробезопасность, нетоксичность, невысокую среднюю плотность, долговечность и пр., что определяет их широкое использование, особенно в сельском, малоэтажном, коттеджном монолитном строительстве.

Целью данных исследований являлось совершенствование технологии теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных пенобетонов неавтоклавного твердения и получения материала со стабильными свойствами на основе количественного описания процессов формирования ранней структуры при перемешивании. Особое внимание уделялось проблемам воздухововлечения, образования воздушной пористости в пенобетонных смесях, и главное, ее устойчивости в процессе перемешивания.

Оптимизация дозировки добавки. Как известно, процессы формирования структуры неавтоклавных пенобетонов протекают с участием молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Один из механизмов влияния этих добавок заключается в концентрации молекул ПАВ на межфазной границе таким образом, что сорбируясь на гидрофильной поверхности, они снижают поверхностное натяжение раствора и тем сильнее, чем больше их концентрация. Повышение концентрации ПАВ до момента, называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), приводит к мицеллообразованию в растворе. Для оценки воздухововлекающей способности ПАВ используются самые разнообразные как физико-химические, так и практические критерии: изменение поверхностного натяжения, косинус краевого угла, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), величина и работа адсорбции.

Вовлечение воздуха происходит на стадии перемешивания смеси, причем добавки лишь стабилизируют воздушные пузырьки, образовавшиеся в смеси при ее перемешивании. Введение воздухововлекающих добавок (ВД) повышает содержание пузырьков воздуха по сравнению со смесью без добавок, способствует уменьшению их размеров и стабилизации. В первую очередь, эффективность действия добавки и ее дозировки определяется пенообразованием в цементных системах и устойчивостью поризованных смесей во времени [2, 3].

В работе исследованы порядка двадцати наиболее распространенных анионных ПАВ (ТЭАС, «Пионер», «Стройбат» и др.) и неионогенных ПАВ (ОП-10, ОП-11 и др.). Использование разноплановых по диссоциации добавок позволило полнее раскрыть механизм воздухововлечения.

Результатами исследования свойств и особенностей действия изученных воздухововлекающих ПАВ различных видов установлено, что наилучшими показателями, определяющими их эффективность, отличается синтетическая анионоактивная добавка «Пионер 118М3», представляющие модифицированные алкилсульфаты на основе высших первичных спиртов, описываемые общей формулой $C_nH_{2n+1}OSO_3Me$, где $n = 10...14$, содержащее в своем составе стабилизирующие компоненты.

В настоящее время на практике распространенным методом определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), служащей основой для назначения оптимальной дозировки воздухововлекающей добавки, является метод нахождения точки начала выполаживания на кривой изотермы поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Предложено для определения критической концентрации мицеллообразования совместное рассмотрение зависимостей $\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$, где σ - поверхностное натяжение; Γ - величина адсорбции; C - концентрация ПАВ. В результате применения данного метода повышается точность определения ККМ, а соответственно и оптимума дозировки воздухововлекающей добавки (таблица).

Таблица

Величина критической концентрации мицеллообразования водных растворов ПАВ различных видов, определяемая разными методами

Определение по зависимостям:	Торговая марка добавки		
	ОП-10	ТЭАС	Пионер 118М3
$\sigma = f(C)$	0,28	0,25	0,165
$\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$	0,15	0,16	0,15

Оптимизация дозировки воздухововлекающей добавки «Пионер 118МЗ» путем совместного рассмотрения зависимостей $\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$ ее водных растворов и модельной системы «водный раствор ПАВ + водно-песчано-цементная вытяжка» показала, что при ККМ 0,15 %-ного водного раствора добавки обеспечивается максимальное снижение σ - на 44 %, и достигается максимальный показатель адсорбции $86,1 \cdot 10^6$ моль/м²,

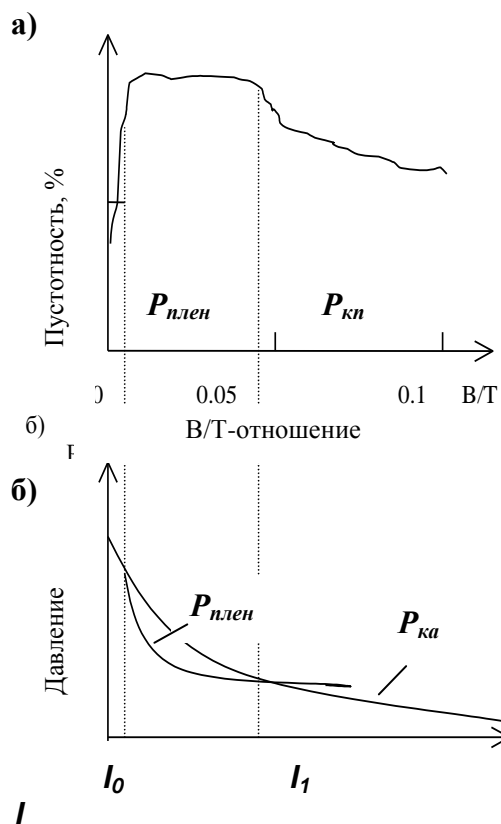


Рис. 1. Влияние капиллярно-пленочных взаимодействий на свойства системы «вода + кварцевый песок»: а – зависимость пустотности системы от степени ее обводнения; б – схема взаимодействия капиллярных и пленочных сил

высокая пенообразующая способность (106 мм) и стойкость пены (0,92) при ее кратности равной 4. С учетом влияния свойств частиц цемента, ККМ системы увеличивается примерно на 50 %, то есть оптимальная дозировка добавки «Пионер118МЗ» в пенобетонную смесь составляет 0,23 % от массы цемента. Предельным значением температуры при перемешивании пенобетонной смеси является + 35 °С, выше которого все практические показатели пены ухудшаются.

Оптимизация дисперсности кварцевого песка. Частицы заполнителя – кварцевого песка – на процесс адсорбции практически не оказывают влияния. Однако для формирования воздушных пузырьков важную роль играет их дисперсность.

Процесс формирования воздушных пузырьков в пенобетонной смеси в основном зависит от соотношения сил образования пузырька и внутренних сил системы, определяемых В/Т-отношением, дисперсностью и природой твердой фазы. С увеличением В/Т-отношения расстояние между частицами увеличивается и система «перемещается» в область преимущественного действия капиллярных сил.

Так, например (рис. 1), в системе «вода + кварцевый песок» при В/Т-отношениях, лежащих в диапазоне $l_0 - l_1$, преобладает пленочное расклинивание, приводящее к увеличению пустотности системы. При превышении В/Т-отношений, соответствующих точке l_1 , преобладают капиллярные силы

стяжения, способствующие уплотнению системы. К аналогичному эффекту смещения в область капиллярных сил приводит изменение дисперсности кварцевого песка (рис. 2). Именно в момент начала преобладания капиллярных сил и при достижении условия их равенства силам образования воздушного пузырька происходит формирование замкнутой воздушной пористости.

Таким образом, полученные результаты доказали, что повышение дисперсности заполнителя приводит к необходимости увеличения В/Т-отношения для обеспечения условий формирования воздушных пузырьков. С другой стороны, увеличение размеров частиц песка ограничено условиями возникновения их относительного движения в потоке пенобетонной смеси при перемешивании.

Эти ограничения хорошо коррелируются с размерами частиц, определяемыми по формуле А. Фортье [4]. Оптимизация дисперсности кварцевого песка по вышеприведенному факту показала, что в пенобетонных смесях эффективным является использование песков фракций 0,63-2,5мм.

В решении проблемы энергосбережения важную роль играют конструктивные и технические характеристики используемого оборудования для приготовления пенобетонной смеси. Главная практическая задача технологии неавтоклавных пенобетонов состоит в получении стабильных по величине и устойчивых во времени замкнутых воздушных пор, гарантирующих заданную среднюю плотностью материала, а также приемлемые сроки набора «распалубочной» и «отпускной» прочности.

Для осуществления процесса массопереноса в системах «обводненная дисперсная среда-воздух» рекомендуется использовать высокоскоростной смеситель турбулентного типа, в котором реализуется достаточно сложная структура потоков перемещения исходных компонентов, изменяющаяся при перемешивании в масштабе смесителя за счет перераспределения компонентов фаз по траекториям и времени пребывания в смесителе. При перемешивании в высокоскоростных смесителях турбулентного типа реализуются два механизма переноса вещества через межфазную поверхность - молекулярной и вихревой (турбулентной) диффузиями. В процессе турбулентной диффузии перенос вещества определяется турбулентностью потока, его гидродинамическим состоянием. Следует отметить, что из-за конструктивных особенностей пенобетоносмесителя помимо межфазной турбулентности в жидкой фазе может возникать и турбулентность, вызванная неравномерностью скоростей потоков, перекрестными потоками, способствующими образованию поверхностных вихрей.

Энергетические соотношения оценивались экспериментально путем измерения мощности, затрачиваемой на перемешивание пенобетонной смеси. Экспериментальные исследования проводились в пенобетонных смесях со средней плотностью, лежащей в диапазоне 450-650 кг/м³. Режимы перемешивания варьировались, а скорость вращения рабочего органа смесителя измерялась при постоянном времени перемешивания.

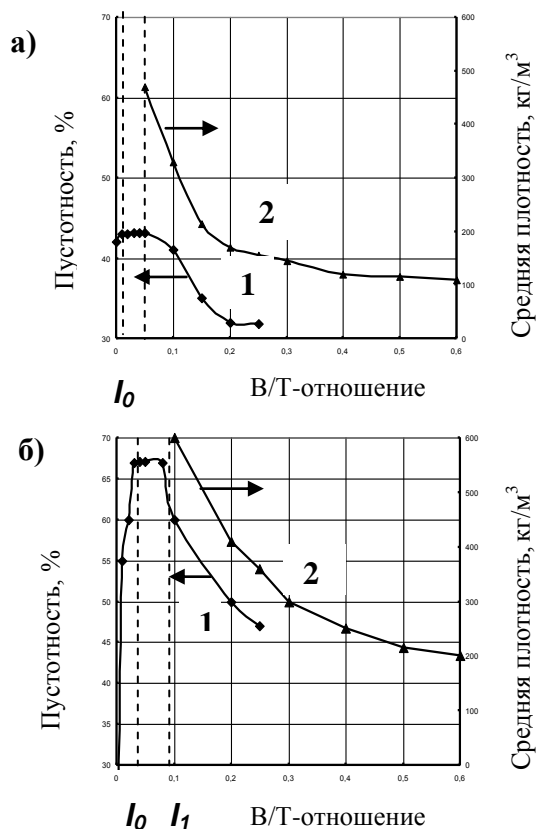


Рис. 2. Зависимости пустотности непоризованной и средней плотности поризованной систем от В/Т-отношения и дисперсности песка

- 1 – «вода + кварцевый песок»;
 - 2 – «вода + ПАВ + кварцевый песок»;
- удельная поверхность песка:
 а - $S_{уд} = 10 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 б - $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$

Установлено, что энергетический баланс процесса перемешивания пенобетонной смеси имеет следующую структуру (рис. 3).

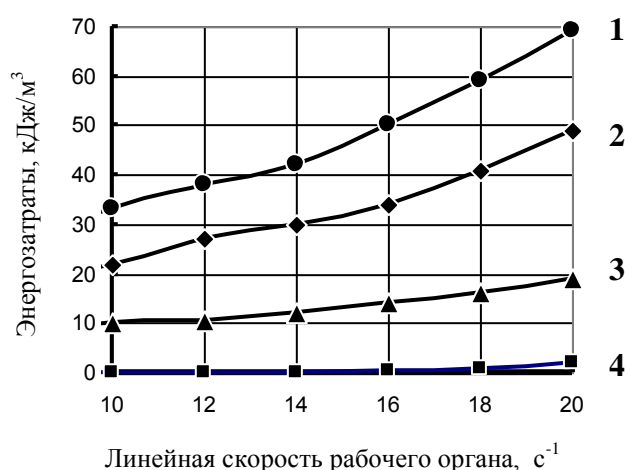


Рис. 2. Энергозатраты при поризации бетонной смеси ($\rho = 450 \text{ кг/м}^3$; П : Ц = 2:1; В/Ц = 0,45):
 1 - общие энергозатраты; 2 - энергия на относительное движение фаз; 3 - энергия на деформирование воздушных пузырьков; 4 - энергия на формирование воздушной пористости

Энергия, приходящаяся на относительное движение фаз, составляет 70-80 % общего расхода энергии; на деформирование воздушных пузырьков затрачивается примерно 30 % энергии и практически незначительны энергозатраты, идущие на формирование воздушной пористости - менее 1 %.

Требуемая плотность пенобетонных смесей может быть достигнута при различных величинах энергозатрат, зависящих как от значений критерия Рейнольдса, так и от длительности процесса перемешивания пенобетонной смеси. С увеличением значения критерия Рейнольдса наблюдается

неоднозначное изменение баланса затрачиваемой энергии на перемешивание пенобетонных смесей различных плотностей.

Экспериментально полученная зависимость является важной в практическом отношении для определения условий достижения требуемой плотности пенобетонных смесей при принятых режимах ее перемешивания и оптимизации энергозатрат на процесс [5]:

$$\rho = 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot D_{\text{Э}} \cdot \text{Re}^{1,36} \cdot \tau^{-0,36} \quad \text{при } 0 \leq \tau \leq 6,$$

где $D_{\text{Э}}$ - коэффициент эффективной диффузии, м²/с;

τ - время перемешивания пенобетонной смеси, с;

Re - критерий Рейнольдса.

Увеличение значений критерия Рейнольдса имеет ограничение, связанное с устойчивостью пенобетонных смесей, а именно при $\text{Re} > 50$ для исследуемых смесей наблюдается разрушение воздушных пузырьков. Установлено, что при режимах перемешивания с $\text{Re} \leq 50$ обеспечивается устойчивый процесс поризации бетонной смеси.

Выводы. Полученные количественные оценки служат основой для совершенствования технологии неавтоклавных пенобетонов на стадии формирования их ранней структуры, позволяют обеспечить повышение однородности и достижение малой средней плотности пенобетонных смесей при перемешивании.

Выявленные структура и баланс энергозатрат при получении пенобетонных смесей с учетом гидродинамического критерия Рейнольдса позволяют сократить материальные и энергетические затраты примерно на 30 % по сравнению с другими существующими технологиями пенобетонов. Установленный интервал значений критерия Рейнольдса для области устойчивого существования воздушных пузырьков обеспечивает требуемую пористость в процессе перемешивания пенобетонной смеси.

Список литературы

1. Прошин А.П., Береговой В.А., Краснощеков А.А., Береговой А.М. Пенобетон (состав, свойства, применение): монография. – Пенза, 2003. – 161 с.
2. Ткаченко Т.Ф., Крылова А.В., Перцев В.Т. Об эффективности воздухововлекающих добавок для получения пенобетона // III Междун. научно-практич. конф. Наука, техника и технология XXI века (НТТ-2007). – Т. 2. - Нальчик: КБГУ, 2007. – С. 179 -181.
3. Коляда С.В., Песцов В.И., Гудков Ю.В., Гиндин М.Н. Выбор технологии производства изделий из ячеистого бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2007. - № 1. - С. 21-23.
4. Фортъе А. Механика суспензий. - М.: Мир, 1971. - 264 с.
5. Ткаченко Т.Ф., Перцев В.Т. Совершенствование технологии неавтоклавных пенобетонов: монография. – Воронеж: ВГАСУ, 2011. – 96 с.

Ткаченко Татьяна Федоровна – к.т.н., доцент кафедры строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

УДК 691.17

А.М. Усачев, А.М. Хорохордин, М.М. Абдурашидов

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ АРМАТУРЫ

Показаны широкие возможности использования полимерной композиционной арматуры в строительной практике. Дана характеристика положительных и отрицательных свойств полимерной арматуры. Определены основные механические характеристики стеклопластиковой арматуры диаметром 8 и 10 мм.

Ключевые слова: полимерная композиционная арматура, стеклопластиковая и базальтопластиковая арматура, механические характеристики.

А.М. Usachev, А.М. Chorochordin, М.М. Abdurashidov

ESTIMATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITION ARMATURE

Extensive possibilities of using polymeric composite armature in construction practice. The characteristics of positive and negative properties of the polymeric reinforcement. The basic mechanical properties of FRP reinforcement with diameter of 8 mm and 10 mm are determined.

Keywords: polymeric composite reinforcement, fiberglass and Basalt armature, mechanical characteristics.

Введение. В последние десятилетия в стратегии развития строительного комплекса определяющими критериями являются ограничение потребления природных ресурсов, энергосбережение и защита окружающей среды. Эти условия диктуют необходимость разработки новых материалов, производство которых характеризуется малым потреблением энергетических и природных сырьевых ресурсов, меньшими объемами вредных выбросов в атмосферу. Одним из таких материалов является полимерная композиционная арматура.

Полимерные материалы вошли в архитектурно-строительную практику только в середине XX в., однако их внедрение было подготовлено выдающимися успехами химии и технологии еще за столетие до этого [1-3]. Благодаря комплексу положительных свойств, пластмассы прочно заняли свое место в ряду современных строительных материалов. Недаром пластмассы называют материалами будущего, а XXI столетие – веком синтетических материалов.

Наиболее широко полимерные материалы используются для высококачественных отделочных работ (декоративные пленки, линолеум, бумажно-слоистый пластик и др.), теплоизоляции (пено-, поро- и сотовые пластики), гидроизоляции и герметизации (пленки, прокладки, мастики), для санитарно-технического оборудования (трубы, раковины, ванны и др.), в малых архитектурных формах (поручни, плинтуса, наличники и др.) [4]. Последнее время в строительную практику широко входит и полимерная арматура. Данная арматура уже более 40 лет применяется в Японии, Канаде, США, Италии и других странах.

Полимерная композиционная арматура. Полимерную композиционную арматуру (рис. 1) получают на основе армирующего материала (волокна) и связующего (полимеров, смол).

Также для улучшения свойств применяют различные наполнители и добавки. Волокна, объемное содержание которых от 70 до 88 %, обеспечивают композиту

механическую прочность, а полимеры – придают химическую стойкость. В качестве полимеров используют термореактивные смолы, в основном винилэфирную и эпоксидную.

Применяют композиционную арматуру для армирования обычных и предварительно напряженных строительных конструкций и элементов, эксплуатируемых в средах с различной степенью агрессивного воздействия, подверженных влиянию магнитных волн и др.

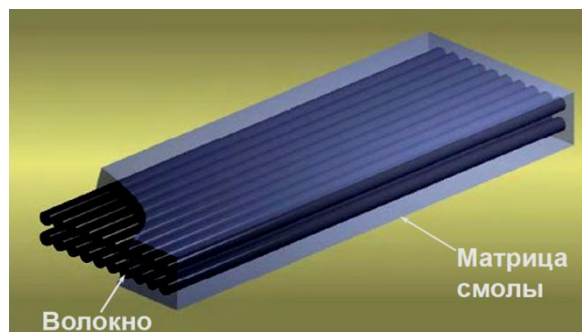


Рис. 1. Строение композиционного полимерного материала

Так из полимерной арматуры изготавливают емкости и резервуары очистных сооружений и химических производств; системы канализации, мелиорации и водоотведения; конструкции для укрепления дорожного полотна и береговой линии; морские, припортовые сооружения и бассейны; осветительные опоры, опоры ЛЭП, изолирующие траверсы ЛЭП; настилы и ограждения мостов; дорожные и тротуарные плиты, заборные плиты; железнодорожные шпалы; фасонные изделия для коллекторов, трубопроводных и коммунальных систем; элементы в медицинских центрах и лабораториях со спецоборудованием; трансформаторы высокого напряжения; конструкции расположенные в непосредственной близости от высоковольтных кабелей и трансформаторных подстанций. Большое количество арматуры применяется в ремонтно-восстановительных и реставрационных работах, а также для укрепления конструкций в целях защиты от сейсмических и ветровых нагрузок.

Согласно ГОСТ [5] полимерная композиционная арматура по типу непрерывного армирующего наполнителя подразделяется на виды: стеклокомпозитная (АСК); базальтокомпозитная (АБК); углекомпозитная (АУК); арамидокомпозитная (ААК); комбинированная композитная (АКК). В странах Европы, Азии и Америки используют также борный, нейлоновый, полиэтиленовый, полипропиленовый армирующий наполнители. В нашей стране организовано производство стеклокомпозитной и базальтокомпозитной полимерной арматуры.

Стеклокомпозитная (стеклопластиковая) арматура представляет собой полимерную арматуру, состоящую из непрерывного стеклянного волокна, скрепленного полимерным связующим, в виде стержней диаметром от 4 до 32 мм с ребристой поверхностью спиралеобразного профиля (рис. 2).

Стеклопластиковая арматура обладает высокой прочностью на разрыв, малой средней плотностью, низкой теплопроводностью, высокой коррозионной стойкостью во всех агрессивных химических средах (кислотах, щелочах, растворах солей). Стеклопластиковая арматура является диэлектриком, радиопрозрачна, магнитоинертна, имеет высокий модуль упругости при небольшом коэффициенте относительного удлинения. Коэффициент термического расширения стеклопластиковой арматуры соответствует КТР бетона, что исключает трещинообразование в защитном слое бетона при изменении температур.

Базальтокомпозитная (базальтопластиковая) арматура – полимерная арматура, состоящая из непрерывного базальтового волокна, связанного полимером. Выпускается в

стержнях или бухтах. Имеет диаметр от 4 до 40 мм и ребристую поверхность (рис. 3).



Рис. 2. Внешний вид стеклопластиковой арматуры



Рис. 3. Внешний вид базальтопластиковой арматуры

Базальтопластиковая арматура обладает теми же свойствами как и стеклопластиковая, однако имеет более высокую коррозионную стойкость в агрессивных химических средах.

Сравнительные характеристики композиционной полимерной и традиционной стальной арматуры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная оценка арматуры изготовленной из различных материалов

Характеристики	Стальная арматура класса А-III (А400С)	Композиционная полимерная арматура	
		стеклопластиковая	базальтопластиковая
Внешний вид	Однородный пруток, серебристого цвета, без пустот	Однородный пруток, бежевого цвета, без пустот	Однородный пруток, черного цвета, без пустот
Предел прочности при растяжении, МПа	390	700-900	800-1200
Относительное удлинение после разрыва, %	14,0	2,2	3,0
Средняя плотность, кг/м ³	7850	2020	1900
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	58	0,5	0,3
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ /°С	11,7	6,0-20,0	6,0-20,0
Модуль упругости, ГПа	200-210	15-30	30-40
Водопоглощение, %	0	0,05	0,05

Недостатками полимерной композиционной арматуры является отсутствие пластических деформаций при растяжении, невозможность сгиба и сварки арматурных элементов, низкая температура эксплуатации (не более 200 °С).

Оценка механических свойств стеклопластиковой арматуры. В данной работе представлены результаты оценки механических характеристик стеклопластиковой арматуры диаметром 8 и 10 мм производства ООО «Армастек» (г. Липецк). Испытания пластиковой арматуры проходили в Центре коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова Воронежского ГАСУ.

Испытание композиционной арматуры на прочность при растяжении проводилось согласно требованиям ГОСТ 31938-2012 «Арматура композиционная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия». Для этого на концах арматуры устанавливались специальные испытательные муфты (рис. 4), предназначенные для зажима образцов в захватах испытательной машины.

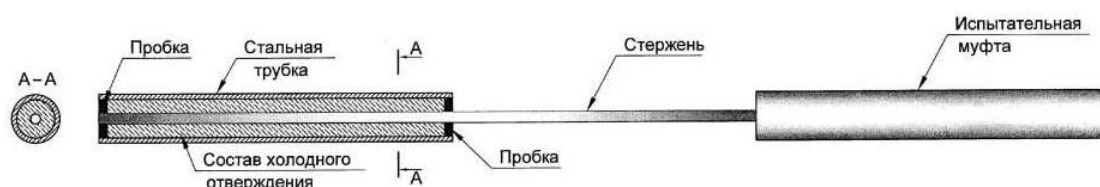


Рис. 4. Схема арматурного стержня с испытательными муфтами [5]

В качестве состава холодного отверждения специалистами рекомендуется применять: эпоксидный клей; эпоксидную смолу в смеси с гидроокисью алюминия (80 %) и кварцевой пылью размером 5-10 мкм; клей ВК-9; цементно-песчаный раствор и др. Рекомендуемые составы должны обеспечивать надежное сцепление с поверхностью арматурного стержня, чтобы при испытаниях разрыв происходил в рабочей зоне, и не наблюдалось продергивания в испытательной муфте.

В данной работе были использованы эпоксидный клей и цементно-песчаный раствор (рис. 5), которые являются более дешевыми и удобными в применении.



Рис. 5. Внешний вид арматурного стержня с испытательными муфтами

В качестве цементно-песчаного раствора использовались три состава. Состав №1: ПЦ 500Д0 в количестве 1,3 кг, кварцевый песок $M_k=1,8 - 3,0$ кг, воздухововлекающая добавка «ЗМБ» (17 % сух.) – 0,22 кг, В/Ц=0,4. Состав №2: ПЦ 500Д0 – 1,3 кг, кварцевый песок $M_k=1,8 - 3,0$ кг, воздухововлекающая добавка «ЗМБ» (25 % сух.) – 0,33 кг, В/Ц=0,39. Состав №3: глиноземистый цемент – 1,5 кг, кварцевый песок $M_k=1,8-3,0$ кг, добавка суперпластификатор «СП-1» (0,5 %) – 0,022 л, В/Ц=0,32.

Размеры муфт также принимали из условий, чтобы разрыв образца происходил в пределах длины рабочего участка без проскальзывания в самих муфтах (табл. 2).

Таблица 2

Размеры опытных образцов и испытательных муфт

Применяемый отвердитель	Диаметр арматуры, мм	Общая длина стержня, мм	Длина рабочего участка, мм	Длина испытательной муфты, мм	Диаметр испытательной муфты, мм	
Эпоксидный клей	8	1020	720	150	14	
Цементно-песчаный раствор	Состав №1	10	730	155	200	42
	Состав №2	10	730	170	200	42
	Состав №3	10	730	170	200	42

Прочность при осевом растяжении устанавливали на универсальной гидравлической испытательной машине INSTRON Satec 1500HDX (Великобритания). Данная установка позволяет проводить испытания со скоростью от 5 до 100 мм/мин, а также обеспечивает

непрерывную регистрацию нагрузки, деформации и перемещений. При установке образца на испытательную машину контролировали точность совпадения продольной оси образца с линией соединения испытательных муфт.

При испытании на осевое растяжение полимерной стеклопластиковой арматуры устанавливались следующие механические свойства: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение.

Результаты определения механических свойств представлены в табл. 3.

Таблица 3

Основные характеристики стеклопластиковой арматуры

№ состава	Площадь поперечного сечения, мм ²	Скорость нагружения, мм/мин	Разрушающая нагрузка, кН	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа	
Эпоксидный клей	50,2	5	48,2	960	2,0	15,5	
Цементно-песчаный раствор	Состав №1		78,5	74,1	944	2,0	15,8
	Состав №2		78,5	74,4	948	2,1	15,3
	Состав №3		78,5	77,3	985	2,0	15,7

Выводы. По результатам исследований установлено, что предел прочности при растяжении стеклокомпозиционной арматуры диаметром 8 мм с применением состава на основе эпоксидной смолы при испытаниях со скоростью 5 мм/мин составляет 960 МПа, относительное удлинение – 2,0 %, а модуль упругости – 15,5 ГПа. Аналогичные показатели для арматуры диаметром 10 мм с применением состава на основе цементно-песчаного раствора составляют 959 МПа, 2,0 % и 15,6 ГПа соответственно.

С целью комплексной оценки свойств стеклопластиковой арматуры согласно требованиям ГОСТ [5] планируется провести испытания по определению предела прочности при сжатии, предела прочности при поперечном срезе, предела прочности сцепления с бетоном, устойчивости полимерной арматуры в щелочной среде, предельной температуры эксплуатации. Данные испытания возможно провести с помощью современного научно-технологического оборудования на базе Центра коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова Воронежского ГАСУ.

Список литературы

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с
2. Айрапетов Д.П. Архитектурное материаловедение. – М.: Стройиздат, 1983. – 310 с.
3. Байер И.В. Архитектурное материаловедение. – М.: Стройиздат, 1989. – 184 с.
4. Усачев А.М., Усачев С.М. Строительные материалы и изделия. Технология строительных конструкций и изделий. – Воронеж, 2011. – 252 с.
5. ГОСТ 31938-2012. Арматура композиционная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2012. – 42 с.

Усачев Александр Михайлович, к.т.н., доцент кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. E-mail: usachevam@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 271-52-35.

Хорохордин Алексей Митрофанович - магистрант кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ, начальник Центра коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова. E-mail: A_Horohordin@mail.ru. Тел.: 8-952-958-06-64.

Абдурашидов Муслим Магомедович - магистрант кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. Тел.: 8-920-210-30-05

УДК 691.327:539.4

Н.И. Макридин, О.В. Тараканов, И.Н. Максимова, И.А. Суров

**ВЛИЯНИЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МНОГОЛЕТНЕГО ТВЕРДЕНИЯ**

Экспериментально показано влияние суперпластификатора на фазовый состав продуктов гидратации цементного камня многолетнего твердения и характер изменения механических свойств во времени.

Ключевые слова: цементный камень, суперпластификатор, фазовый состав, структура, механические свойства

N.I. Makridin, O.V. Tarakanov, I.N. Maksimova, I.A. Surov

**INFLUENCE OF SUPER-PLASTICIZER S -3 ON THE PHASE
COMPOSITION OF HYDRATION PRODUCTS AND THE MECHANICAL
PROPERTIES OF THE CONCRETE BLOCK OF THE LONG-STANDING
HARDENING**

The influence of super-plasticizer on the phase composition of the products of the hydration of the concrete block of long-standing hardening and the nature of a change of the mechanical properties with time is experimentally shown.

Keywords: concrete block, super-plasticizer, phase composition, structure, mechanical properties

С целью определения характера влияния суперпластификатора (СП) С-3 на фазовый состав и механические свойства цементного камня был выполнен комплекс исследований микроструктуры и изменения основных структурно-механических показателей цементного камня в возрасте 28 суток и 18 лет. В качестве основного фактора влияния была принята дозировка СП С-3.

В табл. 1 приведены характеристики состава цементного теста и процедура введения добавки СП.

Таблица 1

Состав цементного теста и процедура введения добавки СП

Серия образцов	В/Ц	СП С-3, % по массе	Процедура приготовления цементной пасты
1	0,24	-	Ц+0,12Н ₂ О+0,12Н ₂ О
2	0,24	1,0	Ц+(0,12Н ₂ О+0,5СП)+(0,12Н ₂ О+0,5СП)

Рентгенофазовые исследования составов продуктов гидратации цементного камня выполнялись на дифрактометре ДРОН-7 в интервале брэгговских углов 7-60° с шагом съёмки 0,05°.

На рис. 1 и 2 приведены рентгенограммы опытных образцов сравниваемых серий в возрасте цементного камня 18 лет.

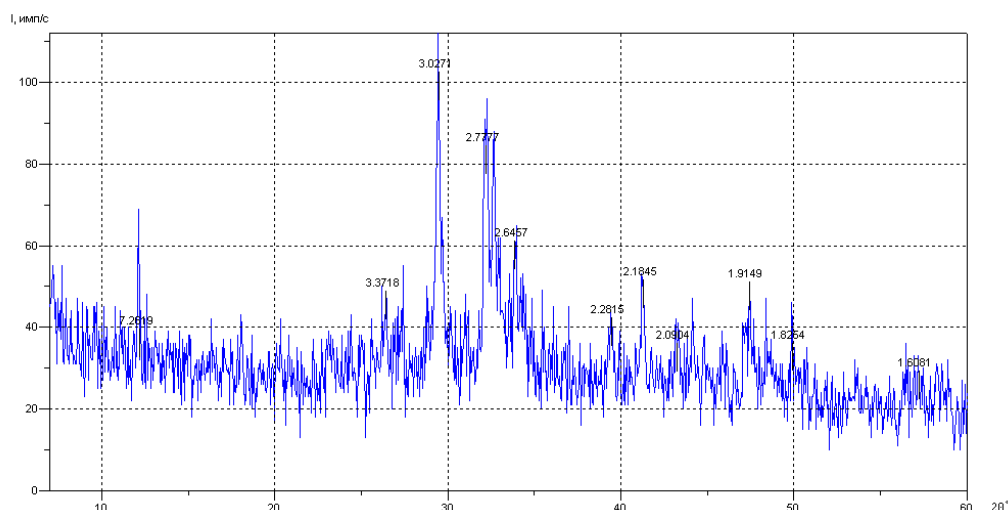


Рис. 1. Рентгенограммы опытных образцов серии 1

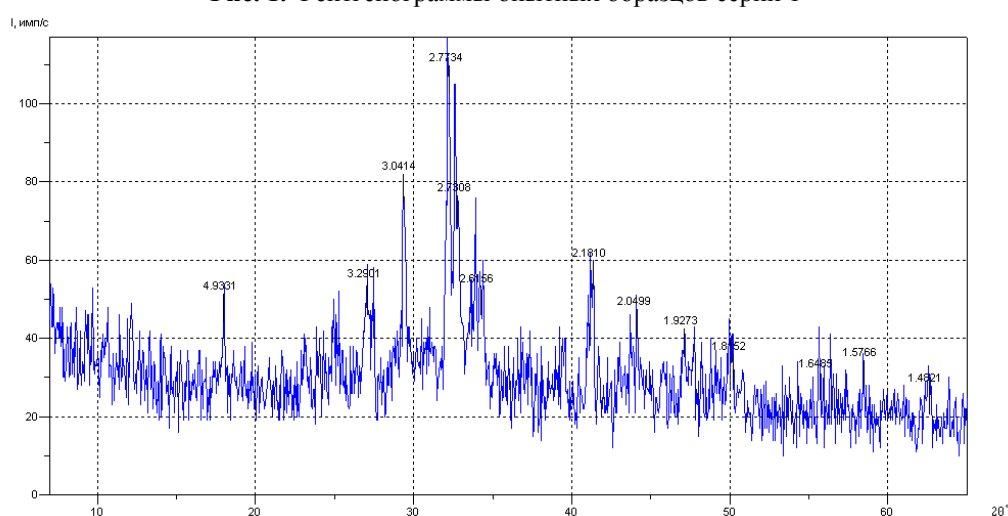


Рис. 2. Рентгенограммы опытных образцов серии 2

При анализе рентгенограмм составов № 1 и № 2 установлено, что для образца № 2 наблюдается более высокая интенсивность негидратированного алита (2,77; 2,74 Å), что может косвенно свидетельствовать о некотором замедлении гидратации. Однако, соотношение интенсивностей алита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2,63 Å) примерно одинаково. Это также подтверждает возможность активации гидратации силикатных фаз. Очевидно, что несмотря на увеличение контактной зоны цементных частиц с жидкой фазой, в присутствии СП наиболее активно процесс гидратации протекает при первоначальном взаимодействии цементных частиц с чистой водой. Таким образом, структура, сформированная при первичном контакте с чистой водой, в период твердения до 18 лет сохраняет более высокие прочностные свойства.

Характерно, что для образцов серии 2 с добавкой С-3 наблюдается снижение интенсивности отражений кальцита (3,029 Å) по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует о некотором снижении карбонизационных процессов в присутствии СП.

В отношении гидросиликатных фаз следует отметить, что в присутствии добавки С-3 (№ 2) происходит некоторое снижение интенсивности отражений фазы CSH II (1,82 Å). В образце серии 2 отмечаются размытые отражения (1,82 Å) по сравнению с № 1, что свидетельствует о том, что в присутствии С-3 возможно образование широкого спектра мелкокристаллических гидросиликатных фаз, имеющих близкую, но искаженную структуру. Об этом косвенно свидетельствуют формы отражений (пиков) гидросиликатных фаз,

имеющих ступенчатую несимметричную форму. Формирование многофазовой, мелкокристаллической гидросиликатной структуры может являться одной из причин повышения прочности цементных систем. Косвенно о некотором замедлении гидратации цементной системы в присутствии С-3 можно судить по значительному снижению интенсивности отражений кальцита в составе с добавкой С-3, вводимой одновременно с водой затворения.

Известно [1], что при адсорбции СП, и особенно высокомолекулярных, они оказывают влияние на морфологию гидратных фаз. В результате адсорбции изменяется не только форма кристаллов, но и замедляется их рост. Структура гидросиликатных фаз становится мелкокристаллической и состоящей из различных близких по строению гидратов. С одной стороны, на гидросиликатную систему это оказывает положительное влияние, поскольку переплетение различных фаз в целом упрочняет структуру; с другой стороны, замедляется кристаллизация гидросиликатов – основных носителей прочности цементного камня.

Несколько иначе органические добавки влияют на гидратацию алюминатных составляющих цемента. Отличительной особенностью гидратации алюминатных фаз является стабилизация метастабильных гидроалюминатов кальция и замедление процесса высвобождения межслоевой воды в структуре АFm фаз. Структура гидроалюминатов, вследствие высокой скорости их образования и присутствия добавок, практически с момента водозатворения становится не только мелкокристаллической, но и значительно искаженной. Вместе с тем, в присутствии некоторых органических добавок, содержащих активные функциональные группы, на рентгенограммах гидратированных С₃А и С₄АF резко возрастают количество и интенсивность отражений гидратов С₂АН₈ и С₄АН₁₃₋₁₉ в отличие от контрольных составов на рентгенограммах, в которых присутствует множество четких отражений, характерных для стабильной фазы С₃АН₆. Механизм этой стабилизации до конца не ясен. Однако в основе его лежат электрохимические явления (ион-дипольные, диполь-дипольные и др.), приводящие главным образом к изменению структуры связанной межслоевой воды и затрудняющие её высвобождение и, следовательно, процессы перекристаллизации АFm фаз в наиболее стабильную С₃АН₆.

При гидратации алюминатных фаз в присутствии органических ПАВ, содержащих активные функциональные группы, адсорбция происходит в основном на продуктах гидратации алюминатных фаз, поскольку дисперсность гидратов значительно превосходит дисперсность исходных минералов. Находясь в диффузионном потоке, зародыши гидратов АFm фаз, образующиеся практически с момента водозатворения, оказываются под влиянием анионоактивных функциональных групп СП, влияющих на координационную среду межслоевых ионов Al³⁺, разрушенных алюминатных комплексов. Это приводит к изменению зарядового состояния межслоевого пространства и к затруднению высвобождения межслоевой воды и, как следствие, к стабилизации гидратов. На стадии кристаллизации гидратов, протекающей в кинетической области, большое влияние на процессы кристаллизации оказывает не только вид и активность функциональных групп, но и концентрация добавок.

При определенных условиях в процессе адсорбции органических ПАВ на активных центрах гидратов (появляющихся уже на стадии образования трехмерных зародышей из пересыщенных растворов) возможна не только адсорбция (хемосорбция) молекул добавок, но и образование новых химических соединений, например при взаимодействии СП нафталин-формальдегидного типа с алюминатными фазами [1]. Подобные комплексы так же, как и сами добавки, могут оказывать не только стабилизирующее влияние на гидраты, но и препятствовать растворению исходной фазы, перекрывая активные центры.

Таким образом, в цементной системе в присутствии органических добавок, содержащих активные функциональные группы, параллельно протекают процессы, с одной

стороны, активации гидратации вследствие диспергирования частиц вяжущего, с другой стороны - процессы изменения морфологии гидросиликатов кальция и стабилизации гидроалюминатных фаз. Причем последние могут оказать негативное влияние на долговременную прочность. Известно [2, 3], что для цементных бетонов характерен «пилообразный» характер изменения прочности, сопровождающийся как нарастанием, так и спадом прочности.

Касаясь анализа рентгенограмм составов цементного камня без добавок и с добавками С-3, отметим, что в отношении гидроалюминатных фаз характерной особенностью является присутствие четких отражений фазы $САН_{10}$ в образце серии 1, в которых первичный контакт цементной системы осуществлялся с чистой водой.

В образцах серии 2 подобные отражения в области малых углов ($2Q=15-20^\circ$) отсутствуют. В области средних углов ($2Q=25-30^\circ$) отражения $САН_{10}$ также присутствуют, но имеют многоступенчатую форму, свидетельствующую об искажении кристаллической структуры. Возможно, что в присутствии добавки С-3, вводимой на первой стадии приготовления, кристаллическая структура $САН_{10}$, формирующаяся в цементной системе в ранние сроки и сохраняющаяся на поздних стадиях, имеет искаженную структуру, обусловленную электростатическим влиянием функциональных групп СП.

При широком внедрении в строительную практику высокомолекулярных органических добавок СП, при назначении дозировок и особенно при значительном водопонижении, в цементных системах следует более внимательно подходить к анализу процессов гидратации цементных минералов и в целом цементных камней, особенно в стесненных условиях, а также к процедуре введения добавки, которая может в значительной степени повлиять на состояние микроструктуры и состав гидратных фаз в течение достаточно длительного периода твердения.

В табл. 2 приведены основные механические свойства цементного камня в возрасте 28 суток и 18 лет для двух сравниваемых серий образцов, отражающие влияние фактора – концентрации СП С-3, с указанием численных значений коэффициента изменения контролируемых параметров в названном интервале времени. Названные параметры механических свойств оценивали по формулам, приведенным в работе [4].

Таблица 2

Основные механические свойства цементного камня разного возраста

Параметры качества цементного камня	Показатели качества сравниваемых образцов	
	28 сут.	18 лет
Серия 1		
Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа	76,7 / 1	90 / 1,17
Прочность на растяжение при изгибе, $R_{рл}$, МПа	5,19 / 1	5,35 / 1,03
Коэффициент трещиностойкости, $K_{тр}$	0,068 / 1	0,059 / 0,85
Коэффициент интенсивности напряжений, K_C^* , МПа·м ^{0,5}	0,51 / 1	0,525 / 1,03
Энергия разрушения, G_C , Дж/м ²	85,6 / 1*	115,6 / 1,35
Серия 2		
Прочность при сжатии, $R_{сж}$, МПа	68,2 / 1	81,8 / 1,2
Прочность на растяжение при изгибе, $R_{рл}$, МПа	3,88 / 1	6,53 / 1,68
Коэффициент трещиностойкости, $K_{тр}$	0,057 / 1	0,08 / 1,4
Коэффициент интенсивности напряжений, K_C^* , МПа·м ^{0,5}	0,381 / 1	0,641 / 1,68
Энергия разрушения, G_C , Дж/м ²	75,3 / 1*	122,7 / 1,63

* Энергия разрушения в возрасте цементного камня 420 суток

Выполненные исследования показали, что в присутствии СП, имеющего активные функциональные группы, в цементной системе даже в течение длительного периода твердения, происходят процессы перекристаллизации гидратов. Для силикатных составляющих наиболее характерной особенностью является некоторое торможение гидратации на ранних этапах твердения (при равных В/Ц) и формирование различных по строению, но близких по структуре гидросиликатов кальция.

Для гидроалюминатных структур в присутствии СП характерной особенностью является стабилизация гидратов AFm и AFt фаз и замедление процессов их перекристаллизации в наиболее стабильные фазы, например, C₃AH₆ и др.

При изменении температурно-влажностных условий твердения, особенно в течение длительного периода, структурные изменения, связанные, например с дестабилизацией гидроалюминатных фаз, разуплотнением вследствие формирования вторичных кристаллогидратов различной плотности, высвобождением гидратной воды, могут являться одной из причин изменения прочности цементных систем во времени. Это и было отмечено в наших исследованиях в период твердения до 18 лет.

Таким образом, структурно-системный анализ фазового состава продуктов гидратации и комплексная оценка механических свойств цементного камня многолетнего твердения позволяют предложить обобщенный кинетический коэффициент критерия трещиностойкости $K_{ОБ} = K_{ТР} \cdot K_C \cdot G_C$ как важнейший параметр механической прочности, и сформулировать основной технологический принцип модифицирования цементных дисперсных систем современными СП: на начальном этапе смешивания (приготовления) дисперсной системы ничто не должно мешать взаимодействиям минералов цемента с водой.

Список литературы

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон // М.: Стройиздат, 1989. - 188 с.
2. Миронов С.А. Теория и методы зимнего бетонирования. - 3-е издание, перераб. и дополн. - М.: Стройиздат, 1975. - 700 с.
3. Сычев М.М. Некоторые вопросы химии бетона и цементного камня // ЖПХ АН СССР, 1981. - Т. 54, № 9. - С. 2036-2043.
4. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Овсякова Ю.В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 2 // Строительные материалы, 2011. - № 7. - С. 72-75.

Макридин Николай Иванович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Технологии бетонов, керамики и вяжущих» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства». E-mail: maksimovain@mail.ru. Тел.: (8412)92-95-05.

Тараканов Олег Вячеславович, д-р техн. наук, зав. кафедрой «Кадастр недвижимости и право» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Тел.: (8412)92-95-05.

Макимова Ирина Николаевна, канд. техн. наук, профессор кафедры «Стандартизация, сертификация и аудит качества» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: maksimovain@mail.ru. Тел.: (8412)92-95-05.

Суров Иван Александрович, аспирант кафедры «Технологии бетонов, керамики и вяжущих» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Тел.: (8412)92-95-05.

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 666.3.03

Е.А. Жидко, В.С. Муштенко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ТЭЦ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

По результатам проведенных экспериментов по использованию золы ТЭЦ, предложены практические рекомендации по применению состава с использованием золы ТЭЦ для изготовления конструкционного газозолобетона. Для поиска состава использовалось математическое планирование эксперимента поэтапного поиска оптимум.

Ключевые слова: *топливные золы, отходы, газозолобетон*

Е.А. Zhidko, V.S. Mushtenko

THE USE OF WASTE CHP IN THE CONSTRUCTION INDUSTRY

The results of the experiments on the use of ashes of thermal power station, proposed practical recommendations on application of the compound using ashes of thermal power station for the manufacture of constructional building material. To search for composition used a mathematical design of experiment phased search of the optimum.

Keywords: *fuel ash, waste, build material*

Введение. Использование отходов ТЭЦ (топливных зол и шлаков) следует считать частью общей проблемы сохранения и очистки от загрязнения окружающей среды. Следует отметить, что за рубежом накоплен определенный опыт (не только экспериментальный, но и практический) применения топливных зол в различных областях промышленности и строительства. Для использования золы, ее упаковки и продажи создаются многочисленные фирмы и объединения фирм. Использование золы и шлаков приносит электростанциям больше прибыли вместо убытков, так как исключает сходы на транспортировку и складирование в отвалах золошлаковых отходов. Утилизация отходов топливных зол решает вопросы уменьшения территорий, занимаемых под полигоны для хранения отходов. Зола ТЭЦ-дешевый и практически неисчерпаемый источник сырья, из которого можно изготавливать различные строительные материалы и изделия. Особенно широкие возможности имеются для утилизации зол в легких бетонах как в виде мелкого заполнителя и добавки к цементам, так и в виде сырьевого источника для изготовления крупного пористого заполнителя. Широко применяются золы и в ячеистых бетонах.

Наиболее результативен тот путь, который не требует сложной экологической переработки зол для последующего использования их в строительстве.

Зола имеет определенный энергетический потенциал в виде несгоревших окислов частиц. В пересчете на условное топливо он может достигать 200 тыс. КДж на 1 т. золы, что равноценно наличию 100 кг каменного угля.

Размер частиц колеблется от 5 до 100 мкм. По зерновому составу зола близка к портландцементу. Для использования в строительстве золу не требуется измельчать. Энергетическая промышленность дает ее в готовом виде для производства ячеистых бетонов, автоклавных изделий и в качестве добавок различного вида цементам.

Положительные особенности золы не всегда удается полностью использовать. Объясняется это прежде всего большой изменчивостью некоторых ее показателей, например гранулометрического состава, количества окислов частиц. Они

колеблются в широких пределах не только на разных электростанциях, но даже на одной ТЭЦ в зависимости от времени года и места отбора.

Наиболее масштабной утилизации зол можно достигнуть при использовании ее как заполнителя. На основе золы можно изготавливать плотный мелкозернистый бетон, например, для крупных блоков, ячеистые бетоны, обычный тяжелый бетон, в котором песок частично заменяется золой, и легкие бетоны на пористых заполнителях. В указанных бетонах золы могут использоваться без предварительной обработки и после термообработки.

Данные о химическом составе минеральной части некоторых твердых топлив РФ приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, золы сжигаемых на ТЭЦ каменных углей и антрацитов состоят в основном из $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$. Содержание в них CaO незначительно и обычно не превышает 5 %. У большинства бурых углей содержание CaO в минеральной части также невелико и составляет менее 10-15 %. При этом колебания химического состава золы углей даже одного месторождения бывают весьма значительны.

Таблица 1

Характеристика химического состава твердых топлив РФ

Уголь	Химический состав, %							
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Донецкий АШ	52,0	22,0	-	15,0	4,0	2,0	3,5	1,5
Кузнецкий Т	55,2	25,2	0,8	12,0	3,5	1,0	2,8	2,8
Экибастузский	64,7	27,7	0,7	4,7	1,7	0,2	0,7	0,3
Подмосковный	48,2	37,6	-	8,0	5,4	0,7	-	-
Варкутинский	60,2	22,0	0,5	8,7	4,3	1,8	1,8	0,9

Разработка состава с применением золы ТЭЦ. Необходимым условием развития жилищного и индивидуального строительства в нынешней экономической ситуации при росте цен на природные ресурсы, их относительном дефиците, резком повышении требований к защите окружающей среды, является решение проблемы недорогих, доступных материалов, вяжущих и бетонов из местного сырья, в том числе их разнообразных вторичных продуктов и отходов промышленности.

В последнее время, в связи с резким увеличением малоэтажного строительства, отдается предпочтение развитию производства мелкоштучных изделий, для которых возможна замена дорогостоящих клинкерных вяжущих, вяжущими на основе природного и техногенного сырья (например, золы) [1].

Для поиска состава конструкционного газозолобетона использовалось математическое планирование эксперимента поэтапного поиска оптимума.

Состав задается шестью компонентами: цемент, вода, зола, известь, алюминиевая пудра и сода. Массовые доли этих компонентов

$$Z_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^b m_i} \quad (1)$$

связаны очевидным соотношением

$$\sum_{i=1}^b Z_i = 1 \quad (2)$$

В формуле (1) через m_i обозначена масса i -того компонента. От состава зависят выходные параметры: σ - предел прочности при сжатии, кг/см^2 ; γ - объемная масса газозолобетона, кг/м^3 и другие.

Из литературных источников и опыта заводских исследований известно [2,3], что прочность и обычная масса газобетонов, в которых вместо золы используется песок, определяется отношениями массы соответственно воды, песка, добавки D_{3-24} и т.д. к массе цемента.

Поэтому примем в качестве факторов следующие величины:

$$X_1 = \frac{m_b}{m_{ц}} X_1 = \frac{m_b}{m_{ц}}, X_2 = \frac{m_з}{m_{ц}}, X_3 = \frac{m_{и}}{m_{ц}}, X_4 = \frac{m_{\text{пан-1}}}{m_{ц}}, X_5 = \frac{m_c}{m_{ц}}, \quad (3)$$

отношения масс воды, золы, извести, добавки D_{3-24} , соды соответственно к массе входящего в состав цемента [4].

Задача формулируется следующим образом: требуется так поставить эксперимент, чтобы при минимальных затратах на его проведение получить по его результатам информацию, достаточную для построения адекватных математических моделей.

$$\hat{\sigma} = f_1(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \quad (4)$$

$$\hat{\gamma} = f_1(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \quad (5)$$

и найти значения факторов $a_i (i = 0, \dots, 5)$, сообщаящим функциям отклика (5)-(6) экстремальные значения:

$$\sigma \geq 50 \text{ кг} / \text{см}^2 \quad (6)$$

$$\gamma \leq 700 \text{ кг} / \text{м}^2 \quad (7)$$

Для построения поверхностей отклика (5), (6) используется экономный метод крутого восхождения [1, 5].

В данном методе каждый из факторов (4) варьируется на двух уровнях. В качестве уровней использованы значения факторов, близкие к аналогичным при производстве обычного бетона. Оценка для уровней золы выполнена пересчетом на песок по содержанию двуокиси алюминия в них. Нижний уровень кодируется как -1, верхний +1. В табл. 2 приведены значения уровней и формулы перехода к кодовым переменным X_i .

В качестве первого приближения будем считать, что модели (5) и (6) линейны:

$$\hat{\sigma} = a'_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_4 \cdot X_4 + a_5 \cdot X_5 \quad (5')$$

$$\hat{\gamma} = b_i + b_1 \cdot \tilde{O}_1 + b_2 \cdot \tilde{O}_2 + b_3 \cdot \tilde{O}_3 + b_4 \cdot \tilde{O}_4 + b_5 \cdot \tilde{O}_5 \quad (6')$$

Для оценки величины шести коэффициентов $a_i (i = 0, \dots, 5)$ в модели (5') и шести коэффициентов $b_i (i = 0, \dots, 5)$ в модели (6') по результатам эксперимента достаточно восьми опытов по плану ДФЭ- 2^{5-2} (дробный факторный эксперимент), представляющий собой четверть-реплику от плана ПФЭ- 5^2 (полный факторный эксперимент), полученную, например, из генерирующих соотношений:

$$X_5 = X_1 \cdot X_2, \quad X_4 = X_1 \cdot X_3$$

Этот план приведен в табл. 3

Таблица 2

Факторы и их уровни в первой серии опытов

№ п/п	Наименование факторов	Фактор	Уровни			Формула перехода к кодовым переменным
			Нижний	Основной (нулевой)	Верхний	
1	Отношение массы воды к массе цемента	X_1	0,45	0,65	0,85	$X_1 = \frac{x_1 - 0,65}{0,2}$
2	Отношение массы золы к массе цемента	X_2	1,4	1,7	2	$X_2 = \frac{x_2 - 1,7}{0,3}$
3	Отношение массы извести к массе цемента	X_3	0,01	0,02	0,03	$X_3 = \frac{x_3 - 0,02}{0,01}$
4	Отношение массы добавки D_{3-24} к массе цемента	X_4	0,9	1	1,1	$X_4 = \frac{x_4 - 1}{0,1}$
5	Отношение массы соды к массе цемента	X_5	0,0026	0,0043	0,006	$X_5 = \frac{x_5 - 0,004}{0,0017}$

Таблица 3

План ДФЭ-2⁵⁻² ($X_5 = X_1 \cdot X_2, X_4 = X_1 \cdot X_3$) и результаты эксперимента

№ опыта	Уровни факторов					Отклик σ , кг/см ²	Отклик γ , кг/м ³	Рассчитанные по уравнениям регрессии	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5			$\hat{\sigma}$	$\hat{\gamma}$
1	-1	-1	-1	1	1	22	908	23,25	906,5
2	1	-1	-1	-1	-1	12	801	14,5	803,5
3	-1	1	-1	1	-1	4	845	5,5	845
4	1	1	-1	-1	1	2	743	-3,25	742
5	-1	-1	1	-1	1	50	856	48,5	856,5
6	1	-1	1	1	-1	42	755	39,75	753,5
7	-1	1	1	-1	-1	32	794	30,75	795
8	1	1	1	1	1	17	692	22	692
9	0	0	0	0	0	25	794,5	22,625	799,25

По результатам эксперимента первого этапа методом крутого восхождения был выбран и реализован план эксперимента 2-го этапа. Факторы и их уровни по второй серии опытов представлен в табл. 4.

Таблица 4

Факторы и их уровни по второй серии опытов

№ п/п	Наименование факторов	Фактор	Уровни			Формула перехода к кодовым переменным
			Нижний	Основной (нулевой)	Верхний	
1	Отношение массы воды к массе цемента	X_1	0,54	0,58	0,62	$X_1 = \frac{x_1 - 0,58}{0,04}$
2	Отношение массы золы к массе цемента	X_2	1,35	1,49	1,63	$X_2 = \frac{x_2 - 1,49}{0,14}$
3	Отношение массы извести к массе цемента	X_3	0,025	0,03	0,035	$X_3 = \frac{x_3 - 0,03}{0,005}$
4	Отношение массы добавки D_{3-24} к массе цемента	X_4	1	1	1	Не варьируется
5	Отношение массы соды к массе цемента	X_5	0,0043	0,0043	0,0043	Не варьируется

Уравнения регрессии имеют вид:

$$\hat{\sigma} = 39 + 6,25 X_1 - 7,5 X_2 + 7 X_3 \quad (9)$$

$$\hat{\gamma} = 787,875 - 42,125 X_3 + 24,125 X_2 \cdot X_3 \quad (10)$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения $\hat{\sigma}, \hat{\gamma}$ приведены в табл. 5.

Таблица 5

План ПФЭ-2³ и результаты эксперимента

№ опыта	Уровни факторов			Отклик G , кг/см ²	Отклик γ , кг/м ³	Рассчитанные по уравнениям регрессии	
	X_1	X_2	X_3			$\hat{\sigma}$	$\hat{\gamma}$
10	-1	-1	-1	34	891	33,25	854,125
11	1	-1	-1	45	837	45,75	854,125
12	-1	1	-1	18	803	18,25	805,875
13	1	1	-1	31	789	30,75	805,875
14	-1	-1	1	47	717	47,25	721,625
15	1	-1	1	60	746	59,75	721,625
16	-1	1	1	32	764	32,25	769,875
17	1	1	1	45	756	44,75	769,875
18	0	0	0	40	801	39	787,875

Выводы. Использование математических методов поэтапного улучшения плана позволило экспериментально найти состав газозолобетона, применяемый в строительстве по прочности и легкости отвечающий требованиям ГОСТ 25485-89.

Список литературы

1. Асатурян В.И. Теоретическое планирование эксперимента. – М.: Радио и связь, 1983. - 248 с.
2. Бененсон О.Е., Киселев Н.Г. Использование пылевидной золы ТЭЦ для производства строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1980. - 398 с.
3. Болдырев А.С. В кн. «Использование новых легких материалов и отходов в строительстве». – М.: Стройиздат, 1972. - 220 с.
4. Жидко Е.А. Разработка математической модели рассеивания в приземном слое атмосферы частиц золы и технология ее утилизация в строительстве. - Дисс. канд. техн. наук. - Воронеж, 2002. - 150 с.
5. Новик Ф.С., Арсов Я.Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования эксперимента. - М.: Машиностроение. - София: Техника, 1980. - 304 с.

Жидко Елена Александровна – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: lenag66@mail.ru.Тел.(473)2-71-30-00

Муштенко Владимир Сергеевич – к.ф-м.н., профессор кафедры высшей математики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: moucht@inbox.ru.Тел.(473)2-22-04-26.

УДК 677.027.622

**А.И. Дмитренко, Н.С. Никулина, О.Н. Филимонова,
Г.Ю. Вострикова, С.С. Никулин**

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И ДРЕВЕСНО-ВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

В работе представлены данные по модификации нефтеполимерной смолы отходами бутадиен-стирольного каучука и вторичным полиметилметакрилатом. Полученные модифицированные нефтеполимерные смолы были использованы в качестве пропиточных составов для древесно-волоконистых плит и древесины осины.

Ключевые слова: *модификатор, нефтеполимерная смола, каучук, полиметилметакрилат, древесно-волоконистые плиты, древесина осина*

**A.I. Dmitrenkov, N. S. Nikulina, O. N. Filimonova,
G. Yu. Vostrikova, S. S. Nikulin**

INFLUENCE OF THE MODIFIED PETROLEUM RESIN ON THE PROPERTIES OF ASPEN WOOD AND FIBERBOARD

This paper presents the data on the modification of the petroleum resin by a waste butadiene-styrene rubber and secondary polymethylmethacrylate. The resulting modified petroleum resins were used as impregnation mixtures for wood-fiber boards and aspen wood.

Keywords: *modifier, petroleum resin, rubber, polymethyl methacrylate, fibreboard, wood aspen*

Введение. В последние годы появился ряд научных работ, посвященных применению низкомолекулярных сополимеров на основе отходов нефтехимических производств, для защитной обработки древесины и материалов, содержащих древесное волокно. Использование сополимеров на основе непредельных соединений, содержащихся в кубовых остатках от очистки мономеров, возвратного растворителя производства диеновых каучуков для этих целей позволяет повысить водо- и влагостойкость древесины и изделий на ее основе, а для древесно-волоконистых плит (ДВП) - еще и прочностные показатели. Интерес к использованию сополимеров на основе отходов нефтехимии в деревообрабатывающей промышленности базируется на том, что данные полимерные материалы недефицитны, недороги и доступны потребителю.

В ряде работ [1] была показана перспективность применения сополимеров на основе отходов нефтехимии в производстве лакокрасочных материалов, в композиционных составах различного назначения. Необходимо отметить, что в зависимости от природы модификатора и условий проведения процесса, можно получать самые различные продукты. Таким образом, актуальным является модификация выпускаемых в промышленности нефтеполимерных смол (НПС), позволяющая улучшить ряд показателей целевой продукции. Одним из примеров такой модификации является высокотемпературная обработка НПС на основе фракции С₉ вторичным полиметилметакрилатом (ПММА).

Исследования, направленные на поиск новых областей применения полимерных материалов на основе отходов нефтехимии, важны и необходимы. Они позволят решить ряд вопросов экологического характера.

Во-первых, рассмотрим возможность модифицирования нефтеполимерной смолы на основе фракции С₉ отходами, образующимися при производстве синтетических каучуков и

отдельно вторичным полиметилметакрилатом. Одним из перспективных направлений по использованию получаемых продуктов является защитная обработка ДВП и древесины. Данная обработка позволит защитить древесину и ДВП от разрушительного воздействия агрессивных сред и продлить срок службы изделий на их основе.

Модификацию нефтеполимерной смолы на основе фракции C_9 проводили в реакторе. В работе [2] подробно описан процесс модифицирования НПС на основе фракции C_9 отходами, образующимися при производстве синтетических каучуков. Ход процесса контролировали по изменению вязкости системы, молекулярной массы и бромного числа путем периодического отбора проб из реактора. Анализируя экспериментальные данные, можно отметить, что увеличение содержания доли отходов производства бутадиен-стирольного каучука в нефтеполимерной смоле на основе фракции C_9 приводит к увеличению вязкости системы, возрастанию молекулярной массы и снижению бромного числа, характеризующего непердельность. Снижение непердельности (количества двойных связей) может быть связано с тем, что в процессе высокотемпературной переработки смеси двух материалов, один из которых обладает невысокой, а другой высокой молекулярной массой, в первую очередь принимают участие двойные связи. Процесс деструкции полимерных цепей достаточно хорошо изучен и описан в работах [3,4]. Необходимо отметить, что процессы структурирования начинают доминировать над процессами деструкции в том случае, когда в системе содержание молекул с высокой молекулярной массой достигнет определенного минимального значения. Этот минимум молекулярных масс находится в пределах 500-1500. Т.е. полимер, как полимер, в данном случае перестает существовать и переходит в разряд олигомеров. Олигомеры же характеризуются двойственностью, проявляя в одном случае свойства мономеров, а в другом случае – свойства полимеров.

Обладая невысокими значениями молекулярных масс и, соответственно, малыми размерами, данные молекулы должны относительно легко проникать в пористые материалы, заполняя производственные дефекты, повышая прочностные показатели и водоотталкивающие свойства изделий. Особый интерес в этом плане представляет использование олигомерных продуктов в деревообрабатывающей промышленности, так как ДВП, древесина и материалы на ее основе обладают повышенной чувствительностью к действию влаги.

В работе [5] описан процесс модифицирования НПС на основе фракции C_9 вторичным полиметилметакрилатом (ПММА). Ход процесса контролировали по изменению кислотного и бромного чисел [6]. Кислотное число исходной НПС фракции C_9 было равно 0,56 мг КОН/г, бромное число - 140 мг $Br_2/100$ г. Оптимальная дозировка ПММА составляла 5 % мас., при продолжительности - 6 ч и температуре - 210 °С. При данных условиях модификации достигается максимальное возрастание кислотного числа до 11,22 мг КОН/г и снижение бромного числа до 96,8 мг $Br_2/100$ г.

Во-вторых, полученные модифицированные нефтеполимерные смолы были использованы в качестве пропиточных составов для ДВП и древесины осины. Обработку образцов НПС на основе фракции C_9 , модифицированной 6 % масс. коагулятом от производства каучука СКС-30 АРК, с добавкой ~ 10 % масс. сиккатива проводили следующим образом. Предварительно высушенные и взвешенные образцы погружали в пропиточную ванну, содержащую модификатор и выдерживали согласно плану эксперимента в течение заданного времени при температуре 40 °С. Пропитанные образцы вынимали из ванны, подсушивали и подвергали термообработке. После термообработки образцы охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Содержание модификатора в образцах определяли гравиметрическим методом по изменению массы ДВП и древесины осины. Исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента по плану греко-латинского квадрата 4×4 [7]. Изучено влияния таких факторов, как температура

пропиточного состава, продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки. Для каждого фактора были взяты все четыре уровня варьирования.

Свойства ДВП, подвергнутых модифицирующей пропитке, контролировали по изменению таких показателей как прочность при изгибе, водопоглощение, разбухание по толщине. Полученные экспериментальные данные показывают, что условиями, обеспечивающими наилучшие характеристики модифицируемых плит, являются: продолжительность пропитки 60 с; температура термообработки 170 °С и продолжительность термообработки 7 ч. Влияние такого фактора как продолжительность пропитки на свойства ДВП в исследованных интервалах незначительно. Это связано с тем, что ДВП обладает малой плотностью и модифицированная нефтеполимерная смола легко проникает в её структуру за короткий промежуток времени. Важно при этом отметить, что модифицированная нефтеполимерная смола заполняет не только свободное пространство ДВП, но и заполняет производственные дефекты. Это повышает стабильность свойств получаемых ДВП. Наиболее существенное влияние оказывают продолжительность и, особенно, температура термообработки. Это связано с тем, что при повышенных температурах ускоряются процессы структурирования. Образующийся пространственно-структурированный полимерный каркас придает ДВП не только улучшенные гидрофобные свойства, но и повышенные прочностные показатели.

Оценку эффективности применения нефтеполимерной смолы, модифицированной отходами производства бутадienstирольного каучука в качестве пропиточного состава, изучали на образцах древесины осины стандартных размеров 20x20x30 мм. Свойства древесины осины, подвергнутой модифицирующей пропитке, контролировали по изменению таких показателей как водопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях через одни и тридцать суток. Установлено, что наиболее существенное влияние на гидрофобные свойства обработанной древесины оказывают продолжительность пропитки в растворе модифицированной нефтеполимерной смолы, температура и продолжительность термообработки.

Для защитной обработки древесины осины также использовали НПС, модифицированную добавкой ПММА с содержанием 5,0 % масс. ($t_{\text{модиф}} = 210$ °С, $\tau_{\text{модиф}} = 6$ ч). Для пропитки использовали ксилольный раствор данной НПС с массовой долей 51,3 %. Пропитку образцов древесины осины размером 20x20x30 мм проводили погружением в пропиточный раствор согласно плану эксперимента и выдерживали в течение заданных времени и температуры. После чего образцы вынимали из пропитывающего раствора и помещали для термообработки в камеру, в которой при заданной температуре образцы выдерживали определенное время, в соответствии с планом эксперимента. После проведения вышеперечисленных операций образцы подвергали испытаниям, в которых определяли водопоглощение, а также разбухание образцов в радиальном и тангенциальном направлениях согласно общепринятым требованиям. Лучшие показатели были получены через 30 суток. Ниже представлены уравнения регрессии через 30 суток испытаний и погрешность между экспериментальными данными и расчетными значениями:

- водопоглощение, (4,8 %)

$$Y(A, B, C, D) = 1,41 \cdot 10^{-6} (85,345 - 3,609a)(72,45 - 3,047b)(65,23 - 3,810^2c)(60,93 - 0,26d);$$

- разбухание в радиальном направлении, (16,7 %)

$$Y(A, B, C, D) = 1,02 \cdot 10^{-3} (11,68 - 4,910^2a)(8,88 - 0,185b)(10,131 - 0,017c)(9,14 - 0,25d).$$

- разбухание в тангенциальном направлении, (12,5 %)

$$Y(A, B, C, D) = 1,16 \cdot 10^{-3} (9,9 - 5,910^2a)(3,18 - 0,89 \cdot 10^2b)(7,05 - 0,01c)(6,31 - 0,1736d);$$

В заключении, необходимо отметить, что представленные в работах результаты указывают на то, что пропитка ДВП и древесных материалов модифицированным низкомолекулярным сополимером фракции С₉ позволяет их эффективно защитить от неблагоприятных воздействий, продлить срок службы изделий на их основе за счет

снижения показателей водопоглощения и разбухания. Важно, что использование отходов позволяет решать целый ряд экологических проблем.

Список литературы

1. Никулин С.С., Шеин В.С., Злотский С.Н. и др. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырью для органического синтеза. - М.: Химия, 1989.- 240 с.
2. Дмитренко А.И., Филимонова О.Н., Никулина Н.С., Никулин С.С., Вострикова Г.Ю. Применение модифицированной нефтеполимерной смолы для улучшения свойств древесины и изделий на ее основе // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - 2013. - № 6.- С. 33-39.
3. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Мир, 1988. - 446 с.
4. Пчелинцев В.В. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. - 52 с.
5. Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренко А.И., Филимонова О.Н., Востриков А.Г., Никулин С.С. Защитная обработка древесины нефтеполимерной смолой, модифицированной вторичным полиметилметакрилатом // Наука и образование в XXI веке. - Тамбов, часть 24. – 2013. – С. 97–98
6. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаро- взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник. – М.: Химия, 1990.
7. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза – М.: Химия, 1985. – 608 с.

Дмитренко Александр Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Тел. раб. 253-76-59; дом. 235-74-80; моб. 8 903 653 22 67;
E-mail: chem@vglta.vrn.ru.

Никулина Надежда Сергеевна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НИС Воронежской государственной лесотехнической академии. тел. раб. 253-67-22; дом. 227-36-93; моб. 8 950 766 15 15;
E-mail: noodl-on-sky@mail.ru

Филимонова Ольга Николаевна, д-р техн. наук, профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежской государственной технологической академии. Тел. раб. 249-60-24; дом. 248-37-17; моб. 8 920 211 94 63.

Вострикова Галина Юрьевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. тел. раб. 236-93-50; дом. 274-36-55; моб. 8 908 139 62 03;
E-mail: vostr76-08@live.ru.

Никулин Сергей Саввович – д-р техн. наук, профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий. Тел. раб. 249-60-24; дом. 227-36-93; моб. 8 920 21 45 095; E-mail: Nikulin_sergey48@mail.ru

УДК 691.316

А.В. Уколова, О.А. Чернушкин, А.Е. Турченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛООТХОДА МИНЕРАЛОВАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

Статья посвящена теоретическим и практическим исследованиям возможности использования стеклоотхода минераловатного производства при производстве силикатного кирпича. Определены рациональные сырьевые составы, применение которых позволяет повысить прочностные свойства автоклавного силикатного материала при сохранении его уровня качества

Ключевые слова: минеральная вата, «королек», стекловидная аморфная структура, модуль основности, силикатный кирпич

A.V. Ukolova, O. A. Chernushkin, A.E. Turchenko

RESEARCH OF POSSIBILITY OF USE GLASS WASTES OF MINERAL-COTTON PRODUCTION OBTAINING THE SILICATE BRICK

Article is devoted to theoretical and practical researches of possibility of using glass wastes in the mineral-cotton production of a silicate brick. The rational raw compositions which application allows to increase the strength properties of an autoclave silicate material at preservation of its quality level are defined.

Keywords: mineral wool, "regulus", glassy amorphous structure, basicity module, silicate brick

Введение. Большинство технологических процессов производства строительных материалов сопряжено с получением техногенных отходов. Основная их часть может быть использована в технологии, как новых строительных материалов, так и в качестве эффективных добавок в сырьевые смеси при изготовлении традиционных материалов, значительно улучшая их физико-химические и эксплуатационные свойства. Исключение не составляет и технология минеральной ваты.

Теоретическая часть. Процесс получения волокон минеральной ваты связан с предварительным распылением струи силикатного расплава, вытекающего из плавильного агрегата, на отдельные струйки, и стягивание их за счет поверхностного натяжения в «шарики» и последующей процесс вытяжки их в волокно в потоке энергоносителя. Причем процесс этот напоминает собой движение кометы. Силикатный шарик, обладая необходимой вязкостью при температуре 1320-1350 °С под действием энергоносителя движется вперед, оставляя за собой вытягивающиеся из него волокно. При этом сам уменьшается в размере. Наконец, вязкость расплава достигает критической величины. Волокно не способно уже вытягиваться, и шарик, обладая большей массой, отрывается от своего «хвоста». Так образуется «королек» - неременный техногенный отход при производстве минеральной ваты. «Корольком» принято считать не волокнистые включения размером свыше 0,25 мм. Процесс волокнообразования происходит за очень короткое время (тысячные доли секунды). «Королек» и минеральная вата, охлаждаясь за это время, приобретают стекловидную аморфную структуру. В зависимости от способа волокнообразования, вязкости силикатного расплава скорости ее нарастания при охлаждении, скорости потока энергоносителя, количества «корольков» колеблется от 8 до 20 %, что на одну технологическую линию производительностью 100000 м³/год составляет до 2-2,5 тыс. т.

Учитывая, что в объеме производства теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов изделия на основе минеральной ваты составляют 60 %, общая цифра таких техногенных отходов достаточно внушительна.

«Корольки», оставшиеся в минеральной вате, ухудшают ее свойства. Увеличиваются средняя плотность, теплопроводность – важнейшие свойства теплоизоляционных материалов. Для снижения их вредного влияния «корольки» удаляют из минеральной ваты, используя специальные рыхлители. Большая же часть «корольков» улавливается специальным устройством в осадительной камере и шнеком выводится наружу. «Корольки», обладая стеклообразным состоянием, могут проявлять при определенных условиях, реакционную способность, что позволит их использовать как техногенный отход в качестве добавок, улучшающих физико-механические свойства ряда традиционных строительных материалов. Например, асфальтобетона для дорожного покрытия, как добавок снижающих температуру обжига строительной керамики и повышающих ее прочностные показатели. Весьма перспективным может стать использование «королька» в силикатных системах, в частности силикатного кирпича.

Поведение стекловидной фазы при тепловлажностной обработке изучали Боженков В.П., Глуховский В.Д., Волженский А.И. и др.

Боженков П.И. с сотрудниками исследовали поведение стекловидной фазы при высоких температурах в условиях автоклавной обработки ($t > 174$ °С). Они пришли к выводу, что активность стекол зависит от их состава [1]. Так, например кислые стекла типа CS только при высоких давлениях ($P=5-20$ МПа) проявляют активность, в составе цементирующих веществ образуя тоберморит и ксонотлит. Стекла, содержащие в своем составе окислы кальция 30 – 50 %, кремния 40 – 70 %, алюминия до 10 % обеспечивают высокую механическую прочность ($R_{сж} > 100$ МПа) в интервале давлений 1,7 – 20 МПа. Установлено, что стекла с содержанием окислов кальция 25–45 %, кремния 40 – 70 %, алюминия 5 - 18 % в чистом виде практически не могут быть использованы в автоклавных материалах. Результаты исследований Боженкова П.И. свидетельствуют, что повышенные показатели прочности как при высоких, так и при низких давлениях пара имеют стекла с содержанием окислов кальция 30 - 50 %, кремния 20 –30 %, алюминия 25 – 40 % (при $P = 1,7 - 2,6$ МПа, $R_{сж} = 13 - 52$ МПа). При указанной автоклавной обработке стекла этого состава образуют мелкокристаллические новообразования, состав которых трудно идентифицировать.

Значительный объем исследований композиций на основе низкоосновных природных и искусственных стекол выполнен Глуховским В.Д. с сотрудниками. Им была раскрыта возможность создания гидравлических вяжущих, описываемых системой окислов $R_2O - R_2O_3 - SiO_2$ [2, 3]. Процессы твердения таких вяжущих основаны на гидратации безводного щелочного алюмосиликата, диспергации вещества и кристаллизации водных щелочных алюмосиликатов. В работах Глуховского В.Д. сделан вывод о существенном влиянии на условия твердения основности среды. При этом, как отмечает автор, высокоосновные стекла твердеют в обычных условиях, а низкоосновные проявляют гидравлическую активность только в условиях тепловлажностной обработки [2], что в определенной степени может быть отнесено и к «королькам» (см. таблицу).

Авторы указывают, что степень взаимодействия алюмосиликатных стекол с растворами едких щелочей зависит от их химического состава и физического состояния породы и возрастает с увеличением концентрации едкой щелочи и продолжительности тепловой обработки [4, 5].

Изучению поведения стекловидной фазы доменных шлаков и зол при тепловлажностной обработке посвящены работы Волженского А.В.. Установлено, что стекло в шлаках и золах не является аморфным веществом, что отличает их от «корольков». Активность стекловидной фазы зависит от ее состава. Щелочные добавки и повышенная температура активизируют стекловидную фазу.

Однако, анализ имеющихся литературных данных не позволяет получить ответ о возможности использования «корольков», имеющих в своем составе значительное количество стекловидной фазы, характеризующейся широким диапазоном оксидов, способных участвовать, по нашему мнению в синтезе силикатных высокопрочных нанокомплексов по составу близких к природным [6].

Цель данных исследований заключалась в экспериментальной оценке возможности использования стеклоотходов («королька») в технологии автоклавных материалов. При этом предусматривалось установить, типы новообразований возникающих в системах, содержащих стеклоотход, кальций и кремний. Предусматривалось определение прочности при сжатии автоклавного материала, полученного на модельных смесях.

Экспериментальная часть

При исследовании возможности получения минеральной ваты на базе местного сырья ЦЧР параллельно изучался и химический состав «корольков», полученных при заводских испытаниях различных видов сырья. Он представлен в табл. 1. Из приведенных данных следует, что химический состав «корольков» определяется химическим составом исходных сырьевых компонентов. Модуль основности (M_o) всех представленных в таблице «корольков» меньше единицы. Исключение составляет лишь доменный шлак НЛМЗ (г. Липецк), у которого модуль основности близок к единице. Из таблицы видно, что химическая активность «корольков» на основе всех рассмотренных шихт близка.

Таблица 1

Химический состав и модуль основности «корольков»

№	Состав шихты	Химический состав, %					M_o
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
1	Мергель Лискинского месторождения	41,27	11,62	3,47	42,18	0,65	0,81
2	Мергель Подгоренского месторождения	45,19	11,90	4,28	37,07	1,71	0,68
3	Мергель Рыжковского месторождения Курской области	49,75	9,58	2,67	37,25	0,75	0,64
4	Доменный шлак НЛМЗ	40,32	7,44	0,93	41,74	3,26	0,94
5	Доменный шлак НЛМЗ с боем керамического кирпича (до 15 %)	46,16	8,20	1,31	36,06	2,83	0,72

В работе использовалась методика рассмотрения модельных систем (табл. 2), в последовательности от простых двухкомпонентных к более сложным трех- и четырехкомпонентным (вода принималась за компонент). В опытах использован стеклотход - «королек», известь, кварцевый песок, предварительно отмытый от глинистых и илистых примесей.

Стеклотход «королек» ВЗСК содержит окислы: CaO = 15 – 20 %; SiO₂ (35 – 40 %); Al₂O₃ (10 – 20 %); MgO (5 – 10 %); Fe₂O₃ (5 – 10 %); Na₂O + K₂O (1 – 2 %).

CaO – химически чистая. Песок Малышевского месторождения.

Соотношение компонентов в исследуемых системах

Система	Содержание компонентов, частей по массе			
	Известь (СаО)	Песок (SiO ₂)	стеклоотход («королек»)	H ₂ O
Двухкомпонентная	-	-	1	0,5
Трехкомпонентная	0,5	-	1	1
	-	1	2	2
Четырехкомпонентная	0,5	0,5	1	1
	1	0,25	1	2,5

Исходные материалы дозировались с точностью 0,01 г и в сухом состоянии растирались совместно в агатовой ступке в течение 10 мин. После добавления рассчитанного количества воды проводилось перемешивание до получения однородной массы. Подвижность во всех смесях была постоянная (22 см). Раствор помещался в платиновый стакан и закрывался платиновой крышкой. Гидротермальная обработка осуществлялась при 174 °С (Р = 0,8 МПа) по режиму: подъем давления – 1,5 ч, длительность изотермической выдержки – 8 ч, охлаждение автоклава – 4 ч. Материал, полученный после автоклавной обработки смесей, подвергался дифференциально - термическому и рентгенографическому анализам. Путем сопоставительного рассмотрения результатов выявлялся фазовый состав новообразований. В дальнейшем из модельных смесей формовались образцы 2х2х2 см. Образцы проходили автоклавную обработку по указанному выше режиму. После чего они образцы хранились 3 суток в эксикаторе, а затем испытывались на прессе. Результаты статистически обрабатывались при вероятности 0,95. Данные механических испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты механических испытаний образцов

№ серии	Средний показатель предела прочности при сжатии по серии, R _{сж} , МПа	Дисперсия, S, МПа	Коэффициент вариаций, C _v	Коэффициент конструктивного качества, К
1	-	-	-	-
2	2,0 ±0,1	0,3	14	0,91
3	0,7 ±0,1	0,05	6,7	0,22
4	14,8 ±0,1	1,5	10	5,17
5	3,2 ±0,1	0,5	14	2,83
К*	6,0 ±0,1	0,9	15	2,88

*Примечание: К – контрольные образцы (известь 30 % + песок 70 % + вода);

Образцы первой серии разрушились при распалубке.

Анализ результатов исследования двухкомпонентной системы («королек» - вода) показал очень незначительную прочность (образцы разрушились при распалубке). По

результатам испытаний трехкомпонентной системы можно отметить некоторое увеличение прочности в образцах, содержащих «королек» - $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$. Несущественное повышение прочности показали образцы, содержащие «королек» - $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Четырехкомпонентные системы имели более высокую прочность, чем двух- и трехкомпонентные. В образцах серии 5 коэффициент конструктивного качества увеличен в 1,8 раза по сравнению с аналогичным показателем контрольных образцов, полученных на основе известково-песчаной смеси.

Таким образом, результаты испытаний рассматриваемых систем позволяют сделать вывод о преимуществах четырехкомпонентной системы, содержащей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (0,5 части), SiO_2 - (0,5 части), «королек» - (1 часть), H_2O - (1 часть) по сравнению с другими рассматриваемыми системами.

Результаты рентгенографического и дифференциально-термического анализов модельных системы свидетельствуют о том, что в двухкомпонентной системе не возникают новообразования. Экзоэффекты при 845 °С, 890 °С являются результатом перекристаллизации стекловидной фазы, а эндоэффект 700 °С, 770 °С – декарбонизации незначительного количества карбонатных соединений.

В трехкомпонентной модельной системе, содержащей стекловидную фазу, окись кальция и воду после автоклавной обработки обнаружено большое количество гидроокиси кальция, о чем свидетельствует самая сильная линия на рентгенограмме с межплоскостным расстоянием 0,268 нм и эндоэффект при 550 °С на кривой ДТА (см. рис.). В образцах присутствуют карбонаты кальция. Снижение интенсивности линий с межплоскостным расстоянием 0,285 нм свидетельствует об уменьшении исходной стекловидной фазы.

Трехкомпонентная модельная система «королек» - $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ после автоклавной обработки содержит кварц, о чем свидетельствует эндоэффект – 575 °С. Экзоэффект при температуре + 850 °С и + 885 °С указывает на наличие стеклофазы, количество которой уменьшилось по сравнению с системой «королек» – H_2O . Это находит подтверждение рентгенографическим анализом (см. рис.).

В четырехкомпонентной системе (см. табл. 2) присутствует гидроокись кальция (эндоэффект 520 °С), α – кварц (эндоэффект при – 575 °С), и образуются гидросиликаты кальция С – S – Н (11), о чем свидетельствует экзоэффект при температуре + 880 °С и линии с межплоскостными расстоянием 0,535; 0,307; 0,290; 0,183 нм на рентгенограмме (см. рис.). Наблюдается значительное уменьшение исходной стекловидной фазы.

В четырехкомпонентной системе 5 (см. табл. 3) присутствует большое количество гидроокиси кальция, что подтверждается эндоэффектом 520 °С на кривой ДТА (см. рис.). Имеется небольшое количество α – кварца, карбонатных соединений, о чем свидетельствуют эндоэффекты на кривой ДТА соответственно при температурах при 575 °С и 800 °С. Незначительный эффект при 400 °С и результаты рентгенографического анализа указывают на образование небольшого количества α - C_2SH , а содержание исходной стекловидной фазы уменьшилось.

Анализы рентгенографического и дифференциально – термического анализов позволяют сделать вывод об активном поведении стекловидной фазы «королек» в четырехкомпонентных системах, особенно, в системе содержащей CaO (0,5 части) - SiO_2 (0,5 части) – «королек» (1 часть) – H_2O (1 часть). Окись кальция и температурный фактор активизирует стекловидную фазу. Возможно образование при гидротермальном синтезе мелкокристаллических фаз более сложного состава из-за присутствия в «королке» MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , которые трудно различимы с помощью рентгенографического и дифференциально-термического анализов. На наш взгляд целесообразным будет использование активизации за счет применения более высоких температур ($t \geq 174$ °С) при автоклавной обработке.

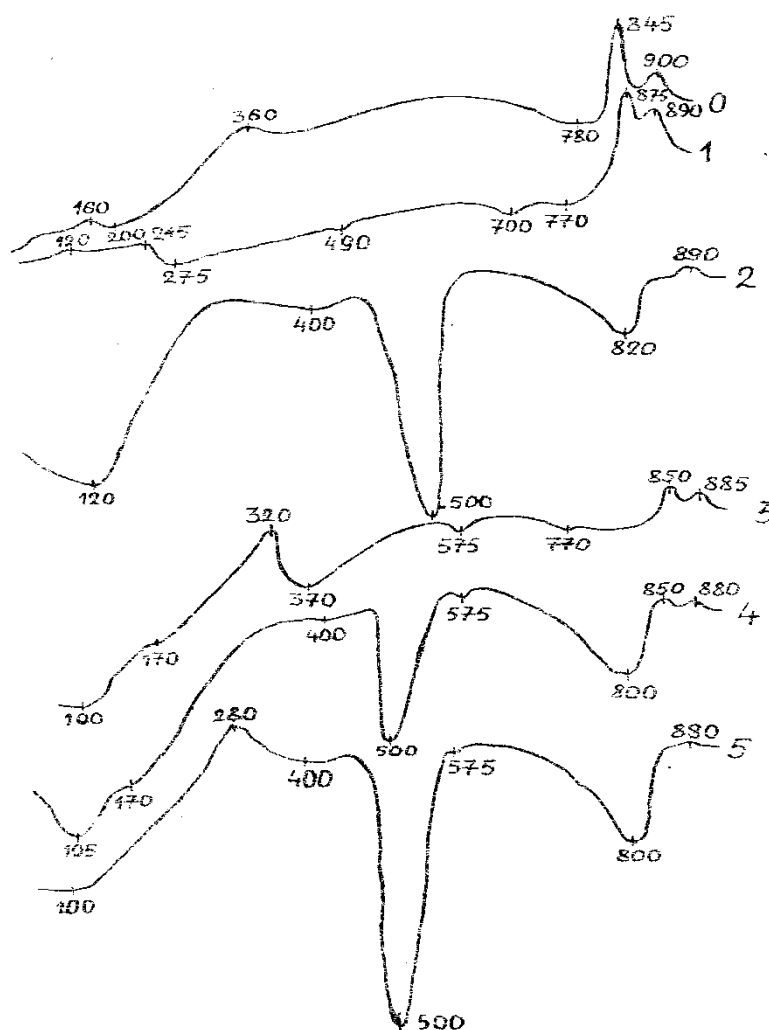


Рисунок. Результаты дифференциально-термического анализа исследованных модельных систем

Обозначено: 0 – стеклоотход до автоклавной обработки;

1 - стеклоотход – H₂O;

2 - CaO - стеклоотход – H₂O;

3 - SiO₂ – стеклоотход – H₂O;

4 - CaO (0,5 ч) – SiO₂ (0,5 ч) – стеклоотход (1 ч) – H₂O (1 ч);

5 - CaO (1 ч) – SiO₂ (0,25 ч) – стеклоотход (1 ч) – H₂O (2,5 ч).

Рациональным является применение четырехкомпонентной системы содержащей стеклоотход, известь, песок и воду с оптимальным соотношением компонентов. Такой состав обеспечивает достаточно высокую прочность. Учитывая реакционную способность «королька» и то, что в отвал Воронежского комбината строительных материалов (ВКСМ) ежегодно поступает значительное количество этого ценного продукта, была поставлена цель – изыскать возможность использования «королька» в технологии силикатного кирпича. В задачи исследования входило повышение его марки.

«Королек» был размолот до удельной поверхности 3000 – 3500 см²/г и введен в сырьевую смесь заводского состава с необходимой влажностью. Активность известково-песчаной смеси составляла 8 %. Из смеси формовались образцы-цилиндры диаметром и высотой 5 см при давлении 200 кг/см². Отформованные образцы подвергались автоклавной

обработке при заводском режиме (давление 0,8 МПа, изотермическая выдержка - 8 часов). Для определения оптимальных составов сырьевой смеси применялось вероятностно-статистическое моделирование на базе активного планирования эксперимента. Был выполнен двухфакторный эксперимент. Уровни варьирования независимых переменных представлены в табл. 4.

Таблица 4

Уровни варьирования независимых переменных

Независимые переменные	Значения на уровнях		
	-1	0	+1
X ₁ – добавка «королька»	2	6	10
X ₂ – влажность смеси	4	6	8

Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики. Доверительные интервалы оценок получаемых показателей прочности определялись на основании результатов испытаний малых выборок с использованием распределения Стьюдента с надежностью 0,95. Взаимосвязь прочности образцов силикатного кирпича с изучаемыми технологическими факторами может быть описана уравнением:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + B_1X_1^2 + B_2X_2^2$$

Матрица планирования полного факторного эксперимента типа 2² (Д – оптимальное) и результаты выполненных исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Уровни варьирования входных параметров		Предел прочности при сжатии образцов силикатного кирпича, R _{сж} , МПа	S, МПа	C _v , %
	X1	X2			
1	+1	+1	17	3,2	5,0
2	+1	-1	12	3,1	4,8
3	-1	-1	20	3,3	10,4
4	-1	-1	13	7,4	13,7
5	+1	0	18	2,5	4,3
6	-1	0	19	4,0	10,4
7	0	+1	19	3,2	7,4
8	0	-1	12	3,3	8,6
9	0	0	21	4,4	9,6
10	0	0	21	2,1	4,2
11	0	0	20	5,0	10,5
12	0	0	20	5,2	11,3
К	-	-	13	1,5	2,8

На основании результатов исследования получена функциональная зависимость прочности при сжатии образцов силикатного кирпича и изучаемых технологических параметров.

$$Y(R_{сж}) = 19,89 - 0,83X_1 + 3,17X_2 - 0,50X_1X_2 - 0,83X_1^2 - 3,83X_2^2$$

Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что максимальный предел прочности при сжатии (19 – 20 МПа) достигнут в составах содержащих 2 и 6 % «королька» при влажности смеси 6 и 8 %. Прочность увеличилась в 1,6 – 1,7 раза по сравнению с контрольными образцами. Увеличение прочностных показателей очевидно, связано с синтезом наноструктурных элементов сложного состава, являющихся аналогами природных, что не противоречит выполненным ранее исследованиям [6].

Подтверждена возможность использования отходов минераловатного производства «корольков» в качестве активной составляющей силикатных систем, позволяющих повысить экономические, эксплуатационно-технические характеристики таких систем, в частности силикатного кирпича. Использование более высоких температур автоклавной обработки (более 174 °С) позволит получать в составе силикатных материалов более долговечные новообразования.

Список литературы

1. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов. – Л.:Стройиздат, 1978. - 368 с.
2. Волженский А.В. т др. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах. - М., Стройиздат, 1969.
3. Гладких К.В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол. - М.: Стройиздат, 1976. - С. 255.
4. Калашников В.И., Хвастунов В.Л., Карташов А.А Новые геополлимерные материалы из горных пород активизированные малыми добавками шлака и щелочей // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы восьмых акад. чтений. РААСН. - Самарский гос. арх. - строит. ун-т. – Самара, 2004. - С. 205 -209.
5. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. - Киев.: Будивельник, 1978. - С. 255.
6. Уколова А.В. Исследование условий получения автоклавных бетонов с улучшенными свойствами. – Дис...канд. техн. наук. - Воронеж, 1981. - 216 с.

Уколова Альбина Васильевна - к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Чернушкин Олег Аркадьевич - к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Турченко Алла Евгеньевна - к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail allaevgen@mail.ru Тел. (473)2-71-52-35

УДК 691.32: 691.217-022.532

Е.Н. Прудков, М.С. Закуражнов

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований свойств золь нанокремнезема и их влияние на физико-механические свойства мелкозернистого бетона.

Ключевые слова: модификация, мелкозернистый бетон, нанокремнезем.

E.N. Prudkov, M.S. Zakurazhnov

FINE GRAINED CONCRETE MODIFICATION BY NANOSILICA

The article presents the results of experimental studies of the properties of sols nanosilica and their influence on physical and mechanical properties of fine-grained concrete.

Keywords: modification, fine-grained concrete, nanosilica

В последние десятилетия возрос интерес к разработкам в области получения и исследования нанодисперсных систем и их применения в бетоне. Одна из схем золь-гель процесса позволяет получать нанодисперсный кремнезем на основе поликонденсации кремниевых кислот водных растворов [1].

Авторами проведены исследования влияния кремнеземистых добавок в виде золь нанокремнезема на физико-механические свойства мелкозернистого бетона.

Для исследований использовались золи нанокремнезема ООО НПФ «Наносилика» со следующим содержанием аморфного кремнезема SiO_2 :

- золь, обозначенный (ГВ) с содержанием SiO_2 – 225 г/дм²;
- золь, обозначенный (МВ) с содержанием SiO_2 – 175 г/дм²;
- золь, обозначенный (СН) с содержанием SiO_2 - 140 г/дм²;

Содержание SiO_2 в нанокремнеземе составляет 95%.

Наночастицы SiO_2 первоначально содержались в составе стабильных водных золь. Водные золи вводили в систему цемент-песок-вода с добавлением к воде затворения и с последующем перемешиванием. Кроме кремнезема в исходном водном растворе находятся и другие компоненты, концентрации которых приведены в таблице.

Таблица

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора

Компонент	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Fe}^{2+, 3+}$	Al^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_3BO_3	SiO_2 общ
Концентрация, мг/л	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Для качественного и количественного анализа размеров частиц в образце золь, использованных в экспериментах, были проведены определения на приборе ZetaPlus.

Выполнено определение размеров наночастиц в золе ГВ (рис. 1), показана гистограмма распределения частиц в золе по размерам для образца и результаты определения среднего

диаметра наночастиц для золя ГВ. Из приведенных ниже данных следует, что для образца ГВ минимальный размер частиц составил 44,7 нм. Среднее значение диаметра частиц 88,63 нм, на частицы с диаметрами 44,7-100 нм приходится 60-62 % всей массы кремнезема.

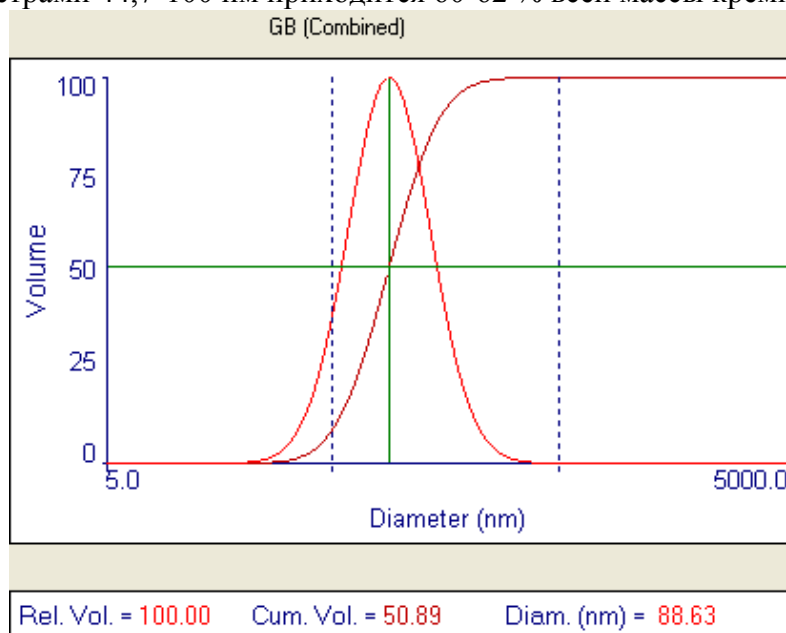


Рис. 1. Средний диаметр частиц образца золя ГВ

Для золя МВ минимальный размер частиц составил 25,0 нм. Среднее значение размера частиц 59 нм. Для зольей ГВ, СН минимальный размер составил 45 нм и средний размер 60 нм.

ИК спектры образцов зольей (рис. 2) регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr (1,5 : 300) с разрешением 4 см⁻¹.

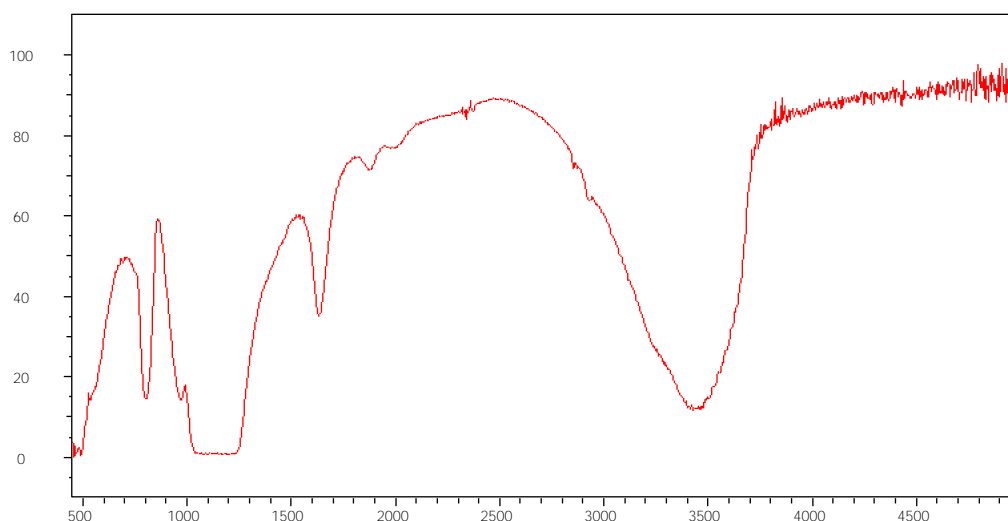


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения образца золя ГВ

Установлено, что в составах нанозольей на ИК-спектрах увеличивается интенсивность максимум в диапазоне 1120 см⁻¹, соответствует колебаниям связей Si-O-Si и Si-O. Также присутствуют валентные колебания связей O-H (связанная форма) в виде широкой полосы в области 3430 см⁻¹.

При проведении исследований добавок золой МВ, ГВ, СН были приняты следующие дозировки золой нанокремнезема: 0,01; 0,05; 0,1 (значения указаны в % от массы цемента в пересчете на сухое вещество) [2].

При этом дозировка добавок золой рассчитывалась исходя из плотностей раствора золя и содержания аморфного SiO_2

Изготовление образцов и определение прочности на сжатие и растяжение при изгибе экспериментальных образцов мелкозернистого бетона производилось в соответствии с ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 30744-2001 и ГОСТ 26633-2012, определение плотности мелкозернистого бетона производилось по ГОСТ 12730.1-78. Твердение образцов осуществлялось при тепловлажностной обработке и естественного твердения. Результаты испытаний приведены на рис. 3 -7.

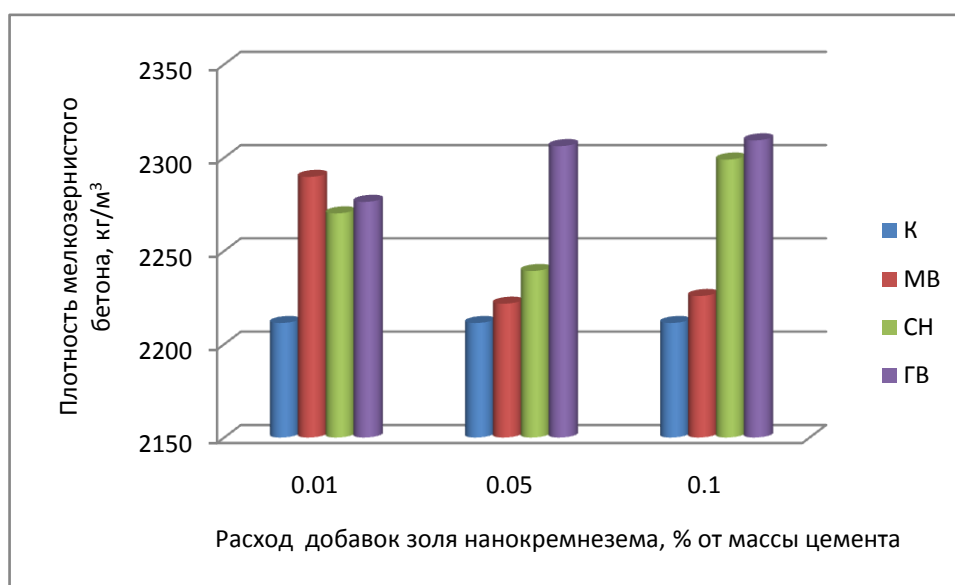


Рис. 3. Зависимость плотности мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток от вида и расхода добавок золя нанокремнезема МВ, СН, ГВ

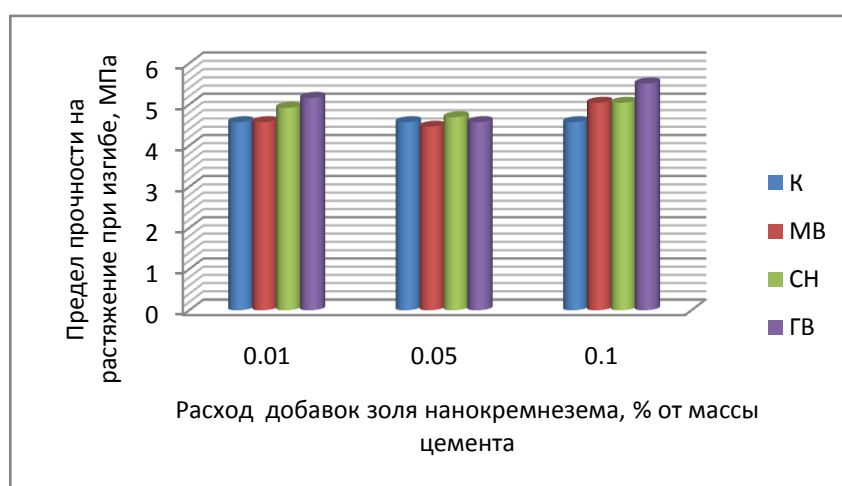


Рис. 4. Зависимость прочности на растяжение при изгибе образцов мелкозернистого бетона после ТВО от вида и расхода добавок золя нанокремнезема МВ, СН, ГВ

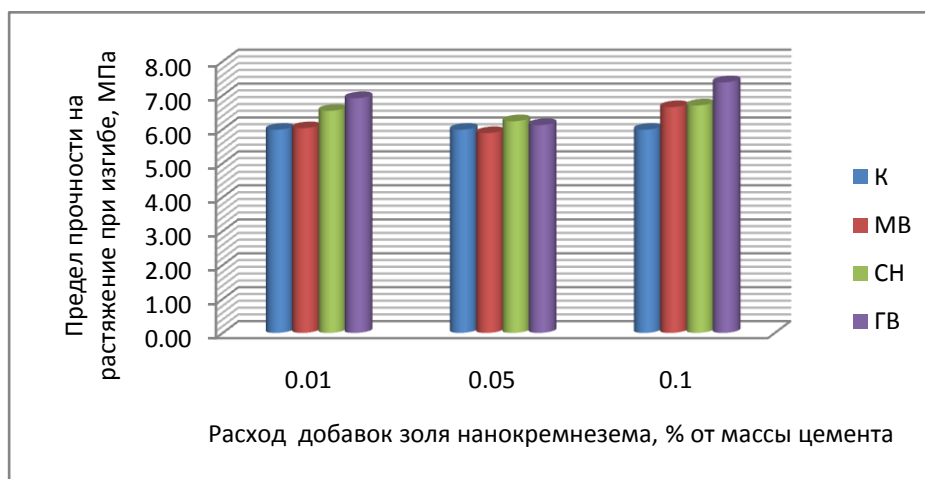


Рис. 5. Зависимость прочности на растяжение при изгибе образцов мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток от вида и расхода добавок золя нанокремнезема MB, CH, GB

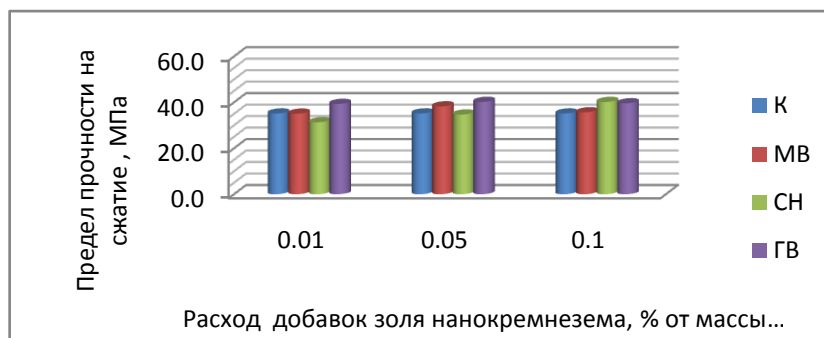


Рис. 6. Зависимость прочности на сжатие образцов мелкозернистого бетона после ТВО от вида и расхода добавок золя нанокремнезема MB, CH, GB

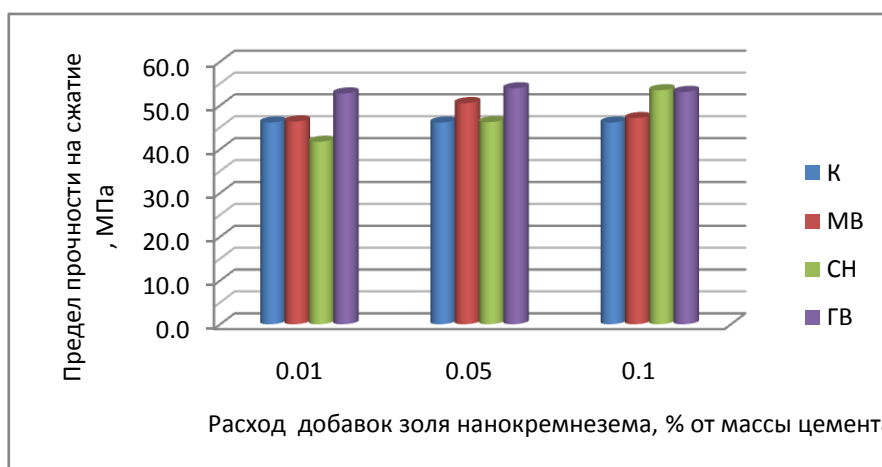


Рис. 7. Зависимость прочности на сжатие образцов мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток от вида и расхода добавок золя нанокремнезема MB, CH, GB

По результатам испытаний установлено, что наилучшие физико-механические свойства образцов мелкозернистого бетона получается при применении добавки золя GB.

По результатам испытания образцов мелкозернистого бетона с золом нанокремнезема ГВ установлено:

1. Плотность мелкозернистого бетона зависит от расхода добавки золя нанокремнезема ГВ. При расходе добавки в диапазоне 0,01 – 1 % от массы цемента, плотность бетона по сравнению с контрольным (бездобавочным) составом имеет тенденцию как понижения, так и повышения плотности.

2. Прочность образцов мелкозернистого бетона на растяжение при изгибе зависит от расхода добавки золя нанокремнезема ГВ. При расходах свыше 0,01 % до 0,25 % прочность на растяжение при изгибе образцов с добавкой золя нанокремнезема ГВ возрастает по сравнению с контрольным. При расходе золой 0, 5% происходит снижение прочности на растяжение при изгибе образцов бетона. При расходах золой свыше 0,5% до 1% происходит рост прочности на растяжение при изгибе образцов.

3. Прочность образцов мелкозернистого бетона на сжатие также зависит от расхода добавки золя нанокремнезема ГВ. При расходе 0,01% прочность на сжатие образцов с добавкой золя ГВ возрастает на 5,2 % по сравнению с контрольными (бездобавочными). При расходе золя 0,05 % наблюдается рост прочности на сжатие образцов бетона с добавкой золя ГВ – на 11,6 %. При расходе 0,1 % прочность на сжатие образцов с добавкой золя ГВ возрастает на 20,3 % по сравнению с контрольными (бездобавочными). При расходе золя 0,25 % наблюдается рост прочности на сжатие образцов бетона с добавкой золя ГВ – на 24,8 %. Такой расход золой ГВ является оптимальным для прочности на сжатие, т.к. дальнейшее увеличение расхода золя ГВ приводит к снижению прочности на сжатие.

Список литературы

1. Шабанов Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. – 208 с.
2. Закуражнов М.С. Модифицирование мелкозернистых бетонов добавками золя нанокремнезема // Научное периодическое издание «Известия Тульского государственного университета» Серии: Технические науки. – Тула: Изд-во ТулГУ. - 2012, вып.9. - С.238-245.

Прудков Евгений Николаевич, к.т.н., доцент кафедры «ССМиК» ТулГУ
Закуражнов Максим Сергеевич, ассистент кафедры «ССМиК» ТулГУ

УДК 539.87

А.А. Лукин, А.К. Тарханов, О.А. Лукин

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 20 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И СКОРОСТЯХ НАГРУЖЕНИЯ

Исследуются основные механические свойства стали 20 при различных температурах и скоростях нагружения

Ключевые слова: *конструкционные свойства, энергетические параметры, работа разрушения, предел текучести, зарождение и распространение трещины*

A.A. Lukin, A.K. Tarkhanov, O.A. Lukin

MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL 20 AT VARIOUS TEMPERATURES AND LOADING SPEEDS

The main mechanical properties of steel 20 at various temperatures and loading speeds are investigated.

Keywords: *constructional properties, energy parameters, the work of destruction, limit of fluidity, the nucleation and crack*

Введение. Несмотря на все более широкое использование неметаллических материалов, металлы и сплавы останутся и в ближайшем будущем основным конструкционным и инструментальным материалом.

В настоящей работе была поставлена задача изучения основных механических свойств стали 20 в различном исходном состоянии при значительном (на четыре порядка) различии в скоростях нагружения и температурах эксперимента от криогенных до повышенных с оценкой возможностей проведения высокоскоростных испытаний. Это поможет наиболее полно определить рабочие характеристики материала и выявить различные дефекты, возникшие в нем при термообработке, что важно учитывать при разработке реальных конструкций во избежание внезапных разрушений. Химический состав материала оговорен в ГОСТ 1050-74. Виды термообработки и механические свойства, а также рекомендации по применению оговорены в ГОСТ 4041-71 и ГОСТ 1577-81.

Теоретическая часть. Испытания на одноосное растяжение сравнительно легко подвергаются анализу, позволяют по результатам одного опыта определить сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов. [1]. Для испытаний на растяжение использовались образцы стандартной формы и размера [2], и испытательная машина Р-20 [3], объединяющая нагружающий, измерительный и регистрирующий механизмы. Для оценки способности стали переносить ударные нагрузки проводились динамические испытания на ударный изгиб образцов с U- и V-образным надрезом [4-5]. В настоящей работе исследовалась сталь 20 (ГОСТ 1050 – 74) при различных температурах и скоростях нагружения. Эту сталь используют без термообработки (категория 1) и после нормализации (категория 2) для крюков кранов, патрубков, болтов муфт, вкладышей подшипников и других деталей, работающие при температуре от минус 40 до 450 °С под давлением, а после закалки и отпуска (категория 4): для шестерней, червяков и других деталей.

Обсуждение результатов. Анализ механических свойств стали категории 1. Сталь

кованная категории 1 (согласно ГОСТ 1050-74) показала низкую чувствительность к изменениям скорости деформации на четыре порядка. Прочностные характеристики, такие как σ_b и $\sigma_{0,2}$ вне зависимости от температуры испытаний уменьшались с увеличением скорости на величину, не превышающую 10 %, в то время как показатели пластичности, такие как δ и ψ , при 20 °С и 200 °С практически не зависели от скорости деформации, за исключением испытаний при криогенных температурах, когда повышение скорости деформации заметно снижало пластичность (табл. 1-3). Причиной тому может служить структура стали (рис. 1), представляющая собой наклепанный феррит и крупнопластинчатый перлит.

Таблица 1

Механические свойства кованой стали 20
при разных скоростях деформации и температуре 20 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	488	337	24	69
10 ²	479	324	23	69

Таблица 2

Механические свойства кованой стали 20
при разных скоростях деформации и температуре минус 196 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	1151	1047	12,0	32
10 ²	1137	1068	2,8	13

Таблица 3

Механические свойства кованой стали 20
при разных скоростях деформации при температуре 200 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	786	683	20	48
10 ²	775	647	19	46

Полученные результаты позволяют рекомендовать возможность проведения экспрессных определений статических механических характеристик углеродистой

конструкционной стали категории 1 в рабочем интервале температур изделия вне зависимости от рабочих скоростей нагружения.



Рис. 1. Структура стали 20 в состоянии поставки (x120)

Анализ механических свойств стали категории 2. После нормализации с 900 °С сталь 20, имевшая ферритно – перлитную структуру (рис. 2) с невыявленным третичным цементитом, показала явную и однозначную зависимость механических свойств (табл. 4- 6) от скорости деформации. Установлено, что при изменении скорости деформации с 10^{-2} с^{-1} до 10^2 с^{-1} заметно падали прочностные характеристики, такие как временное сопротивление σ_b , и предел текучести $\sigma_{0,2}$ при всех выбранных температурах испытаний (20 °С, 200 °С и минус 196 °С). Относительное удлинение δ , характеризующие способность материала к равномерной деформации, заметно не меняло своей величины при 20 °С и 200 °С, но почти в три раза возрастало при высоких скоростях деформации в области криогенных температур, в то время как основной показатель пластичности (относительное сужение ψ) при всех выбранных температурах эксперимента повышал свое значение с ростом скорости деформации, причем тем выше, чем ниже была температура испытаний. Так, если при 200 °С рост относительного удлинения составлял 14 %, то при 20 °С уже 70 %, а при минус 196 °С – 110 %, что макроскопически подтверждается видом зоны разрушения.

Пониженное значение величин σ_b и $\sigma_{0,2}$ при высоких скоростях деформации можно объяснить локализованным диссипативным нагревом полосы скольжения при высокоскоростном движении дислокации в ферритной составляющей стали, что помогает им в преодолении барьеров, в то время как при малых скоростях деформации тепло успевает релаксировать, и начинают сказываться явления наклепа. Очевидно, что роль локализованного диссипативного нагрева должна возрастать с понижением температуры. Действительно, снижение температуры эксперимента с 200 °С до 20 °С и минус 196 °С с ростом скорости деформации давало уменьшение σ_b на 14 %, 25 % и 30 % соответственно, что хорошо согласуется с вышеприведенными данными по изменениям величины ψ_0 и процентными соотношениями между величинами σ_b и $\sigma_{0,2}$ полученными при 200 °С, 20 °С и минус 196 °С.

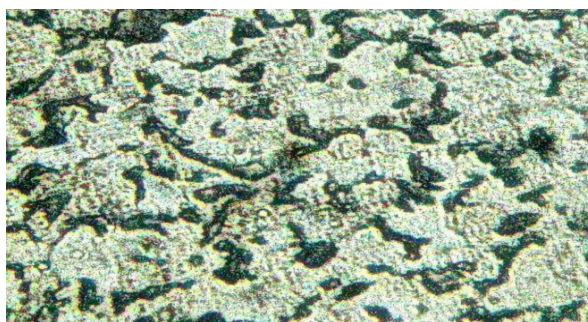


Рис. 2. Структура нормализованной стали 20 (x120)

Таблица 4

Механические свойства стали 20
после нормализации и разных скоростях деформации при температуре 20 °С

Скорость деформации, c^{-1}	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10^{-2}	538	320	35	42
10^2	429	200	34	71

Таблица 5

Механические свойства стали 20
после нормализации и разных скоростях деформации при температуре минус 196 °С

Скорость деформации, c^{-1}	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10^{-2}	989	863	2,8	19
10^2	758	632	8,0	40

Таблица 6

Механические свойства стали 20
после нормализации и разных скоростях деформации при температуре 200 °С

Скорость деформации, c^{-1}	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10^{-2}	657	329	16	51
10^2	574	221	18	58

Уменьшаясь с понижением температуры, эти соотношения при скорости деформации, равной $10^{-2} c^{-1}$, составили 99 %, 68 % и 14 % соответственно, и имеют постоянную тенденцию к росту с увеличением скорости деформации при каждой температуре эксперимента до значений 160 %, 114 % и 20 %.

Несколько повышенные значения σ_b и $\sigma_{0,2}$ при 200 °С по сравнению с испытаниями при комнатных температурах можно связать с вероятным выделением

третичного цементита по телу ферритной составляющей (рис. 3) во время выдержки образца при 200 °С, а также с возможным дополнительным закреплением дислокаций примесными атмосферами, что проявляется в появлении площадки и даже зуба текучести на деформационной кривой.

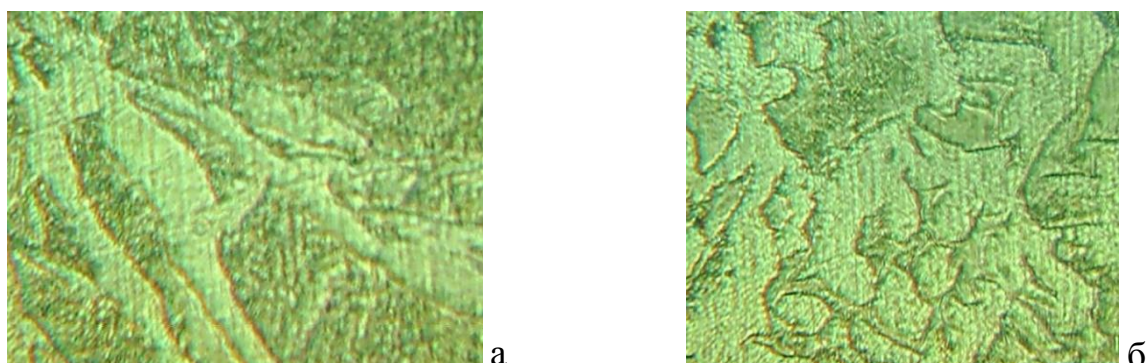


Рис. 3. Структура стали 20 категории 2 до и после длительного нагрева:
а – до нагрева (x820); б – после нагрева (x820)

Показав отсутствие скоростной зависимости способности стали к равномерной деформации при схеме линейного деформированного состояния в температурном интервале от 20 °С до 200 °С, сталь 20 после нормализации при объемной схеме деформированного состояния заметно повышала свою пластичность с ростом скорости деформации, что вместе с данными о снижении величины $\sigma_{0,2}$ может быть использовано при выборе технологических режимов обработки металла давлением (ОМД).

Анализ механических свойств стали категории 4. Не столь однозначно вела себя сталь 20 категории 4 (после закалки с 850 °С и отпуска при 600 °С) (таблицы 7, 8, 9). Имея структуру сорбита отпуска (рис. 4) при температурах 200 °С и минус 196 °С, сталь показала снижение значений σ_b , при большой скорости деформации, но при 20 °С временное сопротивление при скорости деформации 10^2 с^{-1} оказалось выше, чем при скорости 10^{-2} с^{-1} . Вероятной причиной последнего можно считать превалирующую роль наклепа в таких условиях эксперимента, так как малые размеры пластичной структурной составляющей – феррита уменьшают длину свободного пробега дислокаций, повышая значимость высокой плотности границ зерен.

Если предположение о выделении третичного цементита по телу ферритной составляющей при нагреве 200 °С, подтверждаемое металлографией (рис. 4), верно, тогда становится понятным повышение прочностных характеристик при этой температуре также и при малых скорости деформации (10^{-2} с^{-1}) по сравнению с аналогичными испытаниями при 20 °С. В то же время при больших скоростях деформации диссипативный нагрев, сложенный с внешней температурой в 200 °С, может облегчить дислокациям преодоление этих мелкодисперсных выделений, что объясняет снижение величин $\sigma_b^{+200\text{ °С}}$ и $\sigma_{0,2}^{+200\text{ °С}}$ по сравнению с $\sigma_b^{+20\text{ °С}}$ и $\sigma_{0,2}^{+20\text{ °С}}$ в этих условиях (табл. 7 и 9). Косвенным подтверждением тому служит и снижение $\sigma_b^{-196\text{ °С}}$ и $\sigma_{0,2}^{-196\text{ °С}}$ при росте скоростей деформации (табл. 8).

Таким образом, при необходимости высокочастотных исследований механических свойств качественных углеродистых сталей категорий 2 и 4 следует учесть поправки на возможные изменения в свойствах, а при вероятной эксплуатации изделий из этой стали в высокоскоростном режиме обязательно проводить высокоскоростные испытания на механические свойства.

Таблица 7

Механические свойства стали 20
после закалки и отпуска и разных скоростях деформации при температуре 20 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	502	406	26	50
10 ²	671	498	20	52

Таблица 8

Механические свойства стали 20
после закалки и отпуска и разных скоростях деформации при температуре минус 196 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	554	412	14	68
10 ²	397	297	18	66

Таблица 9

Механические свойства стали 20
после закалки и отпуска и разных скоростях деформации при температуре 200 °С

Скорость деформации, с ⁻¹	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
10 ⁻²	1079	1079	27	57
10 ²	745	719	10	35

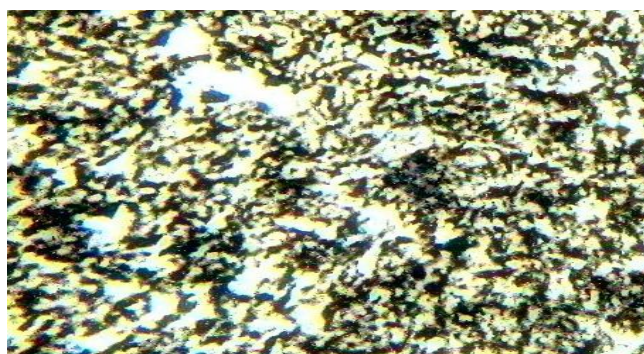


Рис. 4. Структура стали 20 после закалки и отпуска (x120)

Выводы. По результатам исследований было установлено, что уровень чувствительности стали 20 к воздействию внешних факторов (температуры, скорости деформации, схемы нагружения) связан с исходным структурным состоянием.

Список литературы

1. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. – 2-изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
2. ГОСТ 1497-84. Методы испытаний на растяжение. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1984. – 35 с.
3. ГОСТ 28840-90. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1990. – 37 с.
4. ГОСТ 9454-60. Метод определения ударной вязкости при нормальной температуре. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1960. – 19 с.
5. ГОСТ 9455-60. Метод определения ударной вязкости при низких температурах. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1960. – 33 с.

Лукин Анатолий Александрович - к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения и физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: toto_luk@mail.ru

Тарханов Андрей Константинович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru

Лукин Олег Анатольевич - к.ф.-м.н., доцент кафедры экономики Московского института инженеров транспорта (МИИТ, Воронежский филиал).

УДК 666.972.16

А.А. Леденев, В.Т. Перцев, Джафар Рамадан Аль Судани

КОМПЛЕКСНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПРИДАНИЯ БЕТОНАМ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Показано, что на эффективность действия разработанных модификаторов существенное влияние оказывает вид минерального компонента и химической добавки, совместное использование которых способствует взаимному усилению эффективности действия отдельных компонентов.

Ключевые слова: *добавки для бетона, ускорители твердения, противоморозные добавки, комплексные модификаторы*

A.A. Ledenev, V.T. Pertsev, Jafar Ramadan Al Sudani

COMPLEX MODIFIERS OF THE MULTIFUNCTIONAL ACTIONS FOR IMPARTING SPECIAL PROPERTIES OF CONCRETES

It's shown, that on efficiency of action of the developed modifiers essential influence renders a kind of a mineral component and the admixtures which sharing promotes mutual strengthening of efficiency of action of separate components.

Keywords: *admixtures for concrete, hardening accelerators, antifreeze admixtures, complex modifiers*

Введение. В современном строительстве используется широкая номенклатура различных добавок, позволяющих придавать бетонным смесям и бетонам специальные свойства [1, 2]. В частности, одним из способов зимнего бетонирования является введение в бетонные и растворные смеси противоморозных добавок, способствующих нормальному протеканию процессов гидратации цемента [3]. Противоморозные добавки нашли широкое применение при возведении монолитных и сборно-монолитных конструкций, при установившейся температуре наружного воздуха или грунта ниже плюс 5 °С и минимальной суточной температуре ниже 0 °С вплоть до минус 30 °С [3]. Другой актуальной задачей, решаемой за счет применения добавок при производстве бетонных и железобетонных конструкций, является ускорение набора прочности бетона, что может быть достигнуто за счет применения добавок-ускорителей твердения. Область эффективного применения добавок-ускорителей твердения достаточно широка, в частности их применение позволяет: облегчить уход за бетоном и снижает период набора критической прочности, повысить производительность предприятий сборного железобетона, увеличить оборачиваемость форм, экономить цемент, сократить расход при тепловлажностной обработке бетона, облегчить уход за бетоном в условиях сухого и жаркого климата и т.д. [3, 4].

Несмотря на широкое применение разнообразных противоморозных добавок и добавок ускорителей твердения, важной и актуальной задачей является улучшение физико-механических свойств бетонов: повышение прочности (в ранние и нормируемые сроки твердения), снижение проницаемости, повышение морозостойкости и др. Данную задачу можно успешно решить за счет применения комплексных органоминеральных модификаторов полифункционального действия, включающих минеральный компонент, поверхностно-активное вещество (ПАВ), противоморозную добавку или ускоритель

твердения (в зависимости от назначения). При этом важным и открытым является вопрос о совместимости применения данных компонентов в составе комплексных модификаторов и эффективности их действия в цементных системах.

Целью данной работы является исследование и разработка составов комплексных органоминеральных модификаторов двух видов: обладающих противоморозным действием и повышающих прочность бетона и ускоряющих твердение и повышающих прочность бетона.

На основании ранее выполненных исследований свойств минеральных компонентов и эффективности их взаимодействия с ПАВ [5, 6] были разработаны составы комплексных модификаторов двух видов:

- обладающих противоморозным действием и повышающих прочность бетона – ОМДпм (табл. 1);

- ускоряющих твердение и повышающих прочность бетона – ОМДу (табл. 2).

В составе ОМДпм в качестве противоморозной добавки применяли формиат натрия (HCO_2Na). В составе ОМДу ускорителями твердения являлись нитрат натрия (NaNO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), для снижения агрессивного воздействия на арматурную сталь хлористого кальция применяли комплексный ускоритель твердения хлористый кальций + нитрит натрия ($\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2$).

В качестве ПАВ, входящих в состав разрабатываемых комплексных модификаторов, использовались представители пластифицирующе-водоредуцирующих добавок различной химической основы: суперпластификатор С-3, гиперпластификаторы Melflux 2651F и ГПМ-Ультра. Минеральными компонентами являлись молотый кварцевый песок, молотый гранулированный шлак, молотый известняк и молотый керамический кирпич с удельной площадью поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1

Виды и составы комплексных модификаторов обладающих противоморозным действием и повышающих прочность бетона

Вид модификатора	Вид и дозировка компонентов ОМДпм, % от массы цемента		
	минеральный компонент	ПАВ	противоморозная добавка
ОМДпм-1 (молотый песок + ПАВ + противоморозная добавка)			
ОМДпм-1.1	молотый песок (10 %)	С-3 (0,8 %)	формиатнатрия HCO_2Na (4 %)
ОМДпм-1.2	молотый песок (10 %)	Melflux 2651F(0,8 %)	
ОМДпм-1.3	молотый песок (10 %)	ГПМ-Ультра(0,8 %)	
ОМДпм-2 (молотый шлак + ПАВ + противоморозная добавка)			
ОМДпм-2.1	молотый шлак (10 %)	С-3 (0,8 %)	формиатнатрия HCO_2Na (4 %)
ОМДпм-2.2у	молотый шлак (10 %)	Melflux 2651F (0,8 %)	
ОМДпм-2.3у	молотый шлак (10 %)	ГПМ-Ультра(0,8 %)	
ОМДпм-3 (молотый известняк + ПАВ + противоморозная добавка)			
ОМДпм-3.1	молотый известняк (15 %)	С-3 (0,8 %)	формиатнатрия HCO_2Na (4 %)
ОМДпм-3.2	молотый известняк (15 %)	Melflux 2651F (0,8 %)	
ОМДпм-3.3	молотый известняк (15 %)	ГПМ-Ультра(0,8 %)	

Оценку эффективности действия разработанных модификаторов проводили согласно ГОСТ 30459-2003 и ГОСТ 24211-2003. Эффективность действия модификаторов обладающих противоморозным действием и повышающих прочность определяли по прочности бетона, твердевшего при отрицательной температуре, в сравнении с прочностью бетона, твердевшего в нормальных условиях.

Оценку эффективности действия модификаторов проводили путем сравнения критерия эффективности с изменением прочности основного состава по сравнению с контрольным, рассчитываемым по формуле

$$\Delta R = \frac{R_{28}^{OCH}}{R_{28}^{KONT}} \cdot 100, \quad (1)$$

где R_{28}^{OCH} – прочность бетона (цементного камня) в возрасте 28 суток твердевшего при отрицательной температуре (по условиям эксперимента температура составляла минус 16 °С), МПа; R_{28}^{KONT} – прочность бетона (цементного камня) в возрасте 28 суток твердевшего в нормальных условиях, МПа.

Таблица 2

Виды и составы комплексных модификаторов ускоряющих твердение и повышающих прочность бетона

Вид модификатора	Вид и дозировка компонентов ОМДу, % от массы цемента		
	минеральный компонент	ПАВ	ускоритель твердения
ОМДу-1 (молотый песок + ПАВ + ускоритель твердения)			
ОМДу-1.1	молотый песок (10 %)	С-3 (0,8 %)	NaNO ₃ (2 %)
ОМДу-1.2	молотый песок (10 %)	С-3 (0,8 %)	Na ₂ SO ₄ (2 %)
ОМДу-1.3	молотый песок (10 %)	С-3 (0,8 %)	CaCl ₂ +NaNO ₂ (1,5+ 1 %)
ОМДу-2 (молотый шлак + ПАВ+ ускоритель твердения)			
ОМДу-2.1	молотый шлак (10 %)	С-3 (0,8 %)	NaNO ₃ (2 %)
ОМДу-2.2	молотый шлак (10 %)	С-3 (0,8 %)	Na ₂ SO ₄ (2 %)
ОМДу-2.3	молотый шлак (10 %)	С-3 (0,8 %)	CaCl ₂ +NaNO ₂ (1,5+ 1 %)
ОМДу-3 (молотый известняк + ПАВ + ускоритель твердения)			
ОМДу-3.1	молотый известняк (15 %)	С-3 (0,8 %)	NaNO ₃ (2 %)
ОМДу-3.2	молотый известняк (15 %)	С-3 (0,8 %)	Na ₂ SO ₄ (2 %)
ОМДу-3.3	молотый известняк (15 %)	С-3 (0,8 %)	CaCl ₂ +NaNO ₂ (1,5+ 1 %)
ОМДу-4 (молотый керамический кирпич + ПАВ + ускоритель твердения)			
ОМДу-4.1	молотый керамический кирпич (10 %)	С-3 (0,8 %)	NaNO ₃ (2 %)
ОМДу-4.2	молотый керамический кирпич (10 %)	С-3 (0,8 %)	Na ₂ SO ₄ (2 %)
ОМДу-4.3	молотый керамический кирпич (10 %)	С-3 (0,8 %)	CaCl ₂ +NaNO ₂ (1,5+ 1 %)

Эффективность действия модификаторов, обладающих ускоряющим действием и повышающих прочность бетона, оценивали по изменению величины относительной прочности бетона (ΔR_t) в основных составах по сравнению с контрольными в возрасте 1 суток нормального твердения и в возрасте 28 суток. Оценку эффективности действия модификаторов определяли путем сравнения критерия эффективности с изменением прочности основного состава по сравнению с контрольным составом ΔR_t , определяемым по формуле:

$$\Delta R_t = \frac{R_t^{OCH} - R_t^{KONT}}{R_t^{OCH}} \cdot 100, \quad (2)$$

где t – время твердения в нормальных условиях, сутки.

Водоредуцирующее действие модификаторов (ΔB_d) определялось по снижению расхода воды в процентах от контрольного состава (без модификатора), при постоянной реологической характеристике, оцениваемой величиной расплыва цементного теста, который был равен 13 – 14 см по вискозиметру Сутторда и величиной осадки конуса бетонных смесей, которая составляла 18 – 20 см.

Результаты проведенных исследований по оценке эффективности разработанных комплексных модификаторов, обладающих противоморозным действием и повышающих

прочность бетонов на цементном тесте и камне в возрасте 28 суток твердения при отрицательных температурах минус $16\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ представлены на рис. 1.

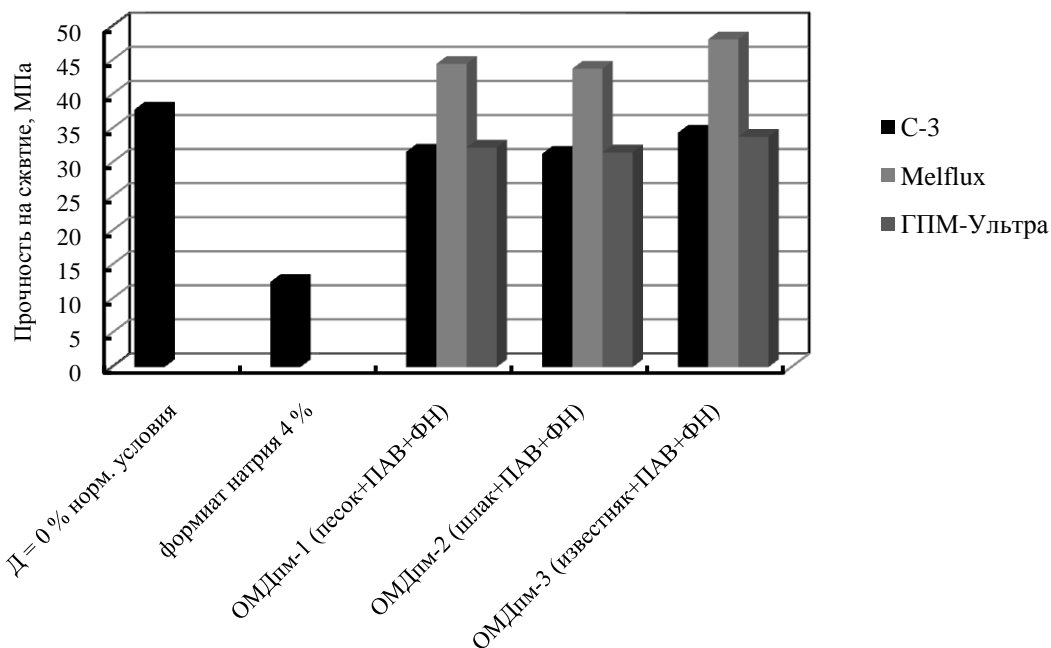


Рис. 1. Влияние вида и состава модификатора ОМДпм, на прочность цементного камня (28 суток твердения при отрицательной температуре минус $16\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$)

Из представленных на рис. 1 данных видно, что применение всех разработанных комплексных модификаторов позволяет обеспечить набор прочности цементного камня при отрицательных температурах независимо от вида и состава модификатора. При этом наибольшие значения прочности были зафиксированы при применении модификаторов группы ОМДпм-3, содержащих в качестве минерального компонента молотый известняк, независимо от вида ПАВ. Наибольшие значения прочности образцов цементного камня ($R_{сж} = 48,1$ МПа, $\Delta R = 127,4\%$) зафиксированы при использовании модификатора ОМДпм-3.2, в состав которого входит молотый известняк, Melflux2651Fi формиат натрия. Полученные результаты обеспечиваются за счет высокого водоредуцирующего действия разработанного модификатора ($\Delta V_{д} = 62,5\%$) и соответственно формирования более плотной структуры цементного камня. Кроме того, высокие значения прочности могут быть обеспечены за счет синергизма формиата натрия (HCO_2Na) и молотого известняка (до 54% CaO). Исходя из особенностей механизма действия противоморозных добавок, совместное использование данных компонентов в большей степени способствует увеличению концентрации ионов Ca^{2+} и увеличению растворимости силикатных составляющих минералов портландцемента. Это приводит к ускорению процессов гидратации на ранней стадии твердения при отрицательных температурах за счет образования дополнительных кристаллизационных связей (двойных или основных солей), при этом по мере охлаждения бетона концентрация раствора возрастает, что приводит к понижению температуры его замерзания.

Результаты исследований (рис. 2), проведенных на бетонных смесях и бетонах следующего состава (расход компонентов на 1 м^3): цемент – 350 кг; песок – 870 кг; щебень 1000 кг; В/Ц - отношение подбиралось, исходя из постоянной удобоукладываемости бетонной смеси ($\text{OK} = 18 - 20$ см) показали, что полученные результаты соотносятся с результатами, полученными на цементном тесте и камне.

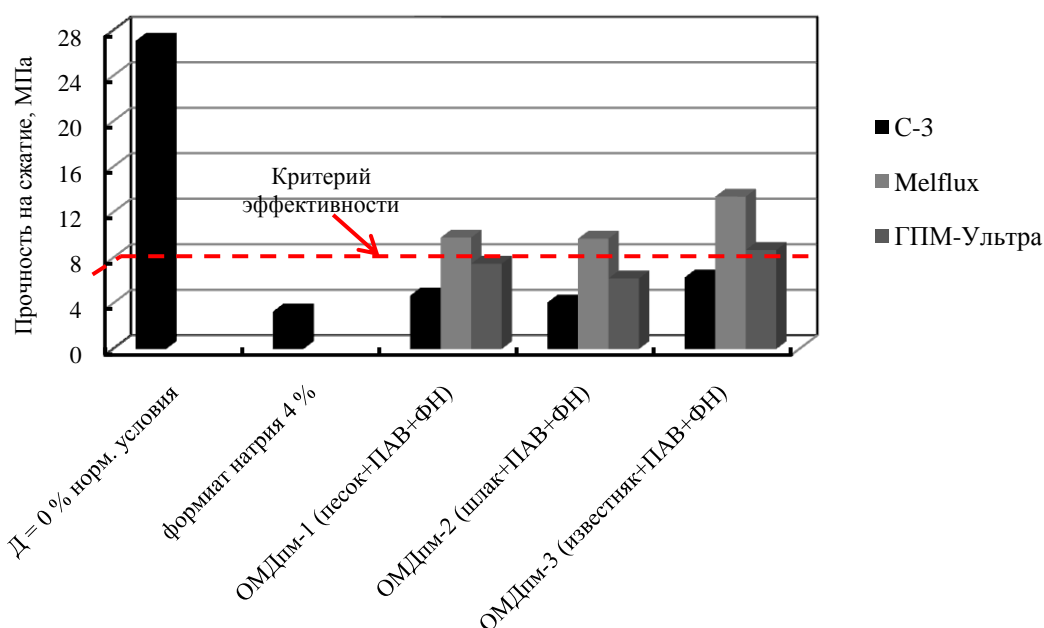


Рис. 2. Влияние вида и состава модификатора ОМДпмна прочность бетона (28 суток твердения при отрицательной температуре минус $16\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$)

Из рис. 2 видно, что наиболее эффективными являются модификаторы группы ОМДпм-3, содержащие в своем составе молотый известняк. Наибольшие значения прочности образцов бетона были зафиксированы при использовании модификатора ОМДпм-3.2 ($R_{сж} = 13,4$ МПа, $\Delta R = 49,4$ %). При этом не все разработанные модификаторы обеспечивают необходимый набор прочности согласно ГОСТ 24211-2003: набор прочности при отрицательной температуре в возрасте 28 суток (ΔR) должен быть не менее 30 % контрольного состава нормального твердения, что может быть обусловлено низкими температурами (минус 16 ± 2 °C), при которых проводились испытания, а также применением для приготовления бетонных смесей сырьевых материалов пониженного качества. Из всех разработанных комплексных модификаторов, необходимую эффективность обеспечили ОМДпм-1.2 – $R_{сж} = 9,8$ МПа, $\Delta R = 36,1$ %; ОМДпм-2.2 – $R_{сж} = 9,7$ МПа, $\Delta R = 35,8$ %; ОМДпм-3.2 – $R_{сж} = 13,4$ МПа, $\Delta R = 49,4$ %; ОМДпм-3.3 – $R_{сж} = 8,7$ МПа, $\Delta R = 32,1$ %.

Результаты исследований влияния разработанных модификаторов, обладающих ускоряющим действием и повышающих прочность, на свойства цементного теста и камня в возрасте 1 суток твердения при нормальных условиях представлены на рис. 3.

Из представленных на рис. 3 данных видно, что применение разработанных модификаторов позволяет существенно ускорить процессы твердения в возрасте 1 суток обеспечить более высокие значения прочности цементного камня по сравнению с прочностью цементного камня без добавок и с отдельно используемыми добавками ускорителями.

Установлено, что наибольшие значения прочности цементного камня в возрасте 1 суток нормального твердения наблюдаются при использовании модификаторов, включающих сульфат натрия (Na_2SO_4) при всех видах минеральных компонентов (рис. 3). Что касается влияния видов минеральных компонентов, входящих в состав разработанных модификаторов, на ускорение процессов твердения и прочность цементного камня, то наибольшая эффективность зафиксирована при использовании молотого песка (ОМД 1у) и молотого известняка (ОМД 3у); менее эффективными являются модификаторы, содержащие молотый кирпич (ОМД 4у) при всех видах ускорителей твердения.

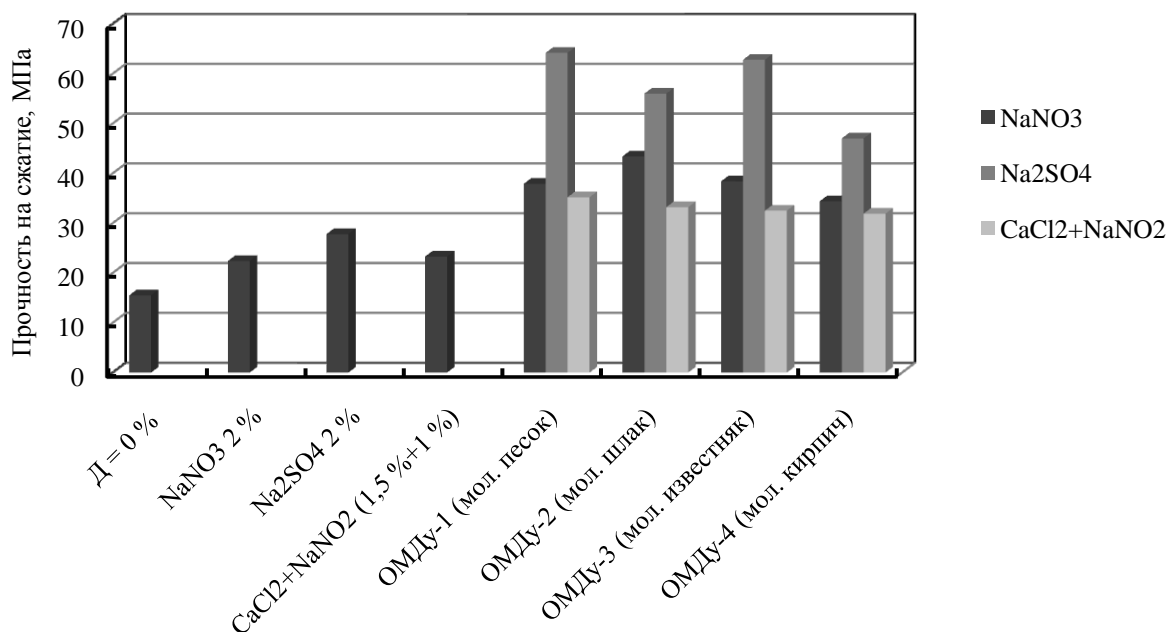


Рис. 3. Влияние вида и состава модификатора ОМДу на прочность цементного камня в возрасте 1 суток твердения

Наибольшие значения прочности цементного камня в возрасте 1 суток твердения были зафиксированы при применении следующих модификаторов: ОМДу-1.2 (молотый песок + С-3 + Na₂SO₄) R_{сж} = 64,2 МПа; ΔR_t = 75,8 % и ОМДу-3.2 (молотый известняк + С-3 + Na₂SO₄) R_{сж} = 62,8 МПа; ΔR_t = 75,3 %.

Высокие значения прочности цементного камня, полученные при использовании модификатора ОМДу-1.2, содержащего молотый кварцевый песок, обусловлены формированием более плотной структуры цементного камня, а также образованием высокопрочных гидросиликатов кальция за счет химического взаимодействия минералов портландцемента с молотым кварцевым песком, содержащим до 98 % SiO₂.

Высокая эффективность модификатора ОМДу-3.2, содержащего молотый известняк, обеспечивается за счет высокого водоредуцирующего действия модификатора (ΔВ_д = 37,8 %). Кроме того, как и в случае с модификаторами противоморозного действия, такое проявление обусловлено взаимным усилением эффективности действия молотого известняка, содержащего до 54 % СаО и ускорителей твердения на основе неорганических солей, совместное использование которых способствует большему пересыщению жидкой фазы ионами Са²⁺ по Са(ОН)₂ и увеличению растворимости силикатных составляющих портландцемента, что приводит к ускорению процессов гидратации, сокращению сроков схватывания цементного теста и ускоренному набору начальной прочности цементного камня.

На следующем этапе работы проводились исследования разработанных модификаторов на бетонных смесях и бетонах следующего состава (расход компонентов на 1 м³): цемент – 450 кг; песок – 870 кг; щебень 970 кг; В/Ц-отношение подбиралось исходя из постоянной удобоукладываемости бетонной смесей (ОК=18– 20 см). В качестве исследуемых модификаторов были выбраны модификаторы, показавшие максимальную эффективность на цементном камне: ОМДу-1.1, ОМДу-1.2, ОМДу-1.3, ОМДу-3.2. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4 и в табл. 3.

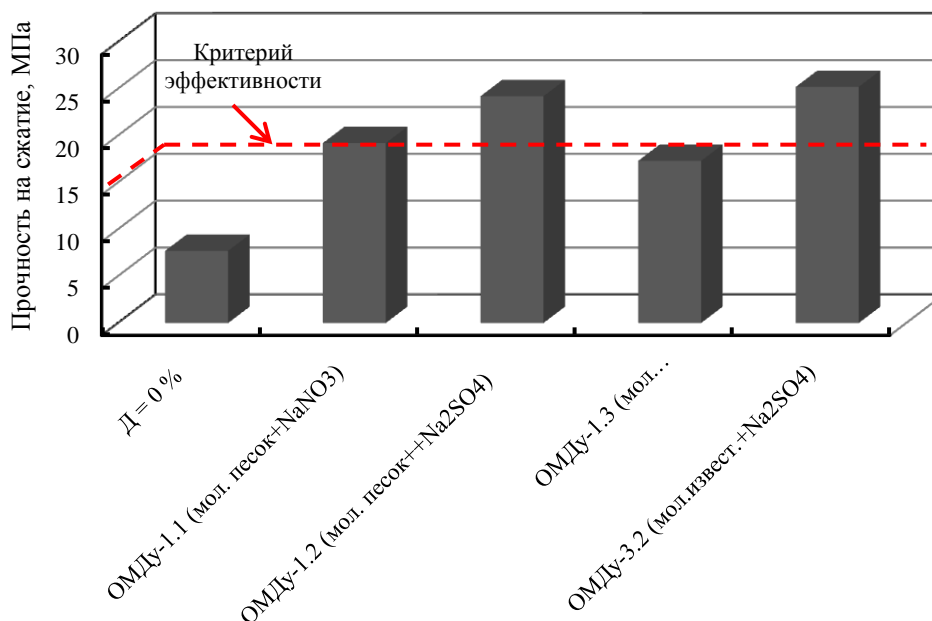


Рис. 4. Влияние вида модификатора ОМДу на прочность бетона в возрасте 1 суток твердения

Таблица 3

Результаты испытаний образцов бетона

Вид модификатора	Вид и дозировка компонентов ОМДу, % от массы цемента			Осадка конуса, см	В/Ц	Плотность кг/м ³ , в возрасте		Прочность на сжатие МПа, в возрасте		Эффективность действия добавки, ΔR _t , %
	минеральн. компонент	С-3	ускоритель			1 сут.	28 сут.	1 сут.	28 сут.	
Без модификатора	-	-	-	18-20	0,54	2340	2350	7,7	41,5	-
ОМДу-1.1	10	0,8	NaNO ₃ (2%)		0,37	2390	2397	19,2	43,0	59,8
ОМДу-1.2	10	0,8	Na₂SO₄ (2%)		0,41	2417	2422	24,2	44,0	68,1
ОМДу-1.3	10	0,8	CaCl ₂ +NaNO ₂ (1,5% + 1%)		0,44	2410	2415	17,3	41,1	55,5
ОМДу-3.2	10	0,8	Na₂SO₄ (2%)		0,38	2415	2420	25,2	43,5	69,4

Из представленных на рис. 4 и в табл. 3 данных следует, что разработанные модификаторы соответствуют критериям эффективности по ГОСТ 24211-2003, а именно: увеличение прочности бетона в возрасте 1 суток нормального твердения (ΔR_t) составило 50 % и более при снижении прочности цементного камня в возрасте 28 суток не более чем на 5 %.

Полученные результаты на бетонных смесях и бетонах соотносятся с результатами, полученными на цементном тесте и камне. Наиболее эффективными являются модификаторы, содержащие в своем составе в качестве химической добавки ускорителя – сульфата натрия (Na₂SO₄), а в качестве минеральных компонентов - молотый песок ОМДу-1.2 (R_{сж} = 24,2 МПа; ΔR_t = 68,1 %) и молотый известняк ОМДу-3.2 (R_{сж} = 25,2 МПа; ΔR_t = 69,4 %).

Заключение

Таким образом, в ходе исследований установлено, что использование разработанных комплексных модификаторов, обладающих противоморозным действием и повышающих прочность бетона (ОМДпм) и ускоряющих твердение и повышающих прочность бетона (ОМДу) является более эффективным способом придания бетонным смесям и бетонам специальных свойств по сравнению с отдельно используемыми известными химическими добавками. Показано, что на эффективность действия разработанных модификаторов существенное влияние оказывает вид минерального компонента и химической добавки, совместное использование которых способствует взаимному усилению эффективности действия отдельных компонентов.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны: учеб. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.
2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика: 2-е изд. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
3. Рамачандран В.С. и др. Добавки в бетон: справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон: учеб. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
5. Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография. - Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2012. – 136 с.
6. Леденев А.А. Особенности получения и применения органоминеральных добавок для бетонов с высокими физико-техническими свойствами // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. – 2009. – № 4 (16). – С. 78 – 83.

А.А. Леденев - канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций; доцент кафедры пожарной безопасности в строительстве e-mail: ledenoff@mail.ru

В.Т. Перцев - д-р техн. наук, проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций

Джафар Рамадан Аль Судани - магистрант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Россия, г. Воронеж, тел. +7(473) 271-52-35; +7-908-141-85-39

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 536.75

Б.Л. Павлов, В.Н. Белко, А.И. Никишина

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВЫРОЖДЕННЫХ ТВЁРДЫХ ТЕЛ**

Понятие вырождения идеального бозе-газа из частиц распространяется на идеальный бозе-газ из квазичастиц: вырожденный идеальный фононный газ в твёрдых телах (вырожденное твёрдое тело). Найдены термодинамические характеристики вырожденного твёрдого тела и вычислены температуры вырождения для некоторых металлов.

Ключевые слова: квазичастица, вырожденный идеальный фононный газ (вырожденное твёрдое тело)

B.L. Pavlov, V.N. Belko, A.I. Nikishina

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF DEGENERATED SOLID

Conception generated ideal Bose gas from particles spreads on ideal Bose gas from quasi-particles: degenerated ideal phonon gas in solid (degenerated solid). It were found thermodynamic characteristics of degenerated solid and calculated temperatures of degeneration for some metals.

Keywords: quasi-particle, degenerated phonon gas (degenerated solid)

Введение. Для твёрдых изотропных тел, не имеющих структуры, число различных плоских упругих волн (упругих волн с различными квантовыми числами n) в объёме V :

$$N = n^3 = (2\pi)^{-3} V k^3. \quad (1)$$

На самом деле твёрдые тела состоят из частиц. Как для аморфных, так и для кристаллических твёрдых тел можно ввести понятие среднего расстояния l_c между частицами. Определим его следующим образом

$$N_0 l_c^3 = V = L^3. \quad (2)$$

где N_0 – число частиц в объёме V . Учитывая, что $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, уравнение (1) можно переписать так:

$$N = V \lambda^{-3}. \quad (3)$$

Очевидно, что упругие волны, длина волны которых λ меньше среднего расстояния l_c между частицами, вообще не могут распространяться в твёрдых телах. Ясно, что наименьшая длина волны λ_{min} должна быть, по крайней мере, равна среднему расстоянию между частицами l_c , т.е. $\lambda_{min} = l_c$. Тогда следует, что

$$N_{max} = V \lambda_{min}^{-3} = V l_c^{-3} = N_0. \quad (4)$$

Таким образом, максимальное число упругих плоских волн в данном объёме V изотропного твёрдого тела должно быть равно числу частиц в этом объёме, из которых

состоит твёрдое тело [1]. По аналогии с электромагнитным излучением, для которого введена квазичастица (квант электромагнитного излучения) фотон, для упругого излучения вводится квазичастица (квант упругого излучения) фонон. Таким образом, плоской упругой волне с волновым вектором \mathbf{k} ставится в соответствие квазичастица с квазиимпульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Энергия этой квазичастицы $\varepsilon = \hbar \omega = \hbar v k$ (v – скорость распространения упругой волны в изотропном твёрдом теле). Так как упругие волны бывают продольные и поперечные, то имеет смысл говорить о двух видах фононов, которые формально можно назвать «продольными» и «поперечными». Будем считать, что все фононы имеют одну и ту же скорость, которую определим как среднюю скорость v_c скорости v_l «продольного» и скорости v_t «поперечного» фонона [1]:

$$v_c = \frac{1}{3} (v_l + 2v_t). \quad (5)$$

В (5) учтено, что у поперечной волны две независимые поляризации. Вполне очевидно, что изучение свойств твёрдого тела сводится к изучению свойств идеального фононного газа. Фононы являются бозонами – квазичастицами, которые подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Выражение (1), представляющее число квантовых состояний плоской волны одной природы, с учётом того, что $\omega = v k$, можно записать так:

$$n^3 = (2\pi)^{-3} V k^3 = (2\pi)^{-3} V \left(\frac{\omega}{v}\right)^3. \quad (6)$$

Можно показать [1], что для того, чтобы получить число плоских упругих волн или фононов различной природы, необходимо в (6) положить $v = v_c$. Сделав это, получим

$$n^3 = (2\pi)^{-3} V \left(\frac{\omega}{v_c}\right)^3. \quad (7)$$

Величина n^3 в (7) представляет собой число квантовых состояний плоской волны с циклической частотой ω в объёме V при квазиклассическом приближении, приближении, при котором квантовое число n считается непрерывной величиной, изменяющейся от 0 до ∞ [2]. Учитывая это, продифференцируем выражение (1). Получим:

$$3 n^2 dn = 3(2\pi v_c)^{-3} V \omega^2 d\omega. \quad (8)$$

Величина $3n^2 dn$ представляет собой элементарное число квантовых состояний плоской волны в объёме V , если квантовое число её взято из интервала $(n, n + dn)$, а циклическая частота заключена в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Для вычисления термодинамических характеристик идеального фононного газа запишем следующие уравнения с учётом того, что фононы являются бозонами [1]:

$$N = 3 \int_0^\infty \{ \exp[(\beta n - \mu)(k_0 T)^{-1}] - 1 \}^{-1} n^2 dn, \quad (9)$$

$$U = 3\beta \int_0^\infty \{ \exp[(\beta n - \mu)(k_0 T)^{-1}] - 1 \}^{-1} n^2 dn, \quad (10)$$

$$- P V = 3k_0 T \int_0^\infty \ln \{ 1 - \exp[(\beta n - \mu)(k_0 T)^{-1}] \} n^2 dn, \quad (11)$$

где для фонона [2]:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_n = \hbar v_c k_n = \frac{2\pi}{L} \hbar v_c = \beta n. \quad (12)$$

Здесь $\hbar = \frac{1}{2\pi}h$, где h – постоянная Планка, k_0 – постоянная Больцмана, μ – химический потенциал фонона, L – ребро куба периодичности, U – внутренняя энергия, P – давление в фононном газе. Очевидно, что характеристики идеального фононного газа являются в то же время и характеристиками твёрдого тела. Для определения температуры вырождения идеального фононного газа [1] положим в (9) $\mu = 0$, $N = N_0$ (N_0 – число фононов в невырожденном идеальном фононном газе), $T = T_0$. Получим:

$$N_0 = \int_0^\infty \{ \exp[\beta n (k_0 T)^{-1}] - 1 \}^{-1} n^2 dn. \quad (13)$$

Введём новую переменную интегрирования $z = \beta n (k_0 T)^{-1}$. Тогда:

$$N_0 = \frac{3\pi_0 L}{\hbar v_c} \int_0^\infty (\exp z - 1)^{-1} z^2 dz. \quad (14)$$

Согласно [3] интеграл в выражении (14):

$$\int_0^\infty (\exp z - 1)^{-1} z^2 dz = 2 \zeta(3) = 2,404. \quad (15)$$

Здесь $\zeta(s) = \sum_n \frac{1}{n^s}$, где $n = 1, 2, \dots, \infty$ – дзета-функция. Из (14) находим температуру вырождения T_0 фононного газа (твёрдого тела):

$$T_0 = \frac{\hbar v_c}{k_0} \{ N_0' [6 \zeta(3)]^{-1} \}^{1/3}. \quad (16)$$

где $N_0' = \frac{N_0}{V}$.

При понижении температуры в идеальном фононном газе ниже температуры его вырождения часть фононов скапливается на самом нижнем уровне энергии $\varepsilon = 0$. Эти фононы не вносят вклада ни в энергию идеального фононного газа, так как их энергия $\varepsilon = 0$, ни в давление, так как их квазиимпульс $p = 0$. Это явление назовём конденсацией Бозе-Эйнштейна в фононном газе (в твёрдом теле) в квазиклассическом случае. Для всех $T < T_0$ фононы идеального фононного газа имеют $\mu = 0$, т.е. идеальный фононный газ представляет собой открытую систему (систему с переменным числом частиц $N(T)$) и согласно [1]:

$$N(T) = N_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^3. \quad (17)$$

Теория открытых равновесных систем была развита в работах [4], [5], [6] и применена к идеальным бозе- и ферми-газам, состоящим из частиц, равновесному с веществом фотонному газу, равновесному фононному газу в твёрдых телах, двухфазной равновесной системе, поверхностной равновесной системе. Краткий обзор применения этой теории к указанным выше разделам физики дан в работе [7]. Идеальный фононный газ, находящийся ниже температуры его вырождения, будем называть вырожденным. Твёрдое тело, находящееся ниже температуры вырождения, следует также считать вырожденным. Физический смысл температуры вырождения идеального фононного газа в случае квазиклассического приближения вытекает из выражения в (17): это такая температура T_0 ,

при которой уже не существует ни одного фонона с энергией $\varepsilon = 0$. Если в качестве модели твёрдого тела взять идеальный фононный газ, то тот же физический смысл следует приписать и температуре вырождения твёрдого тела.

Термодинамические характеристики вырожденного твёрдого тела. Они найдены в работе [1] с помощью формул (9) – (12). Плотность свободной энергии вырожденного твёрдого тела:

$$F' = -\frac{1}{15}(k_0\pi T)^4(h\nu_c)^{-3}. \quad (18)$$

Плотность внутренней энергии вырожденного твёрдого тела:

$$U' = \frac{1}{5}(k_0\pi T)^4(h\nu_c)^{-3}. \quad (19)$$

Уравнение состояния вырожденного идеального фононного газа (вырожденного твёрдого тела):

$$P = -F' = \frac{1}{15}(k_0\pi T)^4(h\nu_c)^{-3}. \quad (20)$$

Это же уравнение является также согласно [4], [5] и уравнением единственного равновесного процесса, который можно осуществить в вырожденном идеальном фононном газе (процесса конденсации Бозе-Эйнштейна). Уравнение (20) является также и уравнением состояния вырожденного твёрдого тела или равновесного процесса в этом вырожденном твёрдом теле. Для плотности энтропии вырожденного идеального фононного газа (вырожденного твёрдого тела) согласно [1] имеем:

$$S' = \frac{dP}{dT} = \frac{4}{15}(k_0\pi)^4(h\nu_c)^{-3}T^3. \quad (21)$$

а для плотности теплоёмкости вырожденного твёрдого тела:

$$C' = \frac{dU'}{dT} = \frac{4}{5}(k_0\pi)^4(h\nu_c)^{-3}T^3. \quad (22)$$

Термодинамические характеристики твёрдого тела при высоких температурах. При температуре $T > T_0$ идеальный фононный газ представляет собой уже закрытую термодинамическую систему (систему с постоянным числом частиц N_0). Под высокими температурами мы будем понимать температуры, при которых $T \gg T_0$. В этом случае химический потенциал фононов становится очень большой отрицательной величиной. Учитывая, что $\exp[-\mu(k_0 T)^{-1}] \gg 1$ можно переписать систему уравнений (9) – (11) так [1]:

$$N = 3 \int_0^\infty \exp[(\mu - \beta n)(k_0 T)^{-1}] n^2 dn, \quad (23)$$

$$U = 3\beta \int_0^\infty \exp\{[(\mu - \beta n)(k_0 T)^{-1}] n^2 dn, \quad (24)$$

$$- P V = -3k_0 T \int_0^\infty \exp\{[(\mu - \beta n)(k_0 T)^{-1}] n^2 dn, \quad (25)$$

Нетрудно видеть, что в (23) – (25) мы перешли от статистики Бозе-Эйнштейна к статистике Максвелла-Больцмана. Разделив уравнения (25) и (23) друг на друга, получим уравнение состояния идеального фононного газа $P V = N_0 k_0 T$. Таким образом, идеальный фононный газ при высоких температурах подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева. Следовательно, само твёрдое тело при высоких температурах можно представить в виде некоторого фононного газа, который можно описать с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева. Из уравнений (23) – (25) следует, что между равновесным давлением P и плотностью внутренней энергии U' идеального фононного газа при высоких температурах существует следующая связь [1]:

$$P = \frac{1}{3} U', \quad (26)$$

а внутренняя энергия идеального фононного газа при высоких температурах:

$$U = 3N_0 k_0 T. \quad (27)$$

По определению теплоёмкости при изохорическом процессе:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (28)$$

Откуда следует, что

$$C_V = 3N_0 k_0. \quad (29)$$

Уравнение (29) подтверждает закон П. Дюлонга и А. Пти, который справедлив для большинства твёрдых тел с простой структурой вещества. Из классической механики известно, что на каждую степень свободы частицы ($i = 3$) приходится $\frac{1}{2} k_0 T$ кинетической энергии частицы. Нетрудно видеть из (29), что фонону как квазичастице уже следует приписать число степеней свободы равное шести. В работе [2] дано «термодинамическое» определение числа степеней свободы частицы или квазичастицы:

$$i = \frac{2U'}{P}. \quad (30)$$

В этой же работе дано и механическое определение числа степеней свободы квазичастицы (фонона, фотона) как число параметров, с помощью которых можно зафиксировать её положение относительно выбранной системы координат.

Вычисление температур вырождения для некоторых твёрдых тел. Используя формулу (16), можно вычислить температуру вырождения фононного газа в металлах. Учитывая, что

$$N_0' = \frac{N_0}{V} = M(m V)^{-1} = \frac{\rho}{m}, \quad (31)$$

где m – масса атома, а ρ – плотность металла, уравнение в (16) можно переписать так:

$$T_0 = h v_c k_0^{-1} \left(\frac{\rho}{6 \zeta(3)m} \right)^{1/3}, \quad (32)$$

Для серебра $v_l = 3,7 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $v_t = 1,6 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$ [8], поэтому согласно (5) $v_c = 2,3 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $\rho = 1,05 \cdot 10^4 \text{ кг м}^{-3}$, $m = 1,659 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (\text{А. е. м.})^{-1} \cdot 107,868 \text{ А. е. м.} \approx 1,789 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$. Подставляя эти данные для серебра в (32) с учётом того, что $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$, $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$, получим температуру вырождения для фононного газа в кристаллическом серебре $T_0^{Ag} = 222 \text{ К}$. Для алюминия $v_l = 6,26 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $v_t = 3,08 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$ [8] и, следовательно, $v_c = 4,14 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $\rho = 2,6 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $m = 1,659 \cdot 10^{-27} \text{ кг} (\text{А. е. м.})^{-1} \cdot 26,981 \text{ А. е. м.} \approx 4,476 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Вычисления показывают, что температура вырождения фононного газа в кристаллическом алюминии $T_0^{Al} = 398 \text{ К}$. Для свинца $v_l = 2,16 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $v_t = 0,70 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$ [8], $v_c = 1,187 \cdot 10^3 \text{ м с}^{-1}$, $\rho = 1,13 \cdot 10^4 \text{ кг м}^{-3}$, $m = 1,659 \cdot 10^{-27} \text{ кг} (\text{А. е. м.})^{-1} \cdot 207,19 \text{ А. е. м.} \approx 3,437 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$. После вычислений оказывается, что для кристаллического свинца $T_0^{Pb} = 94,5 \text{ К}$. Согласно сказанному выше закон Дюлонга-Пти для простых веществ должен выполняться при температурах $T \gg T_0$, т.е., по крайней мере, при $T = 10T_0$. Это означает, что для серебра при $T_0^{Ag} = 2220 \text{ К}$, для алюминия при $T_0^{Al} = 3980 \text{ К}$, для свинца при $T_0^{Pb} = 945 \text{ К}$. Учитывая, что температуры плавления этих веществ равны $T_0^{Al} = 932 \text{ К}$, $T_0^{Pb} = 598 \text{ К}$, $T_0^{Ag} = 1233 \text{ К}$, видим, что для кристаллических веществ эти температуры просто недостижимы, так как задолго до достижения этих температур все эти кристаллические вещества уже превратятся в жидкие. Сравнивая температуры вырождения с твёрдого тела с температурами Дебая [9] $\theta^{Pb} = 95 \text{ К}$, $\theta^{Al} = 396 \text{ К}$, $\theta^{Ag} = 215 \text{ К}$, видим очень хорошее совпадение между ними.

Заключение

Вводится понятие температуры вырождения идеального фононного газа T_0 в твёрдых телах, ниже которой он считается вырожденным. Эта же температура вырождения приписывается и твёрдому телу: твёрдое тело, находящееся ниже этой температуры, считается вырожденным. Показано, что температуры вырождения твёрдых тел практически совпадают с найденными для них температурами Дебая. Установлено, что термодинамические характеристики для невырожденных твёрдых тел и выведенный на основе их закон Дюлонга-Пти являются гипотетическими: все они получены в предположении, что твёрдые тела могут существовать при $T \gg T_0$. Ввести эти термодинамические характеристики для твёрдых тел просто невозможно. Следовательно, кристаллические твёрдые тела во всём температурном интервале их существования являются практически вырожденными.

Список литературы

1. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Фононная теория твёрдых тел в гармоническом приближении. – Воронеж. госуд. архит. строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 1.06. 2010, № 411–В2010.
2. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнения Шрёдингера для плоской волны и соответствующей ей квазичастицы. – Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2011. – Деп. в ВИНТИ 24.12.11, № 558 – В2011.
3. Двайт В.Г. Таблицы интегралов и других математических формул. – М.: Наука, 1983. – С. 155.
4. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния открытых систем. Воронеж.госуд. инжен.-строит. институт. – Воронеж, 1993. – Деп. в ВИНТИ 29.06.93, № 1792 – В93.

5. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Термодинамика открытых систем. – Воронеж. госуд. технологический институт. – Воронеж, 1993. – Тезисы докладов XXXIV научной внутривузовской конференции. – Т. 3. – С. 34.

6. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния поверхностной фазы. – Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 26.01.10, № 42 – В2010.

7. Павлов Б.Л., Белко В.Н. К теории открытых систем. – Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – Научный вестник. – № 5. – Воронеж, 2012. – С. 33.

8. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – С. 352.

9. Debye P. Ann. Phys.. - **39**, 789 (1912).

Павлов Борис Леонидович – ассистент кафедры физики Воронежского государственного университета инженерных технологий. Тел. (473) 2538054.

Белко Владимир Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715004.

Никишина Анна Игоревна - к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ann-nikishina@yandex.ru; тел. (473)2715004.

УДК 631.95

С.С. Глазков, А.Е. Пожидаева, А.И. Анучин, А.А. Измайлов

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ (обзор)

Повышение качества композиционных материалов достигается целенаправленным модифицированием поверхностей контакта с учетом особенностей их энергетического состояния выявленных на основе современных представлений теорий кислотно-основных взаимодействий и поверхностных явлений.

Ключевые слова: композит, межфазная граница, свободная поверхностная энергия, кислотно-основная теория

S.S. Glazkov, A.E. Pogidaeva, A.K. Anuchin, A.A. Izmaylov

FEATURES PHYSICOCHEMICAL INTERACTION AT THE INTERFACE IN COMPOSITE MATERIALS

Improving the quality of composite materials is achieved by modifying the contact surfaces focused taking into account their energy state identified on the basis of theories of modern concepts of acid-base interactions and surface phenomena.

Keywords: composite, interphase boundary, surface free energy, acid-base theory

Представления о совместимости компонентов в композитах, содержащих целлюлозу, лигнин и реакционноспособные олигомеры.

При разработке композиционного материала (КМ) нельзя забывать и о третьем обязательном компоненте материала – границе фаз между наполнителем и полимерной матрицей. Очень часто это наиболее слабое место материала, и именно здесь начинается разрушение, как при механических нагрузках, так и при воздействиях внешней среды. Процесс взаимодействия связующего и древесины при изготовлении КМ является важным для обеспечения высоких физико-механических свойств, зависящих от адгезионного взаимодействия связующего с поверхностью древесины и когезии самого адгезива и свойств материала. При соприкосновении двух или нескольких фаз на границе раздела образуется скачок свободной энергии. В результате между фазами возникают силы взаимодействия, пропорциональные свободной энергии. Если энергия связи между частицами различных фаз преобладает над энергией связи между частицами в каждой фазе, то сближение сопровождается выделением энергии и увеличением *термодинамической устойчивости* всей системы. Подобную связь между поверхностными слоями двух или более соприкасающихся разнородных фаз называют адгезией.

Естественно, лучшими многофазными системами будут системы, полученные из более или менее одинаковых по свойствам фаз (связующее + наполнитель). Поскольку в двух- и многофазных системах, организованных из материалов, близких по свойствам, поведение их в эксплуатации будет примерно одинаковым, поэтому разрушение системы под действием внешних силовых нагрузок наступит позднее, так как система (связующее + наполнитель) будет работать как единое целое. Возникающие напряжения будут восприниматься различными фазами (связующим и наполнителем) более или менее одинаково. Такое положение реализуется при контакте поверхностей с наименьшей разницей по полярности. Практика подтверждает в полной мере это положение: фанера, детали из

древесины прекрасно склеиваются гидрофильными веществами – феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидными смолами и т. д., но плохо склеиваются гидрофобными веществами. Это объясняется тем, что в растворителях гидрофобных клеев целлюлоза не набухает, а, следовательно, поверхностные ее молекулы не сольватируются этим растворителем и не происходит совмещение фаз, причем с водными клеями лучше взаимодействует набухшая поверхность древесины, чем сухая и прочность системы повышается. При склеивании древесины и получении композиционных материалов с использованием карбамидо-, меламино- или фенолоформальдегидных олигомеров адгезионная прочность возникает дополнительно за счет химического взаимодействия метилольных групп синтетического олигомера и гидроксильных групп древесины. Однако адгезия, «прилипание», (сцепление молекул на поверхности соприкосновения двух тел, отличающихся друг от друга химическим составом (например, между склеиваемым материалом и клеем)) возможна между любыми телами: неполярное + неполярное, полярное + полярное; полярное + неполярное. Более того, несходные по полярности полимеры дают иногда большую по величине адгезию, чем сходные. Нельзя утверждать, что большие величины адгезии тел предопределяются наличием в молекулах адгезива и склеиваемых материалов функциональных групп с большой энергией взаимодействия – полярных групп. Высокая адгезия среди неодинаковых по полярности фаз заключается в следующем.

Если возможно при контакте тел интенсивное перемещение молекул полимерного связующего или его сегмента из одной фазы в другую, такое перемещение, зависящее от природы полимера, температуры опыта (особенно легко происходит при температуре тел выше температуры течения полимеров), давления, времени контакта, введения в полимер пластификаторов – веществ, ослабляющих связь между цепочками полимера, растворением полимера и т. д., может привести к частичному или даже полному исчезновению физической границы раздела фаз – образованию по месту бывшей границы фаз структуры, ничем не отличающейся от строения контактирующих тел. Так как полярные полимеры цепочечного строения, например целлюлоза, всегда имеют аморфные участки, где наблюдаются большие или меньшие свободные пространства между молекулами (щели), при слипании их с неполярными полимерами возможно проникновение в щели концов цепей неполярного полимера, если ширина щелей больше толщины цепочек. Возможно также проникновение в эти щели боковых ответвлений, если цепочки неполярного полимера имеют их. В результате такого проникновения возрастет истинная площадь контакта, и адгезия увеличится. Сцепление будет тем прочнее, чем больше окажется истинная площадь контакта, то есть чем дальше глубина щели, количество щелей и степень их заполнения. Таким образом, пористые тела дают более высокую адгезию, чем монолитные (если одна фаза способна проникать в поры другой), ворсистые лучше, чем гладкие (если ворс обеспечивает высокую прочность композита), что приводит к образованию гетерогенного контактирующего слоя по структуре, аналогичной структуре в объеме тел.

Наилучшее сцепление и следовательно, наилучшая адгезия будет в случае, когда между молекулами контактирующих тел на границе раздела фаз образуется химическая связь, более прочная связь, чем межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса. Более того, такие системы будут разрушаться не на границе раздела фаз, а в объемной фазе, и системы будут устойчивыми к влиянию веществ, обладающих расклинивающим действием, например, к действию воды, растворителей и т. д. Так как химические связи будут препятствовать сольватации поверхностей контакта, то, следовательно, сцепление будет наиболее эффективным [1].

Обработка поверхности наполнителя веществами, понижающими разность в полярностях между наполнителем и полимером, повышает (с учетом баланса межфазовых поверхностных натяжений) эффективность наполнителя, поскольку такая обработка не только приводит к уменьшению эффективного радиуса частиц наполнителя, но и к усилению

адгезии. Например, обработка жирными кислотами поверхности частиц гидрофильного наполнителя (гидрофобизация) повышает их действие, как активного наполнителя при наполнении гидрофобных полимеров. При обработке наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) химические соединения, адсорбируясь на поверхности частицах наполнителя (на границе раздела фаз) и меняя в результате адсорбции структуру и свойства межфазных поверхностей, снижают поверхностное натяжение. ПАВ располагаются таким образом, что полярные их группы ориентированы к поверхности полярной фазы (наполнителя или связующего), а неполярные углеводородные цепи направлены в окружающую среду – полимерную матрицу или наполнитель. При этом происходит усиление взаимодействия тел на поверхности контакта. При высоких концентрациях ПАВ второй слой поверхностно-активных веществ, адсорбируясь на первом, будет приводить к обратной гидрофобизации или гидрофилизации поверхности и т. д. [2]. Можно рассматривать ПАВ также с точки зрения пластифицирующего воздействия при малых добавках последних. В настоящее время гидрофобные связующие обрабатываются в плазме, в результате чего на их поверхности образуются гидроксильные, оксидные и другие полярные группы, хорошо взаимодействующие с гидрофильным наполнителем. Возможно, на волокна нанести специальные химические вещества — аппреты, которые чаще всего вступают в химические реакции, как с поверхностью волокна, так и со связующим при его отверждении, образуя, таким образом, химическую связь между волокном и матрицей. Благодаря образующимся химическим, сильным полярным или водородным межмолекулярным связям между поверхностью волокна и матрицей повышается прочность адгезии и стойкость материала [3].

При совместной переработке полимерных отходов в полимерный рециклат необходимо учитывать их неспособность смешиваться друг с другом, то есть термодинамическую несовместимость. При смешении полимеров даже близкой химической природы (например, полиэтилен и полипропилен) образуются двухфазные дисперсные системы, свойства которых чаще всего гораздо хуже, чем свойства исходных компонентов. Поэтому перед переработкой полимерных отходов путем плавления в гранулы, пригодных для изготовления литьем новых полимерных изделий, необходима сортировка отходов по химическому составу [4].

Несмотря на ряд существующих воззрений, вопрос о термодинамической совместимости основных компонентов КМ все еще требует развития теоретических представлений и их экспериментального подтверждения.

Принцип термодинамической совместимости и устойчивости системы “наполнитель – связующее.”

Наиболее ответственным моментом при создании полимерных древеснонаполненных композитов является вопрос о термодинамической совместимости основных компонентов. Из-за плохой совместимости древесины с термопластичными полимерами (большая разница в плотностях энергии когезии) соответствующие композиции характеризуются невысоким уровнем свойств – низкая водостойкость, механическая прочность и др. Основное внимание уделено повышению совместимости компонентов с помощью физико-химической обработки древесины. Для этих целей использовались малеиновый ангидрид и уксусный ангидрид (ацетилирование), этиленпропиленовый сополимер и пластинчатые неорганические наполнители (тальк или слюда), воска в сочетании с минеральными добавками, глиоксаль, сополимеры пропилена с акриловыми и метакриловыми мономерами и др. [5]. Как правило, модифицирующие добавки берутся в небольших количествах (не выше 10%) и вводятся индивидуально при повышенных температурах или через растворы (в случае сополимеров) с последующим удалением растворителя.

Специалисты однозначно утверждают, что качество древесины зависит от ее породы. Древесные породы подразделяются на две основные группы: хвойные (сосна, ель,

лиственница) и лиственные. При этом последние составляют 22 % лесных ресурсов России и используются реже (дуб, ясень, бук, береза и осина).

Возрастающий дефицит качественной древесины требует применения новых технологических решений при производстве древесных материалов. Устраняются недостатки модифицированием природного материала – направленным изменением свойств древесного комплекса для получения нового качества. При физическом модифицировании изменяют физическую структуру компонентов древесины. При химическом модифицировании в древесину вводят небольшое количество реакционноспособных модификаторов, которые вступают в полимераналогичные превращения с функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, карбонильными, альдегидными) и двойными связями полисахаридов или лигнина древесины [6].

Интересные работы в этой области принадлежат Н.В. Афанасьеву и С.Е. Бреслеру по сшиванию цепей целлюлозы (вулканизация) под влиянием бифункциональных соединений, при этом достигается огромная прочность целлюлозных волокон (400 – 600 МПа). Образование трехмерных структур препаратов целлюлозы впервые наблюдали акад. П.П. Шорыгин и Ю.А. Рымашевская. Они получили не растворимые в органических жидкостях глицериновое и метиленовые эфиры целлюлозы действием на них дихлоргидрина. Эти продукты не обладали характерной для целлюлозы способностью растворяться в медноаммиачном растворе [7, 8]. По мнению З.А. Роговина, отдельные цепи в природной целлюлозе связаны между собой при помощи нормальных эфирных связей, образующих соединения типа эфиров угольной кислоты. Такие эфирные связи сравнительно устойчивы к кислотам, но быстро и полностью разрушаются под действием щелочей и аммиака, чем и объясняется сравнительно легкая растворимость целлюлозы в медноаммиачном растворе. При этерификации целлюлозы в кислой среде (нитрировании целлюлозы) отдельные цепи, соединенные друг с другом при помощи эфирных связей, не разрушаются; не разрушаются они и при последующем растворении полученного эфира целлюлозы в ацетоне [7].

В литературном обзоре [9] существует сведение о пропитке древесины глицерином, приводящей к возрастанию гидрофобных показателей материала. Также известно, что при разложении глицерина образуется акролеин, который может взаимодействовать с целлюлозой [8, 10].

Однако большинство олигомеров и мономеров, применяемых для химической модификации древесины, являются либо дефицитными и дорогими, либо в разной степени токсичными соединениями [11].

Так, несмотря на положительные свойства, КФС имеют ряд серьезных недостатков, в том числе:

1. изменение функционального состава и свойств карбамидоформальдегидных смол при хранении [12], причем срок хранения не превышает 3 – 4 месяцев;
2. высокое содержание свободного формальдегида в смоле (от 0,2 до 1,5%) вызывает необходимость дополнительных мер санитарной безопасности (вытяжные зонты, повышенная кратность вентиляции, спецодежда), ограничивающих контакт органов дыхания и кожных покровов со смолой;
3. высокое содержание остаточного формальдегида в готовых изделиях, который раздражающе действует на слизистые человека, обладает канцерогенными и мутагенными свойствами, резко сокращает их область применения и практически исключает использование для жилых помещений;
4. при склеивании древесных материалов КФС наблюдается так называемый эффект «голодного клеевого шва», когда клей почти полностью впитывается в древесину. При этом ухудшается склеивание отдельных частей в одну монолитную систему [7];
5. эти материалы имеют хрупкость, низкую устойчивость к деструктивным воздействиям.

6. при склеивании древесины и древесных материалов необходимо также регулировать смачиваемость клея, добавляя разбавители, пластификаторы, наполнители и другие добавки, понижать поверхностное натяжение, что даёт возможность легко проникать волокнам в клей и обеспечивать их прочное закрепление в нём.

7. существует объемная усадка (15 – 25%) карбамидоформальдегидных смол при отверждении, вызывающая появление в отвержденном полимере остаточных напряжений и дефектов [13].

Снижение отрицательного влияния отмеченных недостатков достигается методом модифицирования КФС, который в ряде случаев обеспечивает получение олигомера с более высокими эксплуатационными свойствами.

В настоящее время считается, что объемная усадка карбамидоформальдегидных смол при отверждении обусловлена повышением плотности карбамидного полимера вследствие возникновения большого числа новых химических связей по механизму поликонденсации. Объемная усадка вызывает появление в отвержденном полимере остаточных напряжений и дефектов, которые возможно устранить химическим модифицированием. При этом стараются получить олигомер с более высокой молекулярной массой, чтобы оптимизировать число реакций поликонденсации при отверждении. Предметом многих патентов являются добавки модификаторов при синтезе КФС: ацетатов меламина, алюмосиликатов, синтез лигнокарбамидоформальдегидных смол с использованием лигносульфонатов гидроксиметилированных и т.д. [14]. Имеются публикации об использовании в качестве модификаторов латексы [18, 19]. В последние годы появились работы посвященные исследованиям возможных механизмов модифицирующего влияния латексов при формировании клевого шва [17-23]. В частности, в данных работах освещены теоретические аспекты влияния латексных систем на адгезионные и когезионные характеристики модифицированных КФС, роль адсорбционных явлений при формировании клевого шва, влияние вида и количества латексной системы на свойства КФС.

Тем не менее, с повестки дня не снята задача изыскания более доступных, дешевых и эффективных пропитывающих составов для древесины и модификаторов карбамидоформальдегидных смол, являющихся наиболее распространенным клеящим материалом для древесины.

Свободная энергия взаимодействующих фаз и пути повышения их совместимости.

Об адгезии (аутогезии) обычно судят по работе разрушения адгезионного слоя, то есть по адгезионной прочности, которую определяют методами отрыва или расслаивания одной части адгезионного соединения от другой. Характеристикой адгезионной прочности служит не только усилие разрушения клеевых соединений, но и предел прочности пластика при изгибе и растяжении [7].

Для того чтобы оценить способность данной комбинации матрицы и наполнителя давать хороший контакт или адгезию (сцепление), целесообразно воспользоваться vanOss-Chaudhury-Good методом [24]. Необходимо установить значения свободных поверхностных энергий связующего и наполнителя, межфазного натяжения (поверхностной энергии поверхности раздела между фазами – дополнительной, свободной энергии на поверхности раздела двух конденсированных фаз).

Дисперсионные силы действуют между любыми молекулами. Они обладают свойствами аддитивности, поэтому могут приобретать большие значения и быть главной причиной молекулярного сцепления. В неполярных системах лондонские дисперсионные силы являются очень важными компонентами молекулярного взаимодействия.

Фоукес разделил СПЭ σ на следующие составляющие (1)

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^{ind} + \sigma^H + \dots, \quad (1)$$

где индекс d указывает на дисперсионные (лондоновские), p – диполь-дипольные, ind – индукционные (Дебая) силы, H – водородную связь.

В 1957 г. Лившиц сформулировал теорию притяжения между макроскопическими телами (например, двумя конденсированными фазами, разделенными математической поверхностью или вакуумом, разрывом), в которой была выявлена природа различий между водородными связями межфазных взаимодействий и неполярного фактора, названного Лившица-Ван-дер-Ваальсовым составляющим (σ^{LW}):

$$\sigma^{LW} = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^{ind} \quad (2)$$

С 80-х г.г. XX века развивается кислотно-основная теория межфазных взаимодействий применительно к исследованию свойств поверхности твердых тел, теория основывается на знаниях о поверхностных свойствах твердых веществ и межфазных кислотно-основных взаимодействиях. В рамках данной теории Ван Оссом был предложен параметр σ^{AB} , включающий компонент, характеризующий водородную связь [25]:

$$\sigma^{AB} = \sigma^H \quad (3)$$

Другими словами, водородная связь – это взаимодействие между водородом полярной молекулы или группы, например гидроксильной группы и сильно электроотрицательным атомом другой молекулы или группы, например карбонильной, содержащей неподеленные пары электронов посредством электростатического притяжения и донорно-акцепторного механизма.

Водородная связь (H-связь) – характеристика как кислоты Льюиса (акцептор электронов), так и основания Льюиса (донор электронов) или биполярного соединения, являющегося сразу и кислотой, и основанием (вода, аминокислоты). Вещества, являющиеся или кислотой, или основанием, называются монополярными.

Как новое понятие в науке и технике адгезии, кислотно-основная химическая теория Льюиса, по которой были определены неполярные и кислотно-щелочные параметры (или взаимодействия) большого количества твердых материалов и жидкостей, введена недавно. Кислотно-щелочная теория – не новое понятие в химии. Вначале она была предложена Аррениусом еще 1887, расширена Брэнстедом и Лоури в 1923, и, наконец, дополнена Льюисом. Льюис первоначально определил кислоту как любое вещество, являющееся акцептором электронов, то есть способное принимать пару электронов от вещества, являющегося донором электронов (или донор протонов по Брэнстеду). Согласно концепции Льюиса основания являются донорами электронов (или акцепторы протонов по Брэнстеду), а кислоты – акцепторы электронов (или доноры протонов по Брэнстеду), поэтому кислотно-щелочные взаимодействия могут также быть названы донорно-акцепторными взаимодействиями.

Теория van Oss-Chaudhury-Good базируется на определении трех составляющих свободной поверхностной энергии – СПЭ (σ^{LW} – Лившица-Ван-дер-Ваальса составляющей, σ^+ – кислотной по Льюису составляющей, σ^- – основанной по Льюису составляющей) [24, 25]:

$$\sigma = \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \quad (4)$$

где

$$\sigma^{AB} = 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}$$

Тогда

$$\sigma = \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \quad (5)$$

Для неполярной или монополярной жидкости σ^{LW} есть поверхностное натяжение.

На основании выражения (5) можно сделать выводы, если вещество i биполярно, то $\sigma_i^{AB} = 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}$

Если вещество монополярно или неполярно, то $\sigma_i^{AB} = 0$.

Для i -й и j -й фазы формулу (5) можно переписать следующим образом (6), (7):

$$\sigma_i = \sigma_i^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \cdot \sigma^-} \quad (6)$$

$$\sigma_j^{AB} = \sigma_j^{LW} + 2\sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-} \quad (7)$$

Это приближение состоятельно в рассмотрении водородных связей, которые часто вовлечены в адгезионное взаимодействие.

По теории Льюиса выражение для межфазной поверхностной энергии (межфазного натяжения) σ_{ij} имеет вид (8):

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{LW} + \sigma_{ij}^{AB} \quad (8)$$

где
$$\sigma_{ij}^{LW} = \sigma_i^{LW} + \sigma_j^{LW} - 2\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} = (\sqrt{\sigma_i^{LW}} - \sqrt{\sigma_j^{LW}})^2$$

$$\sigma_{ij}^{AB} = 2(\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-} + \sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) = 2(\sqrt{\sigma_i^+} - \sqrt{\sigma_j^+})(\sqrt{\sigma_i^-} - \sqrt{\sigma_j^-})$$

Исторически после работ Юнга и Дюпре меру сцепления тел выражают работой адгезии. Но значительное преимущество использовать для этих целей термодинамические величины – термин свободной энергии. Когда два тела i -е и j -е соприкасаются, их свободная энергия изменяется и переводится в область единиц свободной энергии адгезии

ΔG_{ij}^a – отрицательной величины работы адгезии для фаз i -й и j -й (9):

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -W_{ij}^a \quad (9)$$

Объединяя формулы (6) – (9), получаем выражение для свободной энергии адгезии (10):

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) \quad (10)$$

Таким образом, целью многочисленных исследований степени совместимости связующего и наполнителя является расчет свободной энергии адгезии по неполярным и кислотно-основным характеристикам СПЭ наполнителя и матрицы по выше приведенным уравнениям [26-31].

Из описанных теоретических предпосылок авторы теории делают некоторые выводы. По составляющим свободной поверхностной энергии материала можно судить о гидрофильном или гидрофобном поведении соединения. Гидрофильность (гидрофобность) есть функция трех параметров: σ^{LW} – характеристика гидрофобной составляющей, σ^+ и σ^- – гидрофильной. Критерий гидрофобности поверхности высокий параметр Лифшица-Ван-дер-Ваальса, параметры σ^+ и σ^- стремятся к нулю, данные поверхности не формируют водородные связи. Если поверхность может взаимодействовать с водой, то поверхность или кислотная или основная по Льюису, или и кислотная, и основная в силу того, что вода биполярна. Водородная связь, может осуществляться даже за счет π -электронов бензольного ядра. Поверхность может быть гидрофилизирована присутствием групп кислот или оснований Льюиса.

Если одна из контактирующих фаз – кислота Льюиса (моноплярное вещество), то для достижения хорошей адгезии другая фаза должна быть основанием Льюиса или биполярным веществом. Выражение для ненулевой адгезии имеет вид (11):

$$\begin{aligned}\Delta G_{ij}^{aAB} &= -2\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} \\ \sigma_i^- &= 0 \\ \sigma_j^- &\neq 0\end{aligned}\quad (11)$$

где ΔG_{ij}^{aAB} – энергия адгезии. Если обе фазы моноплярны, причем обе или кислоты Льюиса, или основания, то не существует кислотно-основного межфазного взаимодействия, и адгезия равна нулю.

При условии отрицательного межфазного натяжения ($\sigma_{ij} < 0$) механической стабильности не существует (за исключением, если одна из фаз твердая).

Однако задача предварительного анализа степени термодинамической совместимости элементов композитов, а также целенаправленная модификация этих элементов в целях получения конструкционных материалов улучшенного качества все еще не решена. Поэтому изучение вопросов, связанных с развитием теоретических основ представленной проблемы, отвечает возникшим приоритетам в данной области.

Следует добавить, что наряду с кислотно-основной теорией поверхностных явлений пользуются для определения работы адгезии и поверхностных энергий формулой Оуэнса и Вендта. Авторы кислотно-основной теории поверхностных явлений существенно углубили понимание природы межфазных взаимодействий в сравнении с теорией Оуэна и Вендта, где расчет свободной поверхностной энергии веществ ограничен полярной (σ^P) и дисперсионной (σ^d) составляющих СПЭ контактирующих материалов [32].

Список литературы

1. Кукушкин В.Д. [и др.]. Новые композиты на основе ПЭТ // Экология и промышленность России. – 2002. – № 9. – С. 20 – 22.
2. Бормотов А.Н. [и др.]. Полимерные композиционные материалы как защита от радиации – М.: Палеотип, 2006. – 272 с.
3. Good R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review // Contact Angle, Wettability and Adhesion. Ed. K.L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands. – 1993. – P. 3 – 36.
4. Что нам делать с полимерными отходами? // www.examen.ru. – <http://www.examen.ru/Examine.nsf/>.
5. Сангалов Ю.А., Красулина Н.А., Ильясова А.И. Композиты - древесина дисперсная – термопластичные полимеры как перспективное направление химической технологии переработки древесины // Химическая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 34 – 43.
6. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: учеб. для лесотех. спец. вузов. – М.: Лесная промышленность, 1986. – 366 с.
7. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.
8. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 400 с.
9. Глазков С.С. Стабилизация формоустойчивости древесины многоатомными спиртами // Известия вузов. Строительство. – 2008, № 1. – С. 53-56.

10. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: учеб. изд. для хим. и хим.-тех. вузов. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
11. Глазков С.С. Разработка карбамидного связующего с улучшенными свойствами // Известия вузов. Строительство. – 2007, № 3. – С. 46-50.
12. Глазков С.С., Мурзин В.С., Снычева Е.В. Стабилизация показателей карбаминоформальдегидной смолы спиртами // Известия вузов. Лесной журнал. – 2005. – № 6. – С. 100-105.
13. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. – СПб.: Химиздат, 2003. – 192 с.
14. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материал // Соросовский Образовательный Журн. – 1995. – № 1. – С. 57 – 65.
15. Иосифов И. [и др.] Свойства древесностружечных плит на основе модифицированных латексными составами карбаминоформальдегидных смол // IX Симпозиум: тез. докл., Высший лесотех. ин-т, София, сентябрь 1989 г. – София, 1989. – С. 185 – 189.
16. Пат. 2176186 Российская Федерация, МПК В 27 N 3/02, C08 L 97 / 02 // (C08 L 97 / 02, 61: 24). Способ изготовления древесностружечных плит / Глазков С.С.; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. – № 2000121010/04; заяв. 04.08.2000; опубл. 27.11.2001.
17. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Поверхностные явления при образовании и отверждении клевого слоя модифицированной карбаминоформальдегидной смолы // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 105 - 113.
18. Глазков С.С., Пожидаева А.Е., Пополитова С.А., Мыльникова Н.С. Модифицированные связующие для строительных композиционных материалов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - 2011. - № 3-4. - С. 29-35.
19. Глазков С.С., Снычева Е.В. Влияние клеевых латексных композиций на процесс отверждения карбаминоформальдегидных смол // Пластические массы. - 2006. - № 5. – С. 9-10.
20. Глазков С.С., Болдырев В.С. Модификация связующих в производстве ДСтП // Деревообрабатывающая промышленность. – 1996. – № 4.– С. 24-25.
21. Глазков С.С., Мурзин В.С., Снычева Е.В. Поверхностные явления и роль латексных систем в процессах отверждения карбаминоформальдегидных смол // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. – 2004. – № 1 (32). – С. 101-105.
22. Глазков С.С., Мурзин В.С., Снычева Е.В. Влияние латексных систем на процесс формирования клевого шва карбаминоформальдегидными смолами // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. – 2004. – № 2 (33) – С. 116-118.
23. Глазков, С.С. Использование латексных систем для регулирования свойств карбаминоформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 1725-1728.
24. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies //In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. - P. 1-27.
25. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces // *Chem. Rev.* 1988. - Vol. 88. - P. 927-941.
26. Глазков С.С., Козлов В.А. Модельное рассмотрение условий совместимости в композиционной системе при контакте двух фаз // Известия вузов. Строительство. – 2008, № 9. – С. 99-105.

27. Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – №. 9. – С. 1562-1565.

28. Глазков С.С. Критерии термодинамической устойчивости полимерных и композиционных материалов // Строительные материалы. – 2007, № 1. – С. 63-65.

29. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Анализ термодинамической совместимости наполнителя и связующего в древеснополимерных композитах // Известия вузов. Строительство. – 2006, № 5. – С. 88-94.

30. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Расчет степени совместимости наполнителя и связующего в композиционных материалах // Известия вузов. Строительство. – 2006, № 6. – С. 100-103.

31. Снычёва Е.В., Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости полимерных и композиционных материалов // Химия и химическая технология. – 2006. – № 7. – С. 35-37.

32. Owens D.K., Wendt R.C. The two – liquid method // J. Appl. Polym. Sci. - 1969. - Vol. 13. - P. 1741-1747.

Глазков Сергей Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

Пожидаева Александра Евгеньевна, аспирант кафедры химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. E-mail: pozhidaeva@vgasu.vrn.ru

Анучин Александр Иванович, преподаватель Воронежского техникума строительных технологий. E-mail: alivan85@list.ru

Измайлов Алексей Александрович, аспирант кафедры тракторов и автомобилей Воронежского государственного аграрного университета. E-mail: aleksei_izmailov@inbox.ru.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 543.544

О.Б. Рудаков

ХРОМАТОГРАФИЯ В РОССИИ

Рассмотрены этапы развития хроматографии и сложившиеся хроматографические научные школы в России.

Ключевые слова: *хроматография, хроматографические научные школы*

О.В. Rudakov

CHROMATOGRAPHY IN RUSSIA

The stages of development of chromatography. Chromatographic science schools which were formed in Russia.

Keywords: *chromatography, chromatographic science schools*

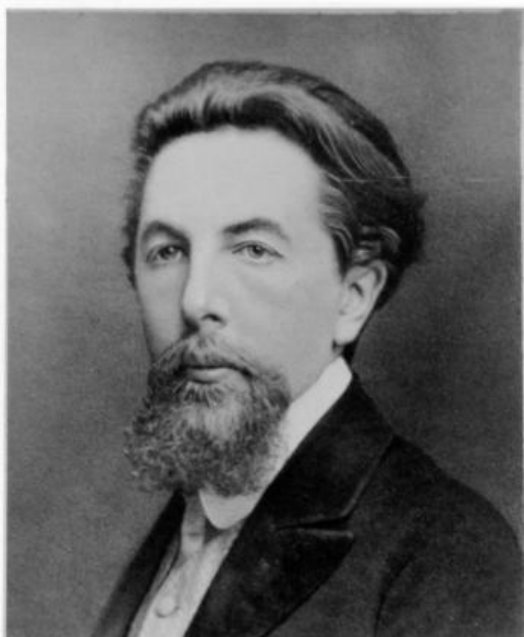
Хроматографические методы разделения и анализа веществ за последние десятилетия существенно модернизировались и развились как в теоретическом, так и в техническом плане, они стали наиболее востребованными в аналитической химии, в контроле качества продукции, в мониторинге техносферной среды и экологии человека. Не смотря на то, что достигли значительных успехов и другие экспериментальные методы идентификации и количественного определения индивидуальных веществ: электрохимические, спектрально-оптические методы, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, ЯМР, весь этот арсенал инструментальных методов химического анализа не может в полной мере отказаться от хроматографического разделения сложных смесей веществ. Наоборот, наблюдается создание гибридной техники, сочетающей современные методы детектирования и хроматографического разделения: МС-ГЖХ, МС-ВЭЖХ, ЯМР-ВЭЖХ и др.

Первые успешные опыты по хроматографии были, как известно, проведены в начале XX века русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом. Используя набивную колонку с порошком кальцита, введя в ее верхнюю часть вытяжку из зеленых листьев растений и пропуская через нее петролейный эфир, он получил окрашенные в разные цвета зоны колонки, соответствующие компонентам вытяжки. Открытие М.С. Цветом хроматографии признано мировой научной общественностью одним из 100 величайших открытий XX века. В статье Шапошника В.А., известного историографа в области аналитической химии и, в частности, аналитической хроматографии, образно, философично, с использованием малоизвестных широкой общественности фактов рассмотрена судьба М. С. Цвета и его открытия [1]. Краткий экскурс в историю отечественной хроматографии представлен так же в [2-4].

Хроматография поначалу не была востребована, использовалась редко, этот латентный период длился около 20 лет, в течение которых появилось небольшое число сообщений о различных применениях метода. В 1931 г. Рихард Кун – немецкий химик и биохимик совместно с сотрудниками разделил каротиноиды хроматографическим методом, возродил способ, предложенный М.С. Цветом, и продемонстрировал его эффективность.

Важным этапом в развитии хроматографии стало открытие советскими учеными Н.А.

Измайловым и М.С. Шрайбер в 1938 г. метода тонкослойной хроматографии (ТСХ). Следующим важным шагом явилось открытие А. Мартином и Р. Сингом (Англия) варианта жидкостной распределительной хроматографии на примере разделения ацетильных производных аминокислот на колонке, заполненной силикагелем, насыщенным водой, с использованием хлороформа в качестве растворителя (1940 г.).



М.С. Цвет (14. 05.1872-26.06.1919)



Р. Кун (3.12.1900-31.07.1967)



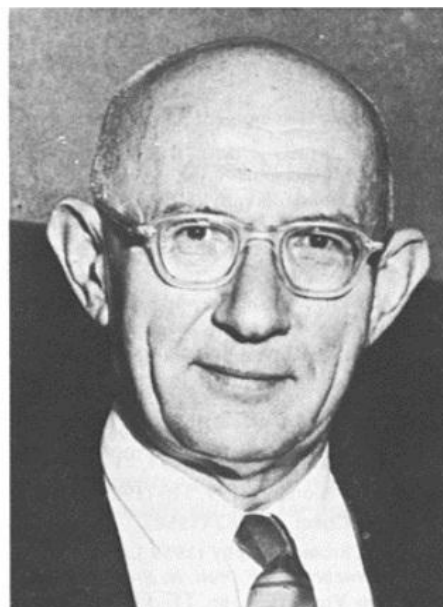
А. Дж. П. Мартин (1.03.1910-28.07.2002)



Р. Л. М. Синг (28.10.1914-18.08.1994)

Тогда же было установлено, что в качестве подвижной фазы может быть использована не только жидкость, но и газ. За открытие распределительного варианта хроматографии Мартин и Синг получили Нобелевскую премию по химии (1952 г.). Далее Р. Мартин и А. Джеймс осуществили вариант газовой распределительной хроматографии, разделив смеси на смешанном сорбенте из силикона и стеариновой кислоты (1952 – 1953 гг.). Существенную

модернизацию метода газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) выполнил Я. Янак в 1953 г. Неспецифичность, высокая чувствительность детектирования и хорошая разделяющая способность колонок обеспечили методу ГАХ чрезвычайно широкую область применения при анализе объектов органической природы. Именно с этого времени наиболее интенсивное развитие получил метод газовой хроматографии.



Н.А. Измайлов (22.06.1907-2.10.1961) М. Ж.Э. Голей (3.05.1902-27.04.1989)

Заметный вклад в развитие хроматографического метода внес Г. Шваб (Германия), явившийся основателем ионообменной хроматографии (1937 – 1940 гг.). Дальнейшее развитие она получила в работах советских ученых Е.Н. Гапона и Т.Б. Гапон, которые провели хроматографическое разделение смеси ионов в растворе (совместно с Ф.М. Шемякиным, 1947 г.). Они также осуществили высказанную еще М.С. Цветом идею о возможности хроматографического разделения смеси веществ на основе различия в растворимости труднорастворимых осадков (осадочная хроматография, 1948 г.). Современный этап в развитии ионообменной хроматографии начался в 1975 г. после работы Г. Смолла, Т. Стивенса и У. Баумана (США), в которой они предложили новый аналитический метод, названный ионной хроматографией (вариант высокоэффективной ионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием).

Исключительное значение имело создание сотрудником фирмы "Перкин-Эльмер" М. Голеем (США) капиллярного варианта хроматографии (1956 г.), при котором неподвижная фаза наносится на внутренние стенки капиллярной трубки, что позволяет анализировать микроколичества многокомпонентных смесей.

На рубеже 60-70-х годов прошлого века резко возрос интерес к жидкостной хроматографии (ЖХ). Разработка надежных и высокоточных по расходу подвижной фазы насосов высокого давления позволило реализовать высокоэффективную жидкостную хроматографию (HPLC, ВЭЖХ). Вначале ее так и называли «жидкостной хроматографией высокого давления». В начале XXI века появились высокоточные насосы, способные работать при давлениях порядка 3000 бар, что дало толчок к развитию «ультраэффективной жидкостной хроматографии»(UPLC). Такие уникальные методы установления структуры вещества, как ЯМР-спектметрия и масс-спектретрия были успешно сочленены с аппаратурой ВЭЖХ. Метод МС-ВЭЖХ к настоящему моменту стал достаточно

распространенным в современных аналитических лабораториях, хотя еще несколько лет назад считался фантастическим достижением.

Ниже приведены общепринятые этапы и основные даты развития хроматографии [3].

- 1902-1903 гг. - Зарождение хроматографии как метода разделения (М.С.Цвет).
- 1931 г. (Р. Кун, А. Винтерштайн) - Возрождение хроматографического метода М.С. Цвета. Исследование природных пигментов.
- 1938 г. (Н.А. Измайлов, М.С. Шрайбер) - Создание тонкослойной хроматографии. Разделение алкалоидов, содержащихся в лекарственных растениях, на стеклянной пластинке с незакрепленным слоем оксида алюминия.
- 1941 г. (А. Дж.П. Мартин, Р.Л.М. Синг) - Создание жидкость-жидкостной хроматографии. Разделение аминокислот и их ацетильных производных на силикагеле, смоченном водой в потоке органического растворителя.
- 1944 г. (А. Гордон, А. Мартин) - Разработка распределительного варианта жидкостной хроматографии на бумаге.
- 1951 г. (Д.Х. Кемпбэл, Е. Люшер) - Формулирование принципов афинной хроматографии
- 1952 г. (А.Т. Джеймс, А.Дж. П. Мартин) - Создание газо-жидкостной хроматографии
- 1956 г. (С. Мур, В.Х. Штейн) - Создание аминокислотного анализатора, работающего по принципу ионообменной хроматографии.
- 1957-1958 гг. (М.Ж.Э. Голей) - Возникновение капиллярной газовой хроматографии. Разработана теория хроматографии для узких и длинных медных и стальных колонок, внутренние стенки которых покрыты тонким слоем неподвижной фазы.
- 1959 г. (Дж. Порат, П. Флодин) - Открытие эксклюзионной хроматографии.
- 1961 г. (Ф. Гельферих) - Создание лигандообменной хроматографии.
- 1962 г. (Е. Клеспер, А.Х. Корвин) - Зарождение сверхкритической флюидной хроматографии.
- 1968-1970 гг. (В.А. Даванков) – Создание хиральной хроматографии.
- 1982-1983 гг. (Л.Н. Москвин, А.И. Горшков) - Открытие жидкостно-газовой хроматографии.



Даванков В.А. (20.11.1937)



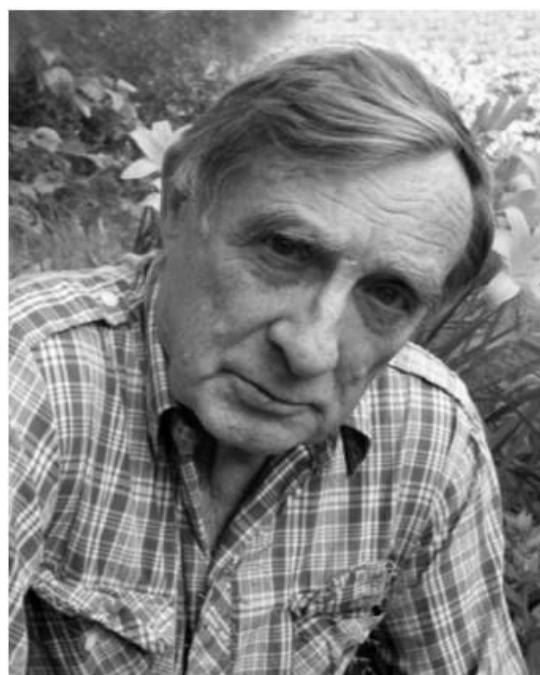
Москвин Л.Н. (12.12.1936)

В коллективной монографии, написанной под редакцией Руденко Б.А. [2], посвященной 100-летию хроматографии, представлена плеяда советских ученых, внесших существенный вклад в развитие метода не только на отечественном, но и на мировом уровне.

Это Богословский Ю.Н., Вигдергауз М.С., Вяхирев Д.А., Гапон Е.Н., Головня Р.В., Гольберт Г.А., Даванков В.А., Дубинин М.М., Жуховицкий А.А., Измайлов Н.А., Киселев А.В., Лулова Н.И., Мелешко В.П., Ольшанова К.М., Рачинский В.В., Ротин В.А., Сакодынский К.И., Салдадзе К.М., Копылова В.Д., Самсонов Г.В., Сенявин М.М., Туркельтауб Н.М., Чикин Г.А., Чмутов К.В., Яновский М.И.



Ларионов О.Г. (18.03.1932-9.09.2013)



Руденко Б.А. (23.8.1932-10.07.2013)

К большому прискорбию следует отметить, что совсем недавно ушли из жизни прекрасные ученые Беленький Б.Г., Ларионов О.Г., Руденко Б.А. и Сычев С.Н., оставившие глубокий след в отечественной хроматографии.

В настоящее время можно выделить целый ряд научных школ, развивающих хроматографические науки. Несколько школ успешно действует в Москве, например в МГУ, ГЕОХИ РАН, ИФХЭ РАН. В МГУ на кафедре аналитической химии одну из школ возглавляет член-корреспондент РАН Шпигун О.А. Область научных интересов его школы: развитие теоретических основ и аналитическое применение ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Шпигуном О.А. с коллегами предложены новые подвижные фазы на основе аминокислот, а также полиэлектролитные и цвиттер-ионные сорбенты для ионной хроматографии; критерии оптимизации условий хроматографического разделения; новые хиральные селекторы на основе хитозана и антибиотиков для разделения оптических изомеров; система каталитического детектирования для жидкостной хроматографии; новые псевдонеподвижные фазы для капиллярного электрофореза на основе алифатических поликатионов.

В МГУ работают такие известные хроматографисты, как Ланин С.Н., предложивший адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии; Ревельский И.А., здравствующий классик отечественной хроматографии, в область научных интересов которого входят самые различные варианты хроматографии, хромато-масс-спектрометрия,

сверхкритическая флюидная экстракция, сорбционное концентрирование, хромадистилляция; идентификация компонентов сложных смесей органических соединений, определение ультрамалых концентраций экотоксикантов, определение степени чистоты органических соединений; Цизин Г.И., область научных интересов которого – развитие теоретических основ динамического сорбционного концентрирования элементов и органических соединений, разработка новых сорбентов и высокочувствительных комбинированных сорбционно-спектрометрических и сорбционно-хроматографических методов анализа, в том числе проточных и автоматизированных.



Шпигун О.А. (16.11.1946)



Хамизов Р.Х. (3.09.1955)



Ревельский И.А. (8.06.1936)



Ланин С.Н. (18.03.52)

При МГУ работает ЗАО БИОХИММАК СТ, генеральным директором которого является Староверов С.М., развивающий препаративную ЖХ, занимающийся внедрением

хроматографических методов в фармацевтической химии, созданием новых сорбентов. За развитием аналитической хроматографии пристально следит и всячески ее поддерживает как на организационном уровне, так и принимая участие в разработках, в которых задействованы хроматографические методы, заведующий кафедрой аналитической химии академик Золотов Ю.А.

Заведующий лабораторией стабильных изотопов кафедры физической химии МГУ Иванов В.А., крупный ученый в области ионного обмена, термодинамики и динамики ионного обмена активно работает над повышением селективности в процессах разделения, частными случаями которых являются сорбционные и хроматографические процессы.

В ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН хроматографические методы развиваются в Лаборатории сорбционных методов, заведующий лабораторией - Хамизов Р.Х. Область его научных интересов: теория и практика сорбционных процессов концентрирования и разделения веществ. Хамизов Р.Х. – один из авторов цикла пионерских работ по кинетике и динамике ионообменных процессов в многофазных многокомпонентных системах, в которых развиты теоретические подходы для их описания. В лаборатории сорбционных методов работает один из сильнейших в стране, да и на мировом уровне, специалистов в области ионной хроматографии (ИХ) Долгоносов А.М. Область его научных интересов: ионная и молекулярная хроматография, адсорбция, ионный обмен, кинетика гетерофазных процессов, физика межатомных взаимодействий. Им предложен новый тип сорбентов для ВЭЖХ – центрально-локализованные сорбенты; разработан способ получения таких сорбентов для ИХ; создан ряд высокоселективных методик одновременного определения анионов и катионов, основанных на биполярности разработанных им сорбентов. На базе фундаментальных исследований в области равновесия и кинетики ионного обмена Долгоносовым А.М. разработана математическая модель и создан современный программный продукт IONCHROM для моделирования и оптимизации хроматографического анализа смесей ионов. Развита теория неоднородного электронного газа, следствия которой в области физической адсорбции позволяют осуществлять априорные расчеты адсорбционных и хроматографических характеристик молекул по их структурной формуле.

В ИФХЭ РАН отметим таких известных в хроматографической науке ученых, как Буряк А.К., Калинин А.И. Заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Буряк А.К. работает в первую очередь в области, хромато-масс-спектрометрия. Он предложил метод идентификации отдельных изомеров в их сложных смесях, основанный на сочетании данных хромато-масс-спектрометрического исследования и результатов молекулярно-статистических расчетов, позволяющий существенно повысить надежность идентификации для изомеров с одинаковыми масс-спектрами. При его активном участии разработаны методы контроля компонентов ракетных топлив.

Калинин А.И. внес весомый вклад в развитие теории образования поверхностных комплексов и в ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем.

Крупными хроматографистами, ставшими Учителями не одного поколения ученых, являются Березкин В.Г., Даванков В.А. и Яшин Я.И.

Профессор Березкин В.Г. – заведующий лабораторией хроматографии Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Березкиным В.Г. разработаны физико-химические основы удерживания хроматографируемых соединений в газо-жидко-твердофазной хроматографии.

Показано, что в газожидкостной хроматографии наряду с абсорбцией неподвижной жидкой фазой необходимо одновременно учитывать также и их адсорбцию на поверхностях

раздела с газом-носителем и с твердым носителем. Он внес существенный вклад в разработку и формирование основ реакционной хроматографии, парофазного анализа.

В последние годы много работ Березкин В.Г. посвятил проблемам и новым вариантам планарной хроматографии. Он является автором 20 книг, под редакцией Березкина В.Г. были осуществлены переводы многих зарубежных фундаментальных монографий по хроматографии.



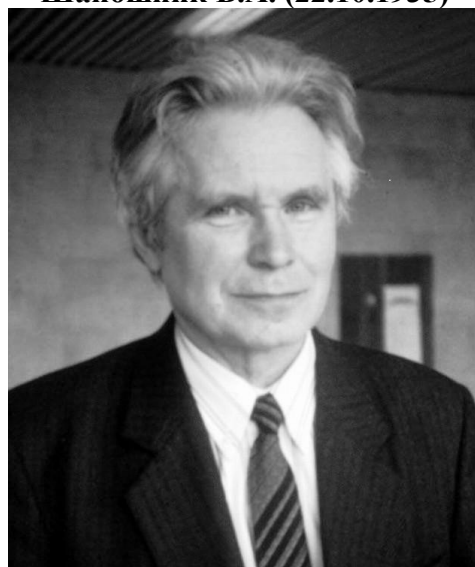
Селезнев В.Ф. (20.10.1939)



Шапошник В.А. (22.10.1935)



Яшин Я.И. (30.07.1936)



Березкин В.Г. (18.04.1931)



Буряк А.К. (3.06.1960)



Долгоносов А. М. (01.07.1956).



Зенкевич И.Г. (2.10.1951)



Карцова Л.А. (30.05.1946)



Калмановский В.И. (23.03.1932)



Барам Г.И. (28.04.1948)

Профессор Даванков В.А. – заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, всемирно известный ученый, автор открытия в области стереохимии, номинант на Нобелевскую премию, награжден медалью М.С. Цвета, лауреат международных премий Chirality Gold Medal (1996), Martin Gold Medal (2006), Molecular Chirality Award (2010), Separation Science Award (2010).

Область научных интересов Даванкова В.А. – хроматография, методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Им предложен новый принцип разделения энантиомеров – лигандообменная хроматография на хиральных комплексообразующих сорбентах. Этим методом впервые в ЖХ удалось количественно расщепить рацематы соединений многих классов, что положило начало области энантиоселективной жидкостной хроматографии. Предложен принцип синтеза сверхсшитых полимеров стирола, на базе которых создана серия нейтральных полимерных сорбентов нового поколения. Сорбенты обладают уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим веществам, находящимся в водных или воздушных средах. Они нашли широкое применение для концентрирования микропримесей, а также в крупномасштабных сорбционных процессах в пищевой, химической, медицинской промышленности.

Профессор Яшин Я.И. – известный российский ученый, директор Научно-технического центра «Хроматография» НПО «Химавтоматика» (Москва). Научными интересами Я.И. Яшина являются теоретические и практические вопросы ГХ, ЖХ и ИХ. Под его научным руководством разработаны многочисленные хроматографические методы анализа в химической, нефтехимической, газовой и пищевой промышленности для контроля загрязнения окружающей среды, а также в медицине. Им были разработаны физико-химические основы ГАХ, исследовано влияние химической природы поверхности и геометрической структуры адсорбентов на селективность разделения, установлена связь структуры молекул с параметрами удерживания.

В Санкт-Петербурге наиболее заметными учеными в области хроматографии являются Москвин Л.Н., Зенкевич И.Г., Карцова Л.А. и Красиков В.Д.

Профессор Москвин Л.Н., заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета создал научную школу, в область научных интересов которой входят методы разделения и концентрирования, хроматографические, проточные методы анализа, радиоаналитические методы, химические и радиохимические технологии в атомной энергетике. Этой школой выполнены основополагающие работы в области экстракционной хроматографии; разработана непрерывная двухмерная хроматография, проведены работы в области хроматографии на блочных (монокристаллических) носителях и сорбентах, открыта жидкостно-газовая хроматография.

Профессор Зенкевич И.Г. - зав. лабораторией газовой хроматографии НИИ Химии СПбГУ и зав. лабораторией аналитических методов Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии, является одним из самых активных авторов публикаций по хроматографии среди отечественных ученых. Научные интересы - проблемы хромато-спектральной идентификации органических соединений, хемометрика. Им предложены эффективные методы расчета аналитических параметров, относящихся к хроматографии; разрабатывается теория идентификации компонентов в этом методе.

Карцова Л.А. – профессор кафедры органической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета также один из лидеров в России по публикациям в области хроматографии. Ее наиболее значимые работы посвящены решению фундаментальной проблемы – увеличению селективности хроматографического разделения сложных смесей органических веществ различных классов за счет введения макроциклических агентов в состав подвижных и неподвижных фаз в газовой и жидкостной хроматографии, а также в состав рабочего буферного электролита в режиме капиллярного электрофореза.



Дейнека В.И. (2.05.1951)



Красиков В.Д. (30.01.1952)

Профессор Красиков В.Д. работает над развитием методов ТСХ, разрабатывает стратегии выбора мобильной фазы для эффективного разделения, является автором многих методик разделения и количественного определения большого количества соединений.

В Воронеже научной школой в области хроматографии и ионного обмена руководит Селеменев В.Ф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ. Профессор Селеменев В.Ф. развивает теорию ионообменных равновесных и неравновесных процессов с элементами самоорганизации при сорбции физиологически активных веществ. Селеменев В.Ф. – бессменный главный редактор основанного им научного журнала «Сорбционные и хроматографические процессы». К его научной школе можно отнести целый ряд докторов химических наук: проф. Рудакова О.Б., зав. кафедрой химии ВГАСУ; проф. Славинскую Г.В., проф. Хохлова В.Ю., зав. кафедрой фармацевтической химии ВГМА Рудакову Л.В.

В своей книге [5], вышедшей в свет в середине июня 2014 г., Селеменев В.Ф. приводит интересные и малоизвестные подробности становления воронежской научной школы, в частности высвечивает роль В.П. Мелешко в организации исследований в области сорбционных и обменных процессов, в кропотливом сборе информации о судьбе и работе Цвета М.С. в Воронеже.

На кафедре аналитической химии ВГУ работает крупный ученый проф. Шапошник В.А., основные работы которого относятся к области мембранной электрохимии. Им обнаружены нелинейные явления переноса ионов при электродиализе амфолитов: барьерный и циркуляционный эффекты, стимулированный транспорт биполярных ионов через ионоселективные мембраны, введены новые представления об элементарном акте транспорта ионов в ионообменниках, основанные на определяющей роли реакции переноса водородной связи между фиксированными ионами. Шапошник В.А. большое внимание уделил творческому наследию Цвета М.С., философскому осмыслению хроматографических процессов.

Отметим крупных отечественных ученых в области хроматографии и в других научных центрах России. В Саратове работают такие видные ученые как Штыков С.Н. и Сумина Е.Г. - они развивают принципы супрамолекулярной химии, нанохимии и нанотехнологий в химическом анализе; изучают физико-химические свойства организованных сред на основе мицелл, микроэмульсий, молекул-рецепторов и возможности их применения в анализе, в том числе методами ЖХ, ТСХ.

В Самаре известными учеными в хроматографии являются Буланова А.В., Онучак Л.А., Платонов И.А., активно работающие в области хроматографии биологически активных веществ, в применении ГХ и ЖХ в экологическом анализе. Онучак Л.А. изучает возможность применения в хроматографии жидкокристаллических веществ, а Платонов И.А. занимается не только хроматографией, но и сверхкритической экстракцией.

В Нижнем Новгороде работает Крылов А.В. над хроматографическим анализом особо чистых веществ; Калмановский В.И. из г. Дзержинска известен разработками в области метрологии хроматографического анализа; в Новосибирске работают Барам Г.И., один из разработчиков метода микроколоночной хроматографии и методик анализа этим методом объектов, содержащих хлорфенолы и другие экотоксиканты. К новосибирской хроматографической школе принадлежит Сидельников В.Н., разработчик поликапиллярных колонок и способов анализа с их применением.

В Белгороде трудится Дейнека В.И., один из исследователей хроматографическими методами биологически активных веществ в разнообразных матрицах растительного происхождения, разработчик способов идентификации сложных природных смесей. В Орле отмечу Гаврилину В.А., сподвижницу Сычева С.Н., внедряющую в практику идентификации и интерпретации хроматографических данных хемометрические приемы, в частности применение метода главных компонент. Много интересных хроматографических исследований выполнено в Краснодаре под началом Темердашева З.А. Научные школы, конечно же, готовят новые поколения хроматографистов, чьи имена уже появились на страницах отечественных и зарубежных периодических изданий. Упомяну в этой связи Вострова И.А., Григорьева А.М., Дворкина В.И., Другова Е.С., Сычева К.С., Карпова С.И., Каламбета Ю.А., Ревельского И.А., Сапрыкина Л.В., Смоленкова А.Д., Федорова С.В., Яшина Е.Я., Яшина А.Я. Отечественная хроматография успешно развивается, ее ждут новые достижения и открытия.

Список литературы

1. Шапошник В.А. 110 лет открытия хроматографии М.С. Цветом // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. - № 6. - С. 741-750.
2. Ларионов О.Г., Коломиец Л.Н., Сенченкова Е.М. Они были первыми в отечественной хроматографии. В кн. 100 лет хроматографии. - М.: Наука, 2003. - С. 21-31.
3. Долгоносков А.М., Рудаков О.Б., Суворцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная хроматография как объект математического моделирования. - Воронеж, 2013. – 400 с.
4. Rudakova L.V., Rudakov O.B. One hundred and ten years of Russian chromatography // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - № 1. – С. 8-13.
5. Селеменов В.Ф. Химия на бегу. Автобиографические миниатюры. – Воронеж: Научная книга, 2014. – 390 с.

Рудаков Олег Борисович – проректор по научной работе, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета, профессор, д.х.н.

УДК 547.56:621.039.327

Е.А. Хорохордина, Чан Хай Данг

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (обзор)

Рассмотрены методы извлечения и концентрирования фенолов из воды, растворителей и твердой фазы в аналитической практике. Описаны методы контроля фенольных экотоксикантов, выделяющихся из полимерсодержащих строительных материалов и объектов окружающей среды.

Ключевые слова: жидкостно-жидкостная экстракция, твердофазная экстракция, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, цифровая цветометрия

Е.А. Khorokhordina, Tran Hai Dang

EXTRACTION METHODS OF PHENOLIC ECOTOXICANTS AND THEIR DETERMINATION IN MATERIALS AND ENVIRONMENTAL OBJECTS

Methods for extraction and concentration of phenols from water, solvents and solid phase in analytical practice are shown. Methods for monitoring phenolic ecotoxics released from polymeric building materials and environmental objects are described.

Keywords: liquid-liquid extraction, solid phase extraction, thin layer chromatography (TLC), high performance liquid chromatography (HPLC), digital colorimetry

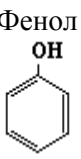
Введение

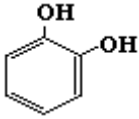
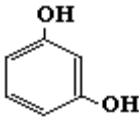
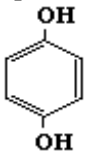
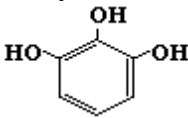
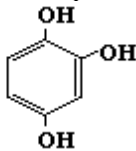
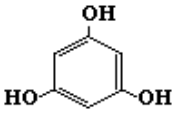
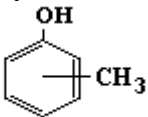
Фенол представляет собой основу для изготовления ряда синтетических смол и других подобных продуктов. Также фенол входит в состав многих дезинфицирующих средств, используемых в медицине. В композиционных и полимерных строительных материалах в качестве мономеров, стабилизаторов, антиоксидантов, антисептиков и других функциональных добавок используют соединения фенольного типа. Фенол имеет достаточно специфический запах, напоминающий запах гуаши, что позволяет безошибочно определить его наличие в том или ином материале [1, 2].

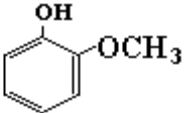
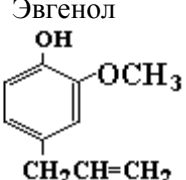
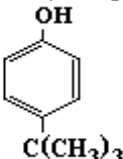
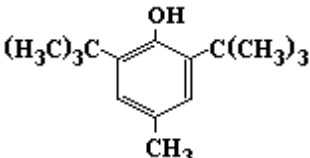
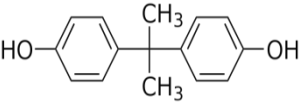
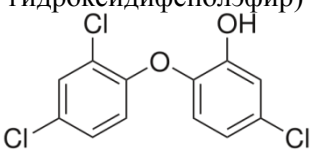
Токсикологические свойства фенолов – слабые кислоты, легко растворяются в растворах щелочей, образуя соли (феноляты), легко окисляются, способность к окислению возрастает по мере увеличения числа гидроксильных групп в ароматическом ядре. Вместе с тем фенольные соединения между собой сильно различаются по токсичности (табл.1).

Таблица 1

Токсикологические показатели соединений фенольного типа [3]

Соединение	Токсическое действие	ПДК; ЛД ₅₀
Фенол ОН 	Вызывает нарушение функций нервной системы, дыхания и кровообращения, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, вызывает ожоги при попадании на кожу. Рефлекторное воздействие на светочувствительность глаза - при 0,0155 мг/м ³ . Поражение 0,5-0,25% поверхности тела человека - смертельно.	ПДК _{а.в.} = 0,003 мг/м ³ ПДК _{р.з.} = 0,3 мг/м ³ Разовая ПДК = 0,001 мг/м ³ ПДК _{в.} = 0,001 мг/л ЛД ₅₀ = 427 мг/кг (мыши, внутрижелудочно). II класс токсичности

	Также смертелен и прием фенола внутрь в количестве до 10 г.	
<p>Пирокатехин</p> 	<p>Наиболее токсичный из диоксибензолов. Пыль и пары пирокатехина раздражают кожу и слизистые оболочки дыхательных путей. Проявляет свойства кровяных ядов, вызывая образование метгемоглобина, гемолиз с развитием гемолитической желтухи.</p>	<p>ПДК_{в.} = 0,1 мг/л ЛД₅₀ = 100 мг/кг (мышь, перорально).</p>
<p>Резорцин</p> 	<p>Менее токсичен, чем другие диоксибензолы, несмотря на выраженное резорбтивное действие. Пыль и пары резорцина раздражают кожу и слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывают кашель.</p>	-
<p>Гидрохинон</p> 	<p>В организме окисляется в п-бензохинон, который превращает гемоглобин в метгемоглобин. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, кожу; как профессионально вредное вещество тождествен фенолу, хотя его раздражающее действие на кожу меньше.</p>	<p>ПДК_{р.з.} = 2 мг/м³ (аэрозоль) ПДК_{в.} = 0,1 мг/л III класс токсичности</p>
<p>Пирогаллол</p> 	<p>Наиболее токсичный из триоксибензолов. Вызывает дерматозы, образование метгемоглобина. 2 г. при попадании в желудок становятся смертельной дозой для человека.</p>	<p>ПДК_{в.} = 0,1 мг/л ЛД₅₀ = 0,57 г/кг (мышь, перорально)</p>
<p>Гидроксигидрохинон</p> 	<p>Многоатомные фенолы проявляют свойства кровяных ядов, вызывая образование метгемоглобина, гемолиз с развитием гемолитической желтухи</p>	<p>ЛД₅₀ = 371 г/кг (мышь, перорально)</p>
<p>Флороглюцин</p> 	-	<p>ЛД₅₀ = 5,8 г/кг (мышь, перорально)</p>
<p>Крезолы</p> 	<p>Являются нервными ядами, действующими на ЦНС. Раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают конъюнктивиты, обладают резким раздражающим и прижигающим действием на кожу. м-Крезол-генотоксическое вещество для клеток млекопитающих</p>	<p>ПДК_{р.з.} = 0,5 мг/м³ (для м- и п- крезолов) ПДК_{р.з.} = 0,1 мг/м³ (для о-крезола) ПДК_{в.} = 0,004 мг/л II класс токсичности</p>
<p>Гваякол</p>	<p>Раздражает верхние дыхательные пути и глаза, вызывает анестезию кожи, экзему. Является генотоксическим веществом для клеток млекопитающих.</p>	<p>ПДК_{в.} = 0,002 мг/л ПДК_{р.з.} = 20 мг/м³ IV класс токсичности</p>

	<p>В 3 раза менее токсичен, чем фенол. Быстро проникает через кожу человека и 2 г. или даже менее может вызвать слабость, падение температуры тела, коллапс и смерть.</p>	
<p>Эвгенол</p> 	<p>Резкий запах гвоздики, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз</p>	<p>Пороговая концентрация запаха – $2,38 \cdot 10^{-8}$ г/л. $LD_{50} = 2,68$ г/кг (крысы, перорально).</p>
<p>п-трет-бутилфенол</p> 	<p>Раздражает кожу, слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.</p>	<p>$ПДК_{p.z.} = 5$ мг/м³ III класс токсичности</p>
<p>Ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол)</p> 	<p>С очень слабым запахом, относится к группе малотоксичных соединений</p>	<p>$LD_{50} = 450$ мг/кг. (мыши, внутрибрюшинно) $LD_{50} = 2000$ мг/кг. (крысы, перорально) $ПДК_{p.z.} = 50$ мг/м³ IV класс токсичности</p>
<p>Бисфенол А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан)</p> 	<p>Оказывает негативное влияние на мозг и репродуктивную систему, а также служит причиной ряда онкологических заболеваний.</p>	<p>$LD_{50} = 2400-2500$ мг/кг. (мыши, внутрибрюшинно) $LD_{50} = 4000$ мг/кг. (крысы, перорально) III класс токсичности</p>
<p>Триклозан (2,4,4'-трихлор-2'-гидроксидифенолэфир)</p> 	<p>Сильно выражено раздражающее действие на кожу, убивает не только вредные, но и полезные бактерии, негативно влияет на развитие плода, накапливается в организме.</p>	<p>$LD_{50} = 4530$ мг/кг. (мыши, внутрибрюшинно) $LD_{50} = 3700$ мг/кг. (крысы, перорально) III класс токсичности</p>

*Примечание: $ПДК_{a.v.}$ – ПДК в атмосферном воздухе; $ПДК_{p.z.}$ – ПДК в воздухе рабочей зоны; $ПДК_{в.}$ – ПДК в воде водоемов; LD_{50} – летальная доза вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных.

В организм человека фенолы попадают из воздуха или воды, обладая высокой липофильностью, легко всасываются через кожу, дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт. Спустя несколько минут после поражения, возникает ощущение возбуждения, сменяющееся сильными болями в ротовой полости, животе, появляется изнуряющий кашель. [4].

В долгосрочной перспективе воздействие фенола может вызывать нарушение функций нервной, сердечно-сосудистой системы, поражать такие внутренние органы, как почки, печень (поражение сопровождается увеличением печени), легкие. Другими

характерными признаками хронического поражения фенолом являются: общее недомогание, частое головокружение, мышечные боли [5].

Методы извлечения и концентрирования фенолов из воды, растворителей и твердой фазы

Самыми распространенными приемами извлечения органических соединений из водных сред на сегодняшний день являются жидкостно-жидкостная [6,7-9], твердофазная [11-13] и газовая экстракция [13, 15, 16], мембранное выделение [17], хроматографические методы [17], а также их комбинированное сочетание. Так, например, новые возможности для непрерывной газовой экстракции открыл хроматомембранный способ [19-21], перспективы применения проточных сорбционно-жидкостно-хроматографических методов анализа широкого ряда органических соединений представлены в обзорах [22, 23].

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) предполагает наличие двух фаз, одна из которых, как правило, водная, другая - органическая. В традиционном варианте (экстракция гидрофобными растворителями) взаимная растворимость фаз отсутствует, либо весьма мала и легко устраняется, например, введением в систему солей (высаливателей). Способность вещества распределяться между фазами, обусловлена его растворимостью в каждой фазе [24].

В работе [25] изучены возможности применения бинарного сольвента ацетонитрил – вода для экстракции двухатомных фенолов из водно-солевых растворов. Найдены оптимальные соотношения количеств ацетонитрила, воды и высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для пробоподготовки в методике определения двухатомных фенолов обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Предварительная микроэкстракция растворителем – эффективный метод подготовки пробы для определения полярных загрязнителей воды в интервале концентраций от млрд⁻¹ до трлн⁻¹. Этот метод основан на принципах классической ЖЖЭ с применением небольших объемов неводных растворителей (от 2 мл до капли); объем анализируемой водной пробы – от несколько кубических сантиметров до нескольких дециметров [26].

Для извлечения органических соединений из водных растворов изучена микроэкстракция фенола в одну каплю органического растворителя объемом 10⁻⁵ л. Предложена новая конструкция микроэкстрактора с зондом, который погружают в анализируемый раствор.

Жидкостную микроэкстракцию можно проводить в непрерывном потоке, метод основан на распределении компонентов из разбавленных перемешивающихся растворов в микрокаплю на кончике трубки из полиэфиров. В течение 10 минутного экстрагирования достигается $1,5 \cdot 10^3$ – кратное концентрирование, что позволяет определять органические соединения при содержаниях на уровне нескольких пикограммов в мл раствора.

В настоящее время широкое распространение получила твердофазная экстракция фенолов, основанная на разделении и концентрировании в результате сорбционных или ионообменных процессов. Метод твердофазной экстракции (ТФЭ), заключающийся в выделении компонентов путем сорбции на твердом носителе, является удобным при проведении рутинных анализов. Для ТФЭ характерно наличие более широких возможностей варьирования природы и силы специфических взаимодействий между сорбентом и образцом, чем для метода жидкостной экстракции, вследствие чего происходит селективное выделение или более тонкая очистка от влияния матрицы [27].

При проведении жидкостной и твердофазной экстракции для последующего анализа методом высокоэффективно жидкостной хроматографии и хроматографии в тонком слое сорбента применяют смеси органических растворителей, в частности в работе [28] обсуждены пожароопасные свойства, а именно температура вспышки индивидуальных и смешанных органических растворителей, и их смесей с водой. Установлено, что с увеличением

содержания воды в водно-органических смесях их пожароопасность уменьшается. Однако увеличение температуры вспышки с увеличением содержания воды может иметь существенные отклонения от аддитивности, что следует учитывать при их применении в аналитической практике.

Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования. Наиболее высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов. В качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, глинистые минералы, силикагель, оксид алюминия, модифицированные сорбенты на основе силикагеля и целлюлозы, синтетические неорганические и органические ионообменники и др. [29].

Экстракционно-сорбционный метод концентрирования, суть которого заключается в применении жидких неподвижных фаз, нанесенных на твердый носитель, характеризуется более высокой селективностью и эффективностью по сравнению с чисто экстракционными или адсорбционными методами. Селективность экстракционно-сорбционных систем по отношению к извлекаемым компонентам достигается варьированием состава жидких адсорбционных фаз, наносимых на твердые носители. В качестве НФ для концентрирования фенолов из природных и сточных вод исследованы индивидуальные (толуол, тетрахлорметан, хлороформ, пентилацетат) растворители и двухкомпонентные экстрагенты (трибутилфосфат в смеси с бензолом, хлороформом и октаном), нанесенные на пористый сополимер стирола и дивинилбензола [30].

Для предварительного выделения и концентрирования следовых количеств фенолов можно применять мембранный метод концентрирования, однако низшие фенолы плохо задерживаются полупроницаемыми мембранами. Эффективным методом повышения избирательности и интенсификации мембранного метода концентрирования является перевод задерживаемого фенола в различные производные. Для концентрирования летучих органических веществ применяют парофазный анализ. Его можно выполнять в двух вариантах: статическом и динамическом. В статическом варианте 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 газовой хроматографии. Пробу отбирают после установления равновесия между газовой и жидкой фазой. Для увеличения чувствительности применяют динамический вариант парофазного анализа. В этом случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с образцом инертным газом. Выдуваемые компоненты адсорбируют на сорбенте или улавливают в криогенной ловушке, и после десорбции или размораживания вводят в газовой хроматограф. Статический вариант парофазного анализа позволяет определять летучие примеси на уровне мкг/мл, динамический - на уровне мкг/л [31].

Одним из способов концентрирования фенолов является вымораживание – разновидность кристаллизационного извлечения веществ с пониженной растворимостью в воде или другом растворителе при низких температурах. Этот метод пока не нашел широкой базы среди современных способов концентрирования фенолов. При охлаждении часть воды замерзает в виде компактного чистого слоя льда; дополнительное промывание и очистка концентрата не требуются. Вместе с тем, к преимуществам способа можно отнести отсутствие потерь летучих веществ и разложения соединений при повышенной температуре. Способ проверен на растворах с содержанием фенолов 10^{-2} – 10^{-4} г/л; достигается степень извлечения на уровне 90% [32].

Низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция (холодная ЖЖЭ) отличается от других ранее описанных криометодов концентрирования [33-35]. В этом случае

распределение фенолов происходит на границе раздела двух равновесных жидких фаз, а в случае вымораживания наблюдается сорбция фенолов на поверхности кристаллов льда. В тоже время в холодной ЖЖЭ исключается потеря концентрируемого анализита и экстрагента в виде образующихся жидких микровключений в фазе льда [36].

Таким образом, из всего разнообразия методов концентрирования фенолов практически важными остаются методы ЖЖЭ, перспективным является холодная ЖЖЭ и метод ТФЭ.

Инструментальные методы определения фенолов

До настоящего времени в контроле фенолов широко применяют классический химический анализ (гравиметрический и титриметрический), а также различные варианты оптических методов анализа. Эти методы хорошо изучены, они отличаются достаточно высокой точностью и чувствительностью, недостатком их применения является неселективность, влияние мешающих примесей на результаты анализа, большая трудоемкость. В последнее время все активней для анализа фенолов применяют инструментальные методы анализа, в первую очередь, электрохимические и хроматографические. Переход на эти методы требует усовершенствования или замены на новые методики пробоподготовки, с учетом особенностей детектирования анализита и функционирования той или иной аналитической аппаратуры [37].

Низкие молярные коэффициенты светопоглощения не позволяют непосредственно определять фенолы фотометрически в воде при содержании менее 30 г/л. Поэтому оптические методы анализа фенолов, в частности, фотоколориметрические и спектрофотометрические методы, основанные на образовании анализитами окрашенных соединений с разнообразными реагентами. В настоящее время эти методы широко применяются для целей мониторинга окружающей среды и продукции. Высокая специфичность, возможность широкого выбора полос поглощения, сравнительная легкость и высокая точность измерений, достигаемые современной аппаратурой, обеспечивают фотометрическому анализу широкие перспективы для дальнейшего использования [38].

Интересными являются спектрофотометрические методы с использованием стандартных добавок и измерением при 2-х длинах волн для селективного определения фенола и резорцина при отношении концентраций 15:1 – 1:15 [38].

Возможно определение фенолов флуориметрическими методами, которое отличается низкими значениями ПРО. Например, при использовании флуоресцентного реагента – 8-(4,6-дихлор-1,3,5-триазириламино) хиолина - ПРО для фенола составляет $1,7 \cdot 10^{-7}$ г/мл. В анализе фенолов нашел применение метод производной спектрофотометрии в присутствии хлорфенолов и других примесей. Производные спектра используют и в флуориметрии. Так, фенол и гидрохинон в сточных и природных водах определяют методом синхронной спектрофлуориметрии [39].

Спектрофотометрические методы характеризуются низкими пределами обнаружения фенолов и экспрессностью, однако не смотря на новые возможности математической обработки спектров они остаются малоселективными. Это принципиально важный недостаток при определении фенолов, ПДК которых сильно различаются, например, при определении фенольных экотоксикантов в присутствии фенольных малотоксичных антиокислительных присадок [40].

Современные хроматографические методы являются наиболее универсальными из существующих инструментальных методов анализа многокомпонентных смесей веществ. Эти гибридные методы включают в себя процесс разделения и последующего детектирования. Хроматографические методы широко применяются для определения фенолов в объектах окружающей среды, строительных материалах, пищевых продуктах, фармацевтических препаратах, биологических средах. Для определения летучих фенолов

применяется газовая хроматография (ГХ) в различных вариантах, в настоящее время разрабатываются методики, основанные прежде всего на капиллярной газо-жидкостной хроматографии. В рутинном анализе труднолетучих фенолов применяют методы тонкослойной хроматографии (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в их разных вариантах [41].

Газохроматографический анализ органических загрязнителей в питьевых и сточных водах до 2000 г. основывался преимущественно на использовании насадочных колонок, позднее распространение получили кварцевые капиллярные колонки. Оптимальные результаты при анализе фенолов в воде достигаются чаще всего при использовании капиллярных колонок с различной толщиной пленки из метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50 % [42].

Прямые газохроматографические определения осложнены относительно сильной кислотностью и полярностью фенольных соединений. Это приводит к возрастанию ошибок определений вследствие необратимой и полуобратимой адсорбции фенолов на поверхности колонок, твердого носителя и других частях хроматографической системы. Для устранения этих ограничений, повышения чувствительности и селективности фенолы переводят в такие производные как, например, пентафторбензиловые эфиры [41].

Разработана методика определения следовых количеств фенола, моно- и диметилфенолов, резорцина в водных растворах. Фенолы предварительно бромуют, удаляют избыток брома действием тиосульфата натрия. Бромпроизводные экстрагируют бензолом и определяют методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии (КГЖХ) с применением детектора электронного захвата [42].

ТСХ в настоящее время является одним из самых популярных и недорогих методов хроматографии, используемые для обнаружения и количественного определения веществ различных классов. Она обеспечивает одновременное параллельное разделение нескольких образцов [43]. Современным вариантом ТСХ является высокоэффективная тонкослойная хроматография – ВЭТСХ и ВЭТСХ под давлением, воспроизводимость определения в которых позволяет реализовать высокую эффективность, чувствительность, скорость и четкость разделения [44].

ВЭЖХ – это вариант колоночной жидкостной хроматография, в которой применяют сорбенты с размером частиц 3-10 мкм. ВЭЖХ является наиболее предпочтительным методом определения фенолов в многокомпонентной смеси по целому ряду причин: высокая селективность и эффективность разделения, низкие ПРО, экспрессность, неразрушающие методы детектирования [45].

Разработан широкий спектр ВЭЖХ - методик определения фенолов в питьевой и поверхностных водах, в пищевой и фармацевтической продукции, в объектах окружающей среды с применением электрохимических, рефрактометрических, УФ- и видимых спектрофотометрических, флуориметрических детекторов, а также детекторов светорассеяния. Применяя различные элюенты и неподвижные фазы в ВЭЖХ возможно изменять параметры удерживания и селективность хроматографических систем в широких пределах [46, 47].

В табл. 2 приведены типовые примеры условий анализа фенольных соединений методом ВЭЖХ.

В качестве аналитического сигнала в последнее время широко применяют цифровой видеосигнал, то есть электронные изображения, полученные с помощью цифровых фотокамер, видеокамер, сканеров и т.п. Наибольшее распространение получило использование цифровых изображений в оптической и электронной микроскопии [62,63]. За последние 20 лет в компьютерной оптической и электронной микроскопии произошли значительные изменения, например, появились возможности построения двумерного изображения на основе трехмерного массива данных и разнообразные методы

преобразования цифрового изображения на компьютере. Обработанные и преобразованные цифровые изображения, графические файлы являются по сути вторичным цифровым аналитическим сигналом [64].

Таблица 2

Условия хроматографирования фенолов методом ВЭЖХ

Объекты исследования	Условия хроматографического анализа (сорбент/элюент/детектор)	Литература
1	2	3
Фенолы	Сепарон C ₁₈ /МЕ+В=3+7/УФД, 365 нм	48
Фенол в воде	Lichrospher RP-C ₁₈ /МЕ+0,001М ФК=45+55/УФД, 280нм	49
Фенол	Hypersil C ₁₈ /МЕ + 0,05 М КДФ=2+1/СФД	50
Фенолы	Waters C ₁₈ / АН+В/ЭХД	51
Фенол, бисфенол А	Силасорб 600 / ГК + полярный растворитель = от 99+1 до 30+70; ГП + полярный растворитель = от 99+1 до 30+70 / УФД, 254 нм, 270 нм	52
Многоатомные фенолы	Spherisorb ODS/ В+УК+АН (градиент) / СФД	53
Фенол, алкилфенолы, хлорфенолы, нитрофенолы в воде	Нуклеосил С18 /МЕ+В+ФК/УФД	54
Пирокатехин, резорцин, гидрохинон в воде	Сверхсшитая полистирольная смола Purosep MN-200 / АН + В = 15 + 85 / УФД, 280 нм	55
Фенол (в воде)	Диасорб-130 С16Т (5 мкм; 250х4 мм) / градиент МЕ + В = 10 + 90 → 80 + 20 / УФД, 235 нм	56
4-Нитрофенол (в водной матрице)	ODS/ УК (рН 2,5); 1% УК в АН (градиент) / УФД, 280 нм	57
Фенол, пирокатехин, гидрохинон, гваякол, крезолы, 2,6-диметоксифенол (в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности)	Separon-C ₁₈ / 25% АН + 1% УК / УФД, 220 и 280 нм	58
Фенолы (в нефти)	Sep-Pak NH ₂ / УФД, 280 нм	59
<i>транс</i> -Резвератрол	Силасорб 600/ ГК + ИПС, ГК + ЭТ, ГК + ЭА / УФД, 254 нм	60
Фенолы	Separon SGX C ₁₈ / АН + В = 10 + 90 → 70 + 30 / УФД, 254 нм	61

* Примечание: АН – ацетонитрил; АТ – ацетон; В – вода; ГК – гексан; ГП – гептан; ИПС – изопропиловый спирт (2-пропанол); КДФ – калия дигидрофосфат; МЕ – метанол; СФД – спектрофотометрический детектор; УК – уксусная кислота; УФД – ультрафиолетовый детектор; ФБ – фосфатный буфер; ФК – фосфорная кислота; ЭА – этилацетат; ЭТ – этанол; ЭХД – электрохимический детектор.

В работе [65] рассмотрена общая схема цифровой цветометрии для различных цветовых моделей RGB, HSB, CIEL*a*b* и Q_xQ_y (см. рисунок).

Из различных цветовых моделей для компьютерной обработки электронного изображения чаще всего в цветометрии применяют трехкомпонентную модель RGB. Система RGB является аддитивной, т.к. цвета представляются сложением основных цветов с чёрным

цветом (0,0,0). Базисный белый цвет оценивается как $F_W=(255,255,255)$, модельный красный цвет – $F_R=(255,0,0)$, зелёный – $F_G=(0,255,0)$, синий – $F_B=(0,0,255)$, жёлтый – $F_Y=(255,255,0)$ и т.д. [66].

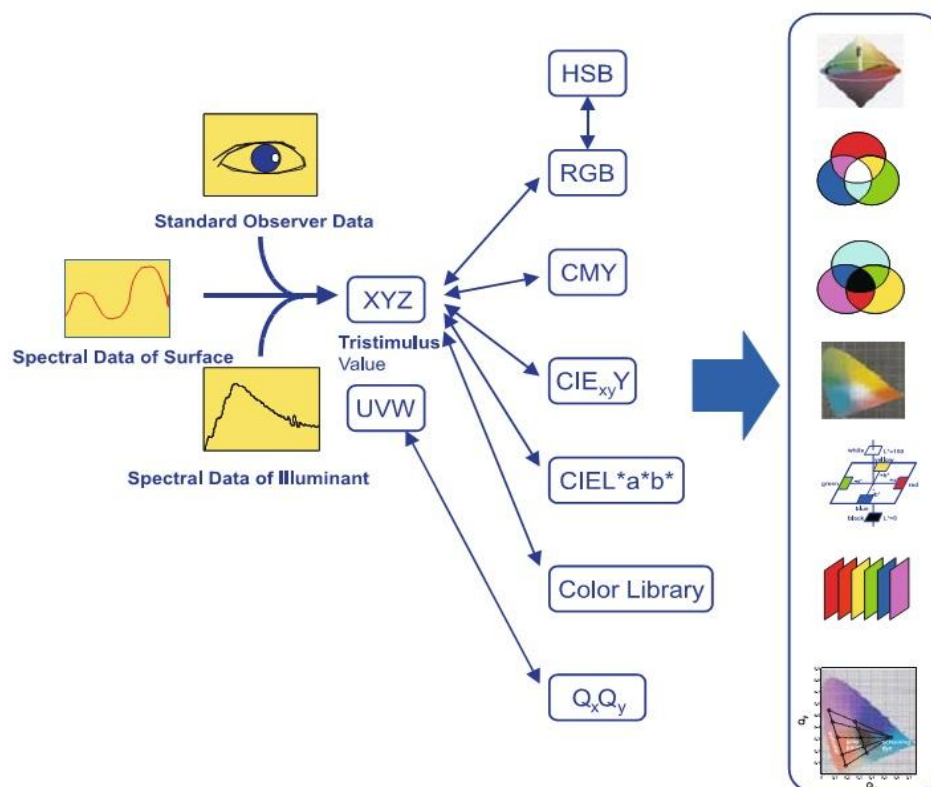


Рисунок. Основные понятия и обработка данных с использованием цифровой цветиметрии [65]

Электронные изображения обрабатывают с помощью профессиональных графических редакторов (Adobe Photoshop, Photo-paint и др.); компьютерных денситометров (входят в состав программного обеспечения специализированных приборов), «колорпикеров» (средства определения цветовых параметров пикселя) и универсальных математических пакетов с возможностью работы с цифровым изображением (MatLab, MathCAD) [67, 68].

Заключение

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время наиболее часто применяют ЖЖЭ и ТФЭ для извлечения фенолов из анализируемых проб, а в качестве основного метода анализа смесей фенолов используют обращенно-фазовую ВЭЖХ.

Практические аспекты ЖЖЭ фенолов также хорошо освещены в литературе. Таким образом, критический анализ библиографии показал необходимость в исследовании закономерностей экстракции фенольных соединений моно- и бинарными экстрагентами из водно-солевых и бессолевых растворов для выявления влияния состава экстракционной системы и структуры фенола на эффективность выделения.

Наметились тенденции в широком применении цифровых технологий в аналитической практике. Вместе с тем, не полностью решены метрологические аспекты этого применения, многие цветные тесты не реализованы в цифровом варианте, когда аналитическим сигналом служит электронное изображение.

Используемые в ТСХ, ВЭЖХ и оптических методах анализа способы пробоподготовки громоздки, многостадийны, требуют большого расхода дорогих и зачастую токсичных реактивов. Необходима разработка новых или усовершенствование существующих методик выполнения измерений, в которых стадии пробоподготовки и выполнения собственно анализа были бы оптимизированы и максимально совместимы между собой, что должно позволить уменьшить порог чувствительности, систематическую и случайную погрешность определения, повысить надежность методики, ее экологическую безопасность, уменьшить трудозатраты и себестоимость единичного анализа.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Чан Хай Данг, Селиванова Е.Б. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов // Воронеж: Научный Вестник ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». - 2013. - Вып. № 2 (7). - С. 104-120.
2. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Tran Hai Dang. Application of digital colorimetry in control of phenols in building materials [Электронная версия] / Przemysl: Международной научной конференции «Восточное партнерство». - 2013.
3. Экологический энциклопедический словарь. - М.: Издательский дом «Ноосфера», 2002. - 930 с.
4. Yousef Dadban Shahamat, Mahdi Farzadkia, Simin Nasser, Amir Hossein Mahvi, Mitra Gholami, Ali Esrafil. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater // Journal of Environmental Health Science and Engineering. - 2014. - P. 12.
5. Ali Louei Monfared, Afsaneh Jaafari, Mohammad Taghi Sheibani. Histological and histometrical evidences for phenol immunotoxicity in mice // Comparative Clinical Pathology. - 2014. - V. 23. - I. 3. - P. 529-534.
6. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977. - 200 с.
7. Москвин, Л.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ // Докл. РАН. - 1994. - Т. 334. - № 5. - С. 599 - 601.
8. Курганов А.А. Хроматография на благо России. - М.: Граница, 2007. - 688 с.
9. Москвин Л.П., Родинков О.В., Картузов А.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ и его аналитические возможности // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, № 8. - С. 835.
10. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитонов Л.А. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред // Журн. физ. химии. - 2007. - Т. 81, № 12. - С. 2278-2283.
11. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. - 400 с.
12. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. - М.: Химия, 1974. - 336 с.
13. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1998. - Т. 5. - 783 с.
14. Золотов Ю.А., Дорохова Б.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Том 1. - М.: Высш. шк., 1996. - 383 с.
15. Irving H.M.N.H. One Hundred Years of Development in Analytical Chemistry // Analyst. - 1974. - V. 99. - P. 787-801.
16. Harvey D. Modern Analytical Chemistry.- New York : McGraw-Hill Higher Education, 2000. - 798 p.

17. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Изда-во: ГЭОТАР-Медиа. - М.: 2012. - 368 с.
18. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. - М.: Бионом. лаборатория изданий, 2003. - 243 с.
19. Бехтерев В.Н., Рыжков Н.Г., Кабина Е.А. Способ газохроматографического определения 4,4-ДДЭ в сульфидных минеральных водах. Патент РФ № 2065605. Заявл. 26.01.1994. Опубл. 20.08.1996. Бюл. № 23.
20. Кинле Х. А, Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия, 1984. - 216 с.
21. Золотова Ю.А., Шпигун Л.К. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика. - М.: Наука, 2007. - 391 с.
22. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Клименко Н.А. Адсорбция органических веществ из воды. - Изд-во: Химия, 1990. - 256 с.
23. Alvarez M. E. T., Moraes E. B., Machado A. B., Maciel Filho R., Wolf-Maciel M. R. Evaluation of liquid-liquid extraction process for separating acrylic acid produced from renewable sugars // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2007. - V. 137-140. - I.1-12. P. 451-461.
24. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов. - Саарбрюккен: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. - 240 с.
25. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитонова Л.А. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов с последующим определением методом ВЭЖХ // *Журн. аналит. химии*. - 2008. - Т. 63, № 5. - С. 514-518.
26. Chunxia Wu, Yuan Liu, Qiuhua Wu, Chun Wang, Zhi Wang. Combined use of liquid-liquid microextraction and carbon nanotube reinforced hollow fiber microporous membrane solid-phase microextraction for the determination of triazine herbicides in water and milk samples by high-performance liquid chromatography // *Food Analytical Methods*. - 2012. - V. 5, I. 3. - P. 540-550.
27. Сычов К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // *Сорбционные и хроматографические процессы*. -2004. - Т.4, вып. 1. - С. 5-8.
28. Рудаков О.Б., Калач А.В., Бердникова Н.В. Пожарная опасность водорастворимых растворителей и их водных растворов // *Пожаровзрывобезопасность*. - 2011. - Т. 20, № 1. - С. 31 -32.
29. Хатмуллина Р. М. [и др.] Сорбционное концентрирование и определение фенолов в воде методом ВЭЖХ // *Башкирский химический журнал*. - 2008. - Т. 15, № 2. - С. 171-175.
30. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учеб. пособие. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. - 157 с.
31. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Калинин С.П. Экстракционное концентрирование гидрофобных и гидрофильных биядерных ароматических соединений // *Журн. аналит. химии*. - 2003. - Т. 58, № 7. - С.708-709.
32. Бехтерев В.Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием; Пат. 2303476 РФ, заявл. 20.06.2006; опубл. 27.07.2007, Бюл. № 21; приоритет 27.04.2005.
33. Бехтерев В.Н. Выделение фенолов из воды экстракционным вымораживанием // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1045 – 1049.
34. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н., Кошкарёва Е.В. Использование экстракционного вымораживания для решения фармакологических и биохимических задач // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2008. – Т. 42, № 2. – С. 44 – 46.
35. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. – М.: Химия, 1978. – 178 с.

36. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Рудакова Л.В. Низкотемпературная жидкостная экстракция как метод пробоподготовки образцов фенола для обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 2. – С. 121-123.
37. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. - М.: Химия, 1974. - 388 с.
38. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. - 376 с.
39. Куплетская Н.Б., Тихонова Т.Н., Кашин А.Н. Определение фенолов по реакции азосочетания с использованием 1-(флуоренил-2) – 3,3 – диэтилтиазена // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43, № 11. - С. 2070 – 2073.
40. Verma S., Gupta H., Alam O., Mullick P., Siddiqui N., Khan S. A.. Spectrophotometric methods for the estimation of mycophenolate mofetil // Journal of Applied Spectroscopy. - 2009. – Vol. 76. - No. 6. - P. 876-882.
41. Fox Patrick F., McSweeney, Paul L. H. Advanced Dairy Chemistry Volume 2: Lipids. - Aspen Publishers. - 2006. - 801 p.
42. Xinghua G. Advances in Gas Chromatography. - AvE4EvA Publishers, 2014. - 213 p.
43. Kabulov B. D., Shakarova D. Sh., Shpigun O. A., Negmatov S. S. Chitosansilica nanocomposite sorbent for thin-layer chromatography of alkaloids // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2008. - Vol. 82, N. 6. - P. 924–927.
44. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Углова В.З., Кулакова Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. – Саратов, 2012. -128 с.
45. Долгонос А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. - Воронеж, 2013. - 400 с.
46. Svedstrom U. и др. Fractionation of polyphenols in hawthorn into polymeric procyanidins, phenolic acids and flavonoids prior to high-performance liquid chromatographic analysis. // Journal of Chromatography A. - 2006, № 1112. - P. 103–111.
47. Рудаков О.Б., Востриков И.А., Федоров С.В. [и др.] Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
48. Юрченко В.В., Верповский Н.С., Зульфигаров О.С. Концентрирование фенолов в виде 4-нитро - фенилазопроизводных на полисульфонамидной мембране и их определение высокоэффективной жидкостной хроматографией // Химия и технология воды. – 1990. - Т. 12, № 5. - С. 457-459.
49. Wollin K. M., Randow F. E. Ein Beitrag zur Bestimmung von Anilin, phenol in Wasser, Abwasser mittels UV-Derivativspektroskopie. Teil 1: Das analytische Grundverfahren // Acta hydrochim. et hydrobiol. - 1989. - Vol. 17, N. 3. - P. 289-294.
50. Chen H.Y., Yu A.M., Xu D.K. Development of an amperometric detector for the determination of phenolic compounds // Fres. J. Anal. Chem. - 1997. - Vol. 359, N. 7. - P. 542-545.
51. Kerkdijk H. H., HalminghAn O. On-line SPE-HPLC assay at MAC-level for phenolics in water // HPLC 95:19 Inf. Symp. Column Liquid Chromatogr. and Relat. Techn. – 1995. - Vol. 1. - P. 191.
52. Li J.C., Shi J. Studies on then determination of bisphenol A and phenol wuth reversed phase high perfomance liquid chromatography // Chem. J. Chin. Univ. - 1993. - Vol. 14, N6. - P. 778-780.
53. Areias F. M., Valentao P., Andrade P. B. HPLC analysis of phenol compounds from lavender and its application to quality control // J. Liq. Chromatogr. and relat. Technol. - 2000. - Voo. 23, N.16. – P. 2563-2572.
54. Мальцева Г.В., Соффер В.С., Клюев Н.А. Определение содержания фенола, его алкил-, нитро- и галогенпроизводных в водной матрице // Анализ объектов окружающей среды. – 2000. – С. 322-323.

55. Пеннер Н.А. Применение сверхсшитого полистирола для определения пирокатехина, резорцина и гидрохинона методом ОФ ВЭЖХ с предварительным динамическим концентрированием на потоке // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 10. – С. 1067-1072.

56. Егазарьянц С.В. Определение продуктов окисления кумола в воде методом ВЭЖХ: тез. докл. 8 Всеросс. симпозиум по жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. - М. - 2001. – С. 16.

57. Masque Nuria, Marce Rosa M. Syntesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from environmental water // Anal. Chem. – 2000. - Vol. 72, N.17. – P. 4122-4126.

58. Боголицын К.Г. Определение фенольных компонентов сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности методом ВЭЖХ «Актуальные проблемы аналитической химии»: тез. докл. Всеросс. конф. - М. - 2002. – С. 100.

59. Uang Y.-S., Hsu F.-L. Determination of caffeic acid in rabbit plasma by high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. - 1995. – Vol. 67, N. 2. – P. 43-49.

60. Полухина К.Е., Кочетова М.В. Удерживание транс-резвератрола в прямофазной хроматографии в зависимости от содержания полярных растворителей // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, № 4. – С 406-410.

61. Онучак Л.Ф., Минахметов Р.А. Физико-химические закономерности удерживания фенольных соединений в обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физич. химии. - 2002. - Т. 76, № 9. - С. 1691-1696.

62. Криштал М., Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. - М.: Техносфера, 2009. - 208 с.

63. Кларк Э.Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов / пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н.С. Ениколопова. М.: Техносфера, 2007. - 371 с.

64. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В. Цветометрические методики определения цветного числа растительных масел // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - № 5. - С. 9-12.

65. Yoshio Suzuki, Koji Suzuki Optical Sensors for Ions and Protein Based on Digital Color Analysis // Springer Ser Chem Sens Biosens. - 2005. - Т. 3. - P. 343–365.

66. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Головинский П.А., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Аналитика и контроль. - 2012. - Т. 16, № 4. - С. 570.

67. Дьяконов, В. П. MATLAB 6/6.1/6.5 + Simulink 4/5. Обработка сигналов и изображений. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 592 с.

68. Дьяконов, В.П. Энциклопедия Mathcad 2001. Библиотека профессионала. – М.: Солон-Пресс, 2004. – 832 с.

Хорохордина Елена Алексеевна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ.

E-mail: chorochoordina@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

Чан Хай Данг - аспирант кафедры химии Воронежского ГАСУ.

E-mail: trandang299@gmail.com. Tel: (473) 2-71-76-17.

УДК 547.56:621.039.327

О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Чан Хай Данг, А.А. Бедарев

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ
ХОЛОДНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА
МЕТОДОМ ТСХ И ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ**

Разработан новый способ выделения фенола, бисфенола А и триклозана из водно-органических растворов смесью ацетонитрил-этилацетат методом холодной жидкостно-жидкостной экстракции. Способ пригоден для пробоподготовки с последующим определением фенолов методами тонкослойной хроматографии и цифровой цветометрии.

Ключевые слова: *низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция, тонкослойная хроматография (ТСХ), цифровая цветометрия, бисфенол А, триклозан*

O.B. Rudakov, E.A. Khorokhordina, Tran Hai Dang, A.A. Bedarev

**IMPROVEMENT OF THE CONCENTRATION METHODS OF
THE PHENOLS BY COLD LIQUID EXTRACTION FOR ANALYSIS BY
TLC AND DIGITAL COLORIMETRY**

A new method for separating phenol, bisphenol A and triclosan from an aqueous organic solution with a mixture of acetonitrile and ethyl acetate by a cold liquid-liquid extraction was devised. The method is suitable for sample preparation and subsequent determination of phenols by TLC and digital colorimetry.

Keywords: *low-temperature liquid-liquid extraction, thin layer chromatography (TLC), digital colorimetry, bisphenol A, triclosan*

Введение. Многие соединения фенольного типа относятся к высокотоксичным веществам, так называемым экотоксикантам. Они повсеместно присутствуют в объектах окружающей среды: водоёмах, почве, атмосферном воздухе, воздухе жилых и производственных помещениях. Фенолы применяют как сырьё для производства синтетических смол, композиционных строительных материалов. В процессе эксплуатации полимерных материалов фенолы могут выделяться в воздух и смывы, при этом их концентрация в отдельных случаях может превышать ПДК [1,2]. Фенолы и их производные характеризуются кумулятивными свойствами, то есть их негативное воздействие проявляется после длительного накопления в организме [3]. В связи с этим актуальной эколого-аналитической задачей является определение экотоксикантов и антиоксидантов фенольного типа при их совместном присутствии с использованием гибридных методов, например, экстракционнохроматографических [4-6]. В данной работе использовали низкотемпературную жидкостно-жидкостную экстракцию (НЖЖЭ) и метод ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией.

Наряду с фенолом, который в строительных материалах может находиться в свободном виде, как остаточный мономер, в них присутствуют стабилизаторы, антиоксиданты, антисептики и другие функциональные добавки фенольного типа [7,8], в частности бисфенол А (рис.1). Это один из ключевых мономеров в производстве эпоксидных смол и поликарбонатных пластиков, а также отвердитель и стабилизатор в полимерных материалах [9].

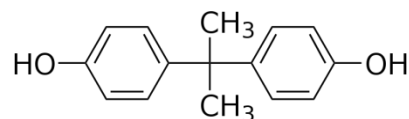


Рис. 1. Структурная формула бисфенола А

Второй актуальный для изучения объект – триклозан (рис. 2), он является известным антибактериальным агентом широкого спектра действия, обладает противовоспалительными свойствами, действует на грамм-положительную и на грамм-отрицательную флору, а также на грибковые микроорганизмы, поэтому его активно используют в качестве антибактериальной добавки в полимер. Концентрация триклозана в полимерных материалах обычно составляет от 0,1 до 1% [10].

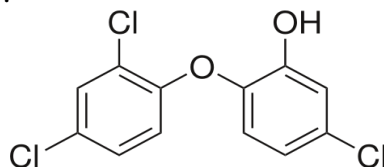


Рис. 2. Структурная формула триклозана

Цель настоящего исследования – усовершенствование способа экстракционно-хроматографического определения фенольных экотоксикантов с применением ТСХ и цифровой цветометрии. В качестве объектов исследования выбрали фенол, бисфенол А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан), триклозан [5-хлор-2-(2,4-дихлорфенокси)фенол]. В качестве гидрофильных экстрагентов для НЖЖЭ испытали ацетонитрил, этилацетат, бутилацетат, бутанол и их смеси. Квалификация реактивов х.ч. («Merck», Германия).

Результаты и их обсуждение. Ранее для гидрофильной НЖЖЭ использовали ацетонитрил, который добавляли к водному раствору в соотношении (1:1), для образования двухфазной системы жидкость-жидкость смесь выдерживали при 263 К в течение 30 мин [11]. Недостаток чистого ацетонитрила в его высокой токсичности (ПДК 10 мг/м³), высокой стоимости, высокой полярности. Для улучшения растворимости таких гидрофобных веществ как триклозан и бисфенол А в качестве экстрагента целесообразней применение менее полярных растворителей. В связи с этим были исследованы смеси ацетонитрила в различных объемных соотношениях с этилацетатом, бутилацетатом и бутанолом (табл. 1). Смеси ацетонитрила с бутилацетатом и бутанолом сразу образовывали гетерогенную систему и не пригодны для НЖЖЭ. Нас заинтересовала система ацетонитрил – этилацетат (85:15), в которой наблюдается образование двух жидкостных фаз при выдерживании смеси в течение 30 мин при 263 К. Этилацетат как один из наиболее химически безопасных, недорогих растворителей, обладающий хорошей растворяющей способностью гидрофобных веществ, безусловно, перспективен для усовершенствования способа НЖЖЭ.

Процедура анализа по усовершенствованной методике. Модельные растворы бисфенола А и триклозана готовили в смеси ацетонитрил – этилацетат (85:15). Условия НЖЖЭ: 20 мл водно-органического раствора анализируемого фенола (С=0,05-0,25 г/л), помещали в морозильную камеру и выдерживали в течение 30 мин при температуре 263 ± 2 К. После расслоения водной и органических фаз микрошприцом отбирали верхний органический слой (5 мкл) и анализировали методом ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией.

Хроматографические условия: применяли пластины марки Sorbfil (Краснодар), размером 12,5×5 см, сорбент – силикагель с зернением 5-12 мкм. Расстояние, пройденное элюентом от линии старта до линии финиша – 10 см. Пластинку помещали в стеклянную камеру, в которую предварительно наливали 30 мл подвижной фазы. В качестве проявителя для определения фенолов применяли 2 проявляющих реакции: 1) 0,1 н. раствором КМnО₄ в

разбавленной уксусной кислоте CH_3COOH (желтые пятна на розовом фоне); 2) смесь хлорида железа (III) и феррицианида (синие пятна) [12].

Таблица 1

Результаты экспериментальных наблюдений за образованием гетерогенных фаз из смесей гидрофильных растворителей с водой при различном соотношении их объемов

t, мин	Ацетонитрил – этилацетат				
	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20	75 : 25
0	1	1	1	2	2
10	1	1	1	2	2
20	1	1	1	2	2
30	2	2	2	2	2
40	3	3	3	3	3
t, мин	Ацетонитрил – бутилацетат				
	95 : 5	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40
0	2	2	2	2	2
10	2	2	2	2	2
20	2	2	2	2	2
30	2	2	2	2	2
40	3	3	3	3	3
t, мин	Ацетонитрил – бутанол				
	95 : 5	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40
0	2	2	2	2	2
10	2	2	2	2	2
20	2	2	2	2	2
30	2	2	2	2	2
40	3	3	3	3	3

*Примечания: *t* - время выдерживания при температуре 263 К: 1 - однородная жидкая система; 2 - двухфазная гетерогенная система жидкость-жидкость; 3 - двухфазная гетерогенная система лед – водно-органическая жидкая фаза.

Цифровая цветометрия: регистрацию цветности пятен проводили сразу после проявления хроматографических зон на пластине. Для этого хроматографические пластинки фотографировали стереомикроскопом MEIJI TECHNO RZ с функцией плавного увеличения (рис. 3).

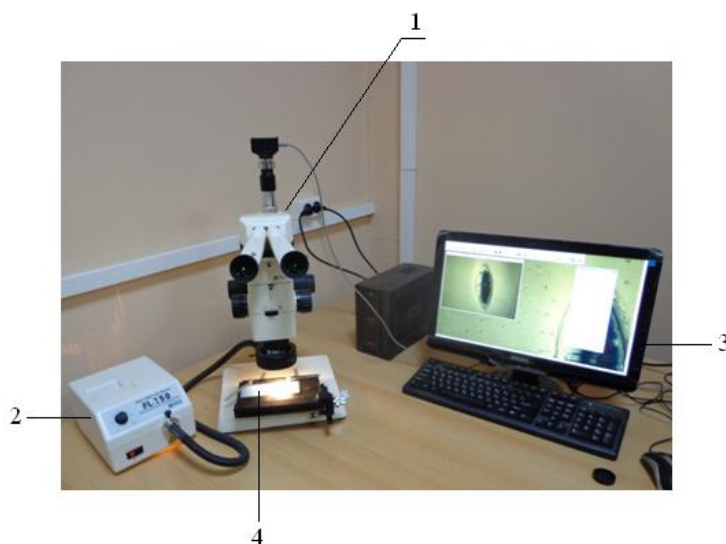


Рис. 3. Установка для реализации цифровой цветометрии: 1) стереомикроскоп MEIJI TECHNO RZ; 2) коаксиальный вертикальный осветитель; 3) ПК с программой «Es-Experts PICTURE SHOW»; 4) хроматографическая пластинка, после проявления хроматографических зон.

Для регистрации цифровых изображений использовался установленный на микроскопе видеомодуль BR-3151LC-UF высокого разрешения с десятибитным каналом формирования и обработки изображения, а также персональный компьютер (ПК) с набором управляющих программ «Es-Experts ESECams ver. 17» и «Es-Experts PICTURE SHOW» фирмы «НПК «ЕС-Экспертс» (рис. 4). Данное программное обеспечение позволяет в интерактивном режиме управлять съемкой объекта, применять различные цифровые фильтры и сохранять последовательность отснятых кадров в виде отдельной сессии.

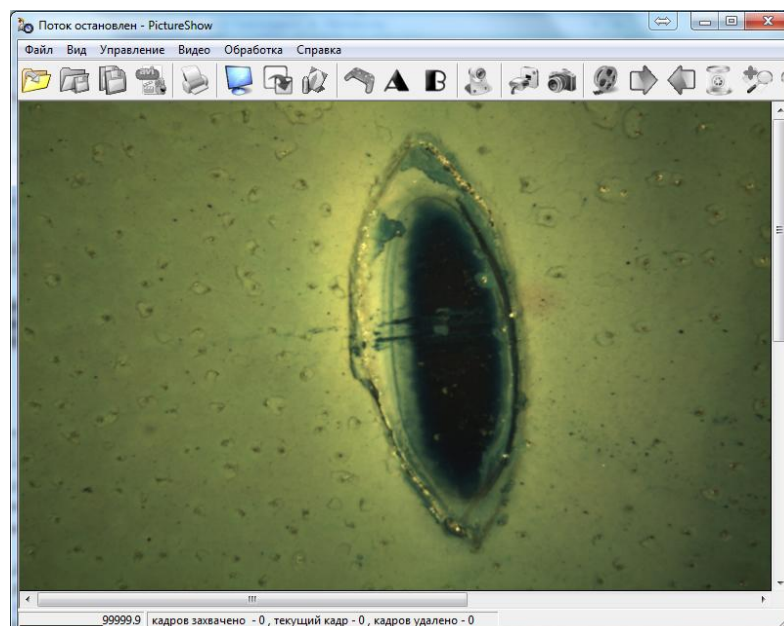


Рис. 4. Окно программы «Es-Experts PICTURE SHOW» с захваченным цифровым изображением хроматографического пятна фенола (проявитель смесь хлорида железа (III) и феррицианида)

Последовательность анализа представлена на блок-схеме (рис. 5). Идентификацию хроматографических зон осуществляли по относительной скорости перемещения вещества на пластине (R_f). Как видно из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, наиболее подходящим элюентом для определения исследуемых веществ является подвижная фаза хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (50:50:1).

Таблица 2

Хроматографические характеристики фенолов в различных элюирующих системах

Вещество	Элюент	R_f
Фенол	хлороформ-этилацетат (9:1)	0,56
	хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (50:50:1)	0,76
Бисфенол А	хлороформ-этилацетат (9:1)	0,48
	хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (50:50:1)	0,73
Триклозан	хлороформ-этилацетат (9:1)	0,65
	хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (50:50:1)	0,78

Полученные цифровые изображения, представляющие собой графические файлы растрового формата BMP, с разрешением 2048×1536 точек на дюйм и глубиной цвета 24

бита (256 градаций каждого цвета), применяли для морфометрического анализа исследуемых объектов. Для этих целей использовали встроенные измерительные инструменты графического редактора Adobe Photoshop (версия CS3).

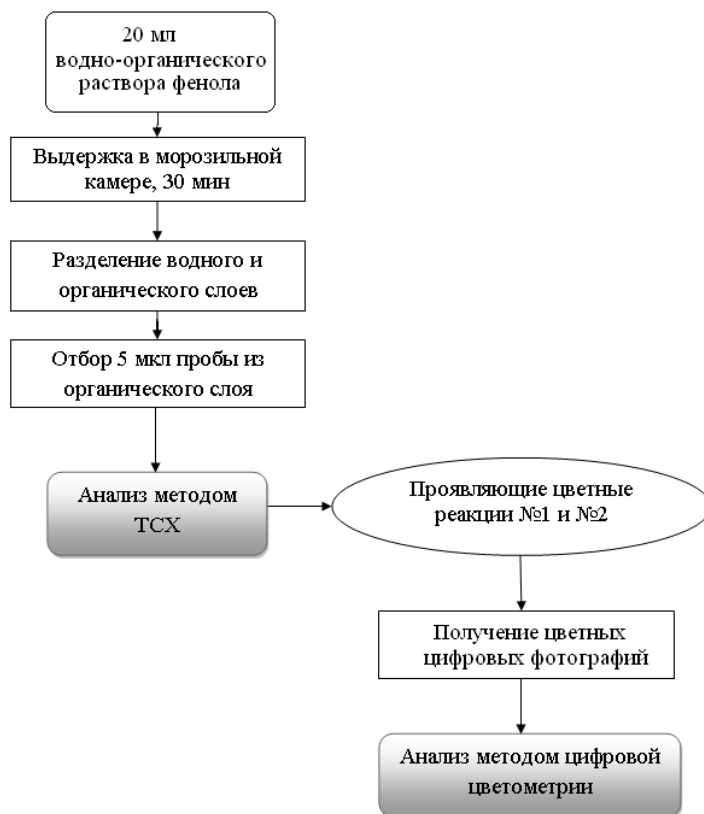


Рис. 5. Блок-схема экстракционнохроматографической методики определения фенолов с помощью метода ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией

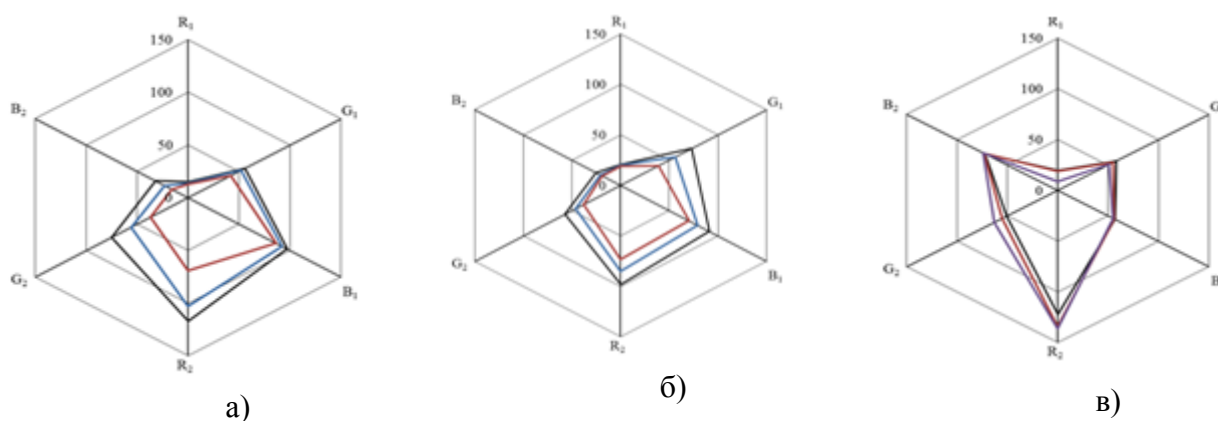


Рис. 6. Зависимость профиля ЛД от концентрации а) бисфенол А, б) триклозан, в) фенола в диапазоне $C=0,05-0,25$ г/л. Цветометрические измерения проводили на тонком слое сорбента

Обобщенные цветометрические данные представляли в виде лепестковых диаграмм (ЛД) с 6-ю осями в полярных координатах, отражающими значения интенсивности (F_i) цветовых координат в модели RGB в одинаковой последовательности $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$, где индекс 1 и 2 относится к одной из цветных реакций.

Построение ЛД производили при помощи табличного процессора Microsoft Excel и инструментов визуализации результатов программной системы MathCAD (рис. 6) [13,14]. В табл. 3 даны результаты расчетов геометрических параметров ЛД. ЛД образуют индивидуальный профиль (см. рис. 2 а,б), характерный для каждого фенола, который количественно можно охарактеризовать геометрическими параметрами ЛД – площадью (S), периметром (P) и коэффициентом близости векторных массивов ϵ . В качестве эталонной фигуры выбрали ЛД фенола, поэтому для нее $\epsilon=0$ [13]. Наибольшая визуальная похожесть проявляется в меньшем значении коэффициента. Интегральные цветометрические характеристики хроматографических пятен разных аналитов, полученных с помощью одинаковых цветных реакций не идентичны. В нашем случае для бисфенола А и триклозана они заметно отличаются от характеристик фенола, но мало между собой.

Таблица 3

Геометрические параметры цветометрической ЛД для разных фенолов

Вещество	C (г/л)	S	P	ϵ
Фенол	1,00	11590	465	0
Бисфенол А	1,10	4176	267	0,685
Триклозан	1,15	3033	226	0,678

Изучение концентрационной зависимости от интенсивности компонент цветности, выраженный в виде интегрального показателя – S или P ЛД, установило, что этот показатель применим для количественных определений фенолов по методике, сочетающей ТСХ с цифровыми цветометрическими измерениями. Установлены линейные зависимости геометрических параметров ЛД от концентрации различных фенольных соединений со степенью аппроксимации достаточной для линейной градуировки (рис. 7, табл.4). Достоверность результатов градуировки проверяли методом «введено-найдено» (табл. 5). Суммарная ошибка хроматографического определения не превышает 10%, что соответствует типовой практике определений методами колориметрии и ТСХ.

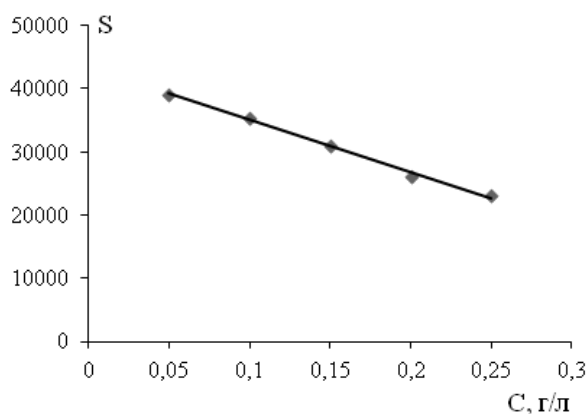


Рис. 7. Зависимость площади (S) ЛД от концентрации фенола ($C=0,05-0,25$ г/л)

Продолжительность анализа с пробоподготовкой составила 50-55 мин, что на 10-15 мин меньше, чем с применением ЖЖЭ в присутствии высаливателя [15] и в 3-4 раза экспресснее, чем с применением экстракции с вымораживанием [16]. Новый способ анализа фенолов позволяет уменьшить токсичность подвижной фазы (так как у этилацетата ПДК = 200 мг/м³), стоимость единичного анализа, что немало важно для ЖЖЭ, для которой характерен большой расход растворителей. Применение современного исследовательского

стереомикроскопа MEIJI TECHNO RZ с функцией плавного увеличения (ZOOM), позволяет оперативно получать цифровые изображения.

Таблица 4

Градуировочные зависимости площади (S) и периметра (P) ЛД от концентрации (C) для различных фенольных соединений (n=5, P=0,95)

Соединение	Уравнение	R ²
Фенол	$S = (-22480 \pm 967) C + (22036 \pm 893)$	0,9646
	$P = (-250 \pm 19) C + (669 \pm 36)$	0,9807
Бисфенол А	$S = (-34240 \pm 1074) C + (14993 \pm 893)$	0,9907
	$P = (-740 \pm 24) C + (508 \pm 33)$	0,9827
Триклозан	$S = (-28035 \pm 1987) C + (12612 \pm 1459)$	0,9926
	$P = (-650 \pm 42) C + (459 \pm 46)$	0,9980

Таблица 5

Результаты определения концентраций ТСХ методом и цифровой цветометрии (n=5, P=0,95)

Вещество	Введено	Найдено			
		C(S), г/л	Относительная ошибка W, %	C(P), г/л	Относительная ошибка W, %
Фенол	0,10	0,102±0,004	4,18	0,092±0,007	7,31
Бисфенол А	0,10	0,088±0,008	9,53	0,088±0,011	9,12
Триклозан	0,10	0,090±0,004	4,43	0,096±0,005	4,53

Таким образом, применение НЖЖЭ с использованием элюирующей системы ацетонитрил – этилацетат (85:15) исключает использование высаливателя, ускоряет пробоподготовку, уменьшает расход и токсичность реагентов по сравнению с известными методиками пробоподготовки. Сочетание НЖЖЭ с последующим определением методом ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией повышает информативность за счет увеличения количества регистрируемых аналитических сигналов, положительно характеризуется простотой приемов и оборудования и имеет удовлетворительные метрологические характеристики.

Список литературы

1. Экологический энциклопедический словарь. – М.: Ноосфера. - 2000. - 930 с.
2. Дударева Е. Москва фенольная // Приложение к газете "Коммерсантъ". - 2007. - № 13.
3. Яковлев В.А., Прохоровская А.Г., Макарова Н.В. и др. Роль профпатологического центра в оказании медицинской помощи населению в зоне чрезвычайных ситуаций // Медицина труда и промышленная экология. - 2001. - № 9. - С. 30-33.
4. Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Рейтинг растворителей для экстракционно-инструментальных методик определения фенола // Сорбцион. и хроматограф. процессы. – 2009. – № 2. – С. 177-190.
5. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов с последующим определением методом ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 5. – С. 514-518.

6. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Григорьева А.М. Определение ионола в присутствии низших фенолов в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 6. – С. 599-603.
7. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Мир, 1988. - 446 с.
8. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколов Ю.А. Современные химические методы исследования строительных материалов. – М.: Химия.– 2003. – 224 с.
9. Аналитический портал химической промышленности (<http://www.newchemistry.ru>). Проверено 4.06.2014.
10. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов / пер. с англ. С.В. Бронникова. – СПб.: Профессия, 2007. – 280 с.
11. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан винь тхинь, Рудакова Л.В. Низкотемпературная жидкостная экстракция как метод пробоподготовки образцов фенола для обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналитич. химии. – 2010. – Т. 65. – № 2. – С. 121-123.
12. Руководство по современной тонкослойной хроматографии / под ред. О.Г. Ларионова. – М.: Химия, 1994. – 311 с.
13. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Головинский П.А., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Аналитика и контроль. – Т. 16, № 4. – С. 570-579.
14. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Чан Хай Данг, Селиванова Е.Б. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов// Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2013. - № 2 (7). - С. 104-120.
15. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. Определение ионола в присутствии низших фенолов в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 6. – С. 599-602.
16. Бехтерев В.Н. Выделение фенолов из воды экстракционным вымораживанием // Журн. аналит. химии. - 2008. - Т. 63, № 10. - С. 1045.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ.

E-mail: robi57@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

Хорохордина Елена Алексеевна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ.

E-mail: chogochordina@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

Чан Хай Данг - аспирант кафедры химии Воронежского ГАСУ. E-mail: trandang299@gmail.com.

Бедарев Анатолий Андреевич – инженер Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского ГАСУ. E-mail: bedarev@ogent.net.

УДК 536.46.541.427.32

Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

Для извлечения фенолов из водных растворов предложены гидрофобные инертные и «активные» индивидуальные и бинарные растворители. Установлены эффективные гидрофобные экстракционные системы совместимые с инструментальными методами определения фенолов. Разработаны экстракционно-инструментальные способы определения фенолов в воде и полимерных материалах.

Ключевые слова: жидкостно-жидкостная экстракция, гидрофобные растворители, фенолы, спектрофотометрия, потенциометрия, ВЭЖХ

Е.А. Podolina, O.B. Pudakov

USE OF HYDROPHOBIC EXTRACTION SYSTEMS AT DETERMINATION OF PHENOLS IN VARIOUS OBJECTS

For extraction of phenols from waters solutions proposed inert hydrophobic and "active" an individual and binary solvents. Established effective hydrophobic extraction systems compatible with instrumental methods for determining phenols. Developed extraction and instrumental methods for determining phenols in water and polymeric materials.

Keywords: liquid-liquid extraction, hydrophobic solvents, phenols, spectrophotometry, potentiometry, HPLC

Введение. Фенол и его алкил- и гидроксипроизводные относятся к важнейшим исходным продуктам при производстве различных химикатов [1, 2], полимерных и композиционных материалов [3], лекарственных препаратов [4]. В объекты окружающей среды эти опасные токсиканты попадают вместе с выбросами [5] и сбросами [6], а также при неправильной эксплуатации различных материалов [7].

Современные методики определения фенолов в воде, воздухе и в различных материалах [8, 9] включают стадию предварительной подготовки пробы к анализу, которая чаще всего осуществляется различными вариантами жидкостно-жидкостной экстракции. До сих пор остается востребованным традиционный вариант жидкостно-жидкостной экстракции, так как характеризуется достаточной простотой аппаратного оформления и воспроизводимостью получаемых результатов [10].

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и инструментальные методы определения фенолов предъявляют специфические требования к органическому растворителю (табл. 1).

Поэтому актуальными являются исследования совместимости экстракционных систем (ЭС) с соответствующим инструментальным методом анализа.

Целью настоящего исследования – изучение экстракционной способности индивидуальных и бинарных гидрофобных растворителей и разработка экстракционно-инструментальных способов определения фенолов в воде и полимерных материалах.

В качестве модельного ряда для экстракционных исследований выбрали:

- гидрофобные растворители различного строения, бинарные смеси, состоящие из «активных» и инертных растворителей, квалификации х.ч. (Merck, Германия);

- фенолы с широким диапазоном гидрофобности $\log P=1,64-5,54$ квалификации х.ч. (Merck, Германия);

- высаливатель сульфат аммония, квалификации х.ч.

Количественной характеристикой ЖЖЭ является коэффициент распределения D и степень однократного извлечения $R, \%$, которые определяли по методике, описанной в [11].

Таблица 1

Требования к растворителю, используемому для экстракционной подготовки проб и инструментальному методу анализа

Критерий	Требования к растворителю
экстракционная способность	он должен практически полностью извлекать определяемое вещество или группу веществ (степень извлечения ~ 95%)
гидрофобно-гидрофильный баланс и полярность	растворитель должен образовывать самостоятельную органическую фазу с водой без или при внешнем воздействии, хорошо растворять аналиты
температура кипения	желательно, чтобы экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения
плотность	плотность экстрагента должна отличаться от плотности анализируемого раствора
химическая инертность	он не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора
чистота	он не должен содержать примесей вариативного состава в том числе механических и растворенных газов воздуха и легко регенерироваться в лабораторных условиях;
химическая стабильность	не должен окисляться, гидролизываться или разлагаться в условиях ЖХ
совместимость с детектором	должен подходить в качестве растворителя в инструментальном методе, в частности не должен создавать помех при детектировании

Спектрофотометрические определения фенолов проводили на спектрофотометре (СФ-2000); потенциометрическое титрование осуществляли на ионометре И-130 по кислотно-основному механизму, титрант изопропанольный раствор КОН, индикаторный электрод – оксидно-платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный; хроматографирование – на хроматографе Милихром-5.

Для исследования экстракционной способности растворителей в широком диапазоне гидрофобности нами выбраны гидрофобные растворители и бинарные смеси на их основе. Изученные экстракционные системы на основе гидрофобных растворителей можно разделить на две группы [12], так из изученных нами растворителей к первой группе относятся инертные растворители – гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод и толуол. При экстракции такими растворителями происходит физическое распределение фенолов из водной фазы в органическую. Такие экстракционные системы не позволяют полностью извлекать фенолы при однократной экстракции (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты распределения D и степень извлечения $R, \%$ фенолов в системе инертный растворитель – вода, инертный растворитель – водно-солевой раствор ($n=5$; $P=0,95$, $W=10 \%$)

Аналит	Высаливатель – $(NH_4)_2SO_4$											
	C_6H_{12}		$CHCl_3$		CCl_4		C_6H_{12}		$CHCl_3$		CCl_4	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
фенол	0,2	1,9	0,11	1,1	0,6	5,6	14	58,3	8	44,4	43	80,8
o-крезол	1,02	9,2	0,19	1,8	2,05	17,0	16	61,5	13	56,5	68	87,5
o-трет-бутилфенол	2,48	19,9	2,44	19,6	26,3	72,5	124	92,5	115	92,0	154	93,9
ионол	2,8	21,9	2,61	20,7	28,1	73,8	136	93,1	130	92,8	178	94,7

Ко второй группе растворителей относятся так называемые «активные» растворители – алифатические ($C_6H_{12}O$, $C_8H_{16}O$, $C_9H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$), циклические ($C_6H_{10}O$, $C_7H_{12}O$) и ароматические (C_8H_8O , $C_{12}H_{12}O$) кетоны. Переход фенолов из водной фазы в органическую фазу «активных» растворителей сопровождается образованием π, π – взаимодействий и межмолекулярных водородных связей.

Равновесные органические фазы гидрофобных кетонов содержат небольшое количество воды [13], поэтому такие гидрофобные экстракционные системы можно рассматривать как индивидуальные с умеренно выраженной способностью к протон-акцепторным и диполь-дипольным взаимодействиям, со слабой способностью к протон-донорным взаимодействиям.

Образование сольватов фенол – гидрофобный кетон в органической фазе происходит за счет перераспределения электронной плотности от карбонила к фенольному кислороду, что способствует смещению кето-енольного равновесия в сторону образования енола. В органической фазе экстрагента возможно образование сольватов различного состава, например, фенол может образовывать сольваты с гидрофобным кетоном в соотношении 1:1 (кетон – фенол или енол – фенол) или 2:1 (кетон - фенол – енол).

Как показали экспериментальные исследования, гидрофобные кетоны достаточно эффективны для экстракционного концентрирования из водных растворов или водно-солевых растворов (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты распределения D и степень извлечения $R, \%$ фенолов в системе гидрофобный кетон – вода, гидрофобный кетон – водно-солевой раствор ($n=5$; $P=0,95$; $W=10\%$)

Аналит	Без высаливателя						Высаливатель – $(NH_4)_2SO_4$					
	$C_8H_{16}O$		$C_9H_{18}O$		$C_6H_{10}O$		$C_8H_{16}O$		$C_9H_{18}O$		$C_6H_{10}O$	
	D	$R, \%$	D	$R, \%$	D	$R, \%$	D	$R, \%$	D	$R, \%$	D	$R, \%$
фенол	49	83,1	41	80,4	75	88,2	410	97,6	390	97,5	800	98,8
<i>o</i> -крезол	52	83,9	46	82,1	100	90,9	435	97,7	410	97,6	870	98,9
<i>o</i> -трет-бутилфенол	108	91,5	97	90,7	190	95,0	700	98,6	670	98,5	1430	99,3
инол	152	93,8	149	93,7	270	96,4	900	98,9	850	98,8	1750	99,4

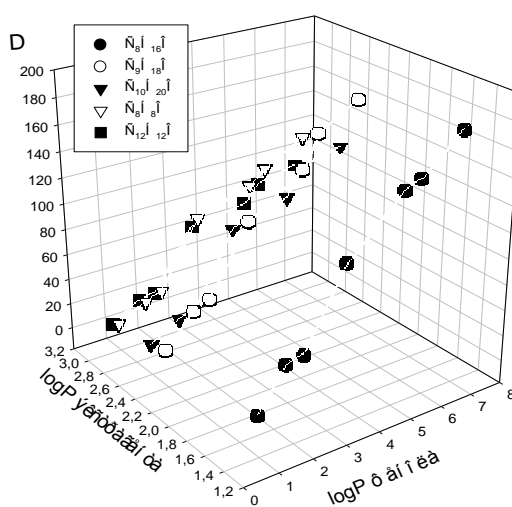


Рис. 1. Зависимость коэффициентов D алкилфенолов от параметров гидрофобности фенолов и экстрагентов

Экспериментально полученные коэффициенты распределения фенолов в системах с гидрофобными кетонами коррелируют с параметром гидрофобности Ганча-Лео $\log P$. Так, графическая зависимость коэффициентов D фенолов от параметра гидрофобности аналита и экстрагентов показывает, чем выше гидрофобность аналита, тем лучше он извлекается из водных растворов (рис. 1).

Одним из приемов повышения эффективности гидрофобных ЭС является разбавление «активных» растворителей инертными разбавителями [14]. При приготовлении бинарных смесей учитывали взаимную растворимость органических растворителей [15].

Экспериментально установлены экстракционные характеристики бинарных смесей на основе изученных растворителей (рис. 2). Анализ полученных данных показывает, что в системах кетон – гексан максимальные величины коэффициентов D_{12} наблюдаются при эквимолярных объемных долях растворителей в смеси $\varphi_2 \approx 0,5$.

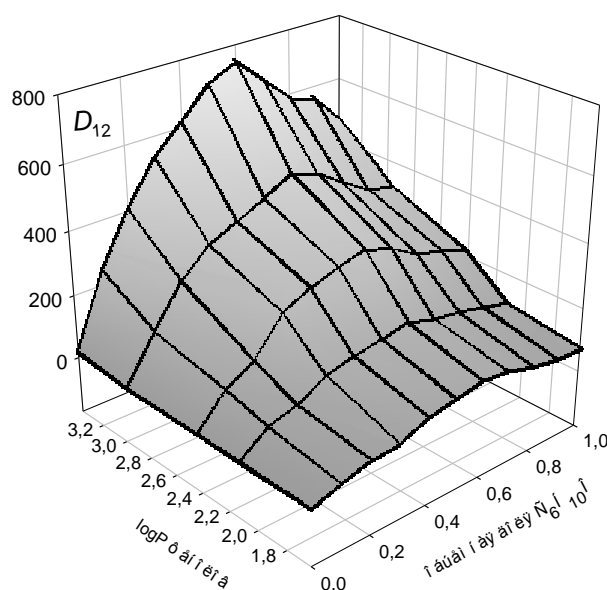


Рис. 2. Зависимость коэффициента D_{12} фенолов от объемной доли циклогексанона для бинарной смеси гексан – циклогексанон и параметра гидрофобности фенолов $\log P$

Зависимость коэффициентов распределения D_{12} фенолов от состава бинарной смеси адекватно описывается рациональными 4-х параметрическими функциями, в которых 2 эмпирических коэффициента заменены коэффициентами D фенолов в системах с индивидуальными гидрофобными растворителями [16]. На основании проведенных экспериментальных исследований нами проведен сравнительный анализ гидрофобных экстракционных систем [17]. Для этого полученные данные были внесены в прототип информационно-поисковой системы, которая оценивает оптимальность экстракционной системы в решении конкретной аналитической задачи. Установлено, что гидрофобные экстракционные системы могут быть рекомендованы при анализе объектов, содержащих в первую очередь высокогидрофобные фенолы, которые практически не растворимы в ацетонитриле и спиртах, не говоря уже о воде.

Нами разработаны несколько экстракционно-инструментальных методик определения фенола в присутствии изомеров крезола и высокогидрофобных пространственно-затрудненных *трет*-бутилфенолов.

При анализе очищенных сточных вод, содержащих фенол и крезолы предложено использовать при пробоподготовке экстракционную систему гексан – циклогексанон, суммарное определение фенолов (фенольный индекс) осуществлять методом

спектрофотометрии [17], а отдельное определение фенола и крезолов – методом потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму [18]. Методика экстракционно-спектрофотометрического суммарного определения фенольного индекса осуществляется по схеме:

- пробоподготовка – обор и последующее консервирование анализируемой водной пробы осуществляется согласно [19]; затем пробу воды помещают в делительную воронку, подкисляют до pH 2-3 и добавляют определенный объем экстрагента системы и встряхивают на специальной установке несколько минут; после расслаивания равновесных органической и водной фаз, органическую фазу отделяют и проводят реэкстракцию фенолов в водно-щелочной раствор;

- определение – полученную водную фазу отделяют, добавляют фотометрический реагент и анализируют на спектрофотометре при рабочей длине волны $\lambda=440$ нм.

В табл. 3 приведены результаты экстракционно-спектрофотометрического определения фенолов в водной пробе, правильность определения оценили методом «введено-найденно» с помощью внутреннего стандарта.

Таблица 3

Результаты экстракционно-спектрофотометрического определения фенолов в водном растворе; n=5, P=0,95

Введено, мг/л			Найдено, мг/л		W, %
фенол	крезолы		«фенольный индекс»		
	o-	m-	n-		
1,00	1,00	1,00	1,00	4,00±0,07	7,8
0,10	0,10	0,10	0,10	0,39±0,01	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,04±0,03	10,2

Разработанный экстракционно-спектрофотометрическим способ позволяет определить «фенольный индекс», суммарная относительная погрешность не превышает 10 %, время полного анализа 30-45 мин.

Данный способ характеризуется относительной простотой выполнения и доступностью аппаратного оформления, эффективная экстракционная система и подобранный фотометрический реагент позволяют значительно снизить предел обнаружения, данный способ позволяет определять фенолы на уровне 0,1 ПДК фенола.

Потенциометрический анализ очищенных сточных вод, содержащих фенол и изомеры крезола, включает пробоподготовку описанную выше, кроме стадии реэкстракции. Потенциометрическое определение – отделенную равновесную органическую фазу помещают в ячейку для потенциометрического титрования, добавляют дифференцирующий растворитель (например, диметилформамид) и титруют по кислотно-основному механизму изопропанольным раствором КОН.

Полученные метрологические данные, оценка правильности предлагаемого электрохимического способа определения фенолов методом «введено-найденно» приведены в табл. 4. Данный экстракционно-потенциометрический способ определения фенолов характеризуется определенной селективностью, снижением числа операций при пробоподготовке, простотой и доступностью аппаратного оформления, имеет предел обнаружения фенолов на уровне 0,5 ПДК фенола.

При определении фенолов методом ВЭЖХ крайне редко применяют подвижные фазы на основе кетонов [20]. Поэтому при разработке хроматографических способов определения фенолов испытаны экстракционные системы на основе бинарной смеси гексан – хлороформ

[21]. Разработан экстракционно-хроматографический способ определения эвгенола и гваякола в полимерных стоматологических материалах.

Таблица 4

Результаты экстракционно-потенциметрического определения фенола и крезолов в водных растворах; $n=5, P=0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л		W, %
фенол	крезолы			фенол	крезолы	
	о-	м-	п-			
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0±0,08	3,0±0,07	7,8
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1±0,008	0,3±0,009	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01±0,02	0,03±0,03	10,2

Пробоподготовка: отбор сыпучих полимерных материалов осуществляют согласно [19], затем осуществляют выделение эвгенола и гваякола из полимерного материала эффективной экстракционной системой гексан – хлороформ [11]. В полученный экстракт добавляют подкисленную воду, тщательно перемешивают на вибросмесителе.

Определение: после расслаивания водной и органической фаз, органическую фазу отделяют и хроматографируют на Милихроме-5 методом нормально-фазовой ВЭЖХ. Параметры хроматографирования: расход элюента гексан – хлороформ 100 мкл/мин, сорбент Силасорб 600 зернением 7 мкм, размер колонки 2×64 мм; аналитическая длина волны $\lambda=270$ нм; времена удерживания эвгенола – 5 мин, гваякола – 12 мин.

Содержание эвгенола и гваякола в экстракте рассчитывают по линейной градуировочной зависимости площади пика от концентрации без свободного члена:

$$S = kc$$

где S – площадь хроматографического пика, мВ×мин; c – концентрация аналита, мг/л; k – эмпирический коэффициент.

Содержание свободного эвгенола и гваякола в пробе исследуемого полимерного стоматологического материала рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{S \cdot V}{m \cdot k \cdot 10^6} \cdot 100,$$

где S – площадь хроматографического пика, мВ×мин; V – объём бинарного экстрагента, мл; k – эмпирический коэффициент из уравнения; m – масса исследуемого полимера, г; ω – массовая доля свободного эвгенола и гваякола, %.

Данная экстракционно-хроматографическая методика позволяет выделить фенолы из полимерной матрицы и селективно определить содержание эвгенола и гваякола в материале. Правильность определения эвгенола и гваякола оценивали также методом «введено-найденно» (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения эвгенола и гваякола экстракционно-хроматографическим способом; $n=5, P=0,95$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л			
эвгенол	гваякол	эвгенол	S_r	гваякол	S_r
4,0	1,0	3,9±0,1	0,099	0,9±0,1	0,099
0,40	0,1	0,40±0,02	0,019	0,09±0,01	0,01
0,04	0,01	0,04±0,001	0,001	0,01±0,002	0,002

Таким образом, установлено, что микрохроматографическое определение эвгенола и гваякола с экстракционным выделением гидрофобным экстрагентом характеризуется не только селективностью, но и низкими пределами обнаружения, правильностью и воспроизводимостью получаемых результатов.

Заключение

Жидкостно-жидкостная экстракция фенолов (особенно высокогидрофобных алкилфенолов) гидрофобными индивидуальными и бинарными растворителями может быть эффективно использована в пробоподготовке для их определения в различных матрицах с помощью спектрофотометрических, электрохимических и жидкостнохроматографических методов.

Список литературы

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. – 376.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
3. Энциклопедия полимеров. - Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1974.
4. Большая медицинская энциклопедия. – М.: Эксмо, 2008. – 864 с.
5. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. – Л.: Химия, 1986. – 207 с.
6. Ефремов А.А. Эколого-химическая безопасность питьевой воды промышленных городов России: состояние и перспективы // Новосибирский институт органической химии; 19.08.2002 ([www.nioch.ru/mirrors/press/chemwood/volume 2/n/Start_10.html](http://www.nioch.ru/mirrors/press/chemwood/volume%202/n/Start_10.html)).
7. Губернский Ю.Д., Калинина Н.В. Гигиеническая характеристика химических факторов риска в условиях жилой среды // Гигиена и санитария. – 2001. – № 4. – С. 21-24.
8. Сониясси Р. Анализ воды: органические микропримеси: практическое руководство. – СПб.: ТЕЗА, 2000. – 248 с.
9. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. - Воронеж. гос. акад. - Воронеж, 2005. – 260 с.
10. Золотов Ю.А. Исследования в области жидкостно-жидкостной экстракции: каковы перспективы // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 10. – С. 1013.
11. Подолина Е.А. Экстракционная способность смешанных растворителей: применение в анализе производных фенола. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. – 186 с.
12. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 704 с.
13. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1989. – 1003 с.
14. Химические реактивы для лабораторных и аналитических работ. - 2001/2002. - М.: Fluka. - 2001. – 1748 с.
15. 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 1-6.
16. Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Рейтинг растворителей для экстракционно-инструментальных методик определения фенола // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 2. – С. 177-190.
17. 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, № 10. - С. 2300-2304.

18. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. Пат. РФ, МПК 6 G 01 №31/16 Способ определения фенола и *n*-крезола в водных растворах // Изобретения. – 1996. – Бюл. № 8 (1).

19. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Глинская И.В. Методы пробоотбора и пробоподготовки: Курс лекций. – М.: МИСиС, 2001. – 230 с

20. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. - Воронеж, 2003. – 300 с.

21. Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Влияние структуры фенола на межфазное натяжение в экстракционных системах гексан-хлороформ-водно-солевой раствор // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, Вып.2. – С. 332-338.

Подолина Елена Алексеевна - д.х.н., доцент Электростальского филиала университета машиностроения (МАМИ)

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ.
E-mail: robi57@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

УДК 543.544:577.122

Е.Г. Давыдова, В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ
НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКОМ КУ-2Х8**

Изучены термохимические характеристики процесса сорбции пролина и гидроксипролина на Н - сульфокатионообменнике КУ-2х8. Установлено, что процесс поглощения катионообменником дипольных ионов аминокислот экзотермичен и сопровождается уменьшением энтальпийной составляющей сорбции.

Ключевые слова: аминокислоты, сорбция, микрокалориметрия

E.G. Davydova, V.F. Selemenev, O.B.Rudakov

**RESEARCH OF THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOME
HETEROCYCLIC AMINO ACID'S SORPTION ON THE
SULFOCATIONEXCHANGER KU-2X8**

Thermochemical characteristics of the sorption of proline and hydroxyproline on kation exchanger KU-2x8 were studied. Shown that the sorption of dipolar ions of amino acid is exothermic and is accompanied by a decrease in the enthalpy component sorption.

Keywords: amino acids, sorption, microcalorimetry

Введение. Ионообменные материалы, ввиду высокоразвитой активной поверхности широко используются для выделения ценных соединений из промышленных вод, обработки воды и т.д. Данные о взаимодействиях растворителя с функциональными группами ионообменника и противоионами необходимы при изучении ионного обмена [1]. Микрокалориметрический метод позволяет не только определить суммарный тепловой эффект сорбции, но и охарактеризовать процессы, происходящие в фазе ионообменника в процессе установления сорбционного равновесия [2, 3], а также учесть влияние факторов, имеющих место при реальном течении процесса.

Экспериментальная часть. В качестве сорбента был выбран сильнокислотный катионообменник КУ-2*8 гелевого типа, ёмкость которого в динамических условиях по 0,1 н раствору NaCl составляла 4,95 ммоль/г. Для изучения сорбции использовали гетероциклические аминокислоты пролин и гидроксипролин фирмы "Reanal" Венгрия, которые в водном растворе существуют в виде цвиттерионов.

Измерение тепловых эффектов сорбции пролина и гидроксипролина на сульфокатионообменнике КУ-2х8 в Н-форме проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 по методике [3]. Значения $\Delta_{ads}H$ вычислялись интегрированием временной зависимости тепловой мощности. При доверительной вероятности 0,95 и коэффициенте Стьюдента, 2,78 величины среднего относительного стандартного отклонения и доверительного интервала составили, соответственно, $4,55 \times 10^3 \pm 5,658 \times 10^3$ [4].

Результаты. Установлено достижение максимального значения интенсивности тепловыделения на 40-50 минуте с начала процесса. С ростом концентрации аминокислоты увеличивается время установления равновесия в системе.

Ход зависимостей скорости изменения теплового потока от содержания аминокислоты в фазе сорбента (рис. 1) повторяется для исследуемых аминокислот, однако для гидроксипролина эти величины принимают большие значения. Установлено, что при $\bar{X} < 0,4$ скорость сорбции увеличивается меньше, чем при $\bar{X} > 0,4$.

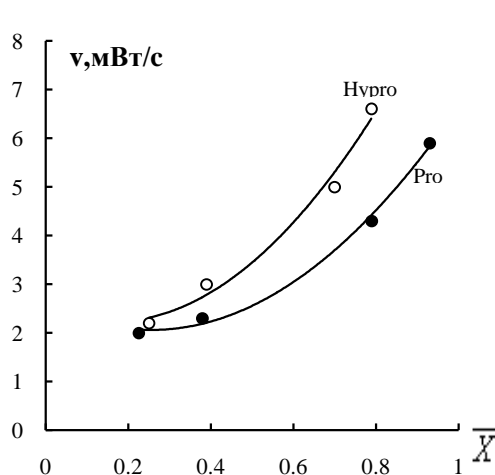


Рис. 1. Зависимость скорости изменения теплового потока процесса сорбции от степени заполнения ионообменника аминокислотой.

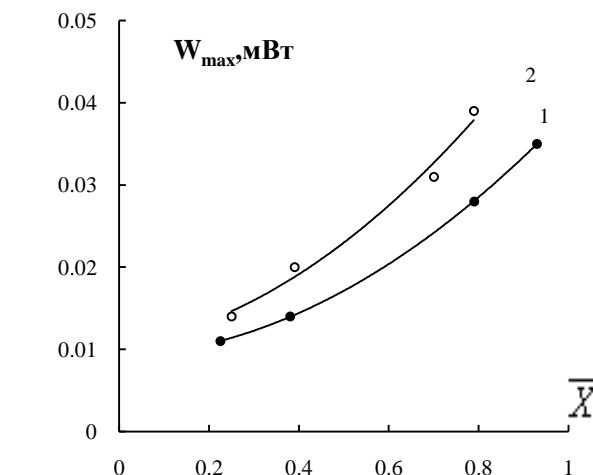


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности теплового потока при сорбции пролина (1) и гидроксипролина (2) сульфокатионообменником КУ-2х8 от степени заполнения.

Наибольшие изменения интенсивности теплового потока при сорбции аминокислот наблюдаются в начальный момент времени, при этом максимальная интенсивность теплового потока (рис. 2) увеличивается с ростом концентрации аминокислоты. Установлено, что увеличение концентрации в 4 раза приводит к росту максимальной интенсивности тепловыделения в 2,8 раза для гидроксипролина и в 2,5 раза для пролина.

При анализе энтальпии ионного обмена, протекающего с участием органических ионов, необходимо учитывать существование ионного и дополнительного взаимодействия органических противоионов с ионообменником и между собой [5]. На тепловой эффект сорбции оказывает влияние характер гидратации сорбируемых противоионов, тип функциональных групп ионообменника, сетчатость матрицы, процессы сольватации и десольватации ионов в растворе [3].

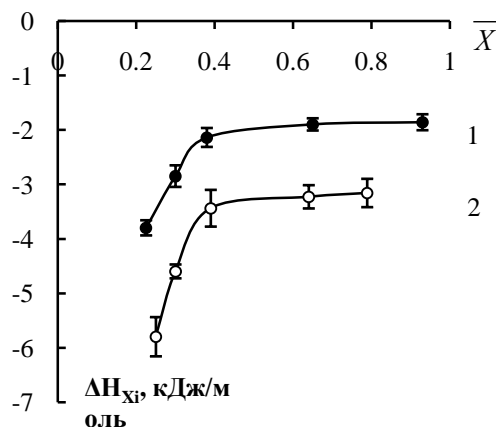


Рис. 3. Зависимость энтальпии сорбции от степени заполнения сульфокатионообменника аминокислотой: 1) – пролином; 2) - гидроксипролином при 295 К.

Следовательно, суммарный тепловой эффект складывается из энтальпий нескольких процессов: взаимодействия аминокислоты с ионообменником и молекул аминокислоты между собой, гидратации ионов, дегидратации ионообменника и аминокислоты, перестройки матрицы растворителя в растворе и фазе ионообменника и энергетических затрат системы на деформацию полимерной сетки при образовании сорбционных центров. Таким образом, величину суммарной энтальпии сорбции составляют тепловые эффекты, относящиеся к процессам взаимодействия ионов, процессам гидратации и структурным изменениям ионообменника.

В процессе сорбции аминокислот на Н-сульфокатионообменнике очевидно преобладание экзотермических эффектов взаимодействия в системе ионообменник-вода-аминокислота.

Отмечается убывание экзотермичности по мере увеличения степени заполнения ионообменника аминокислотой (рис. 3). Резкое изменение энтальпии в области малых концентраций аминокислот при $\bar{X} \leq 0,4$, а также незначительное уменьшение экзотермичности с последующим ростом содержания аминокислот в фазе ионообменника свидетельствуют о том, что поглощение первых ионов отличается от связывания последующих [6, 7].

Выявлено, что резкое падение экзотермичности процесса сорбции наблюдается при ионообменном механизме сорбции аминокислот. Сорбция аминокислот характеризуется ростом эндотермического вклада от дегидратации ионообменника. В то же время наблюдается увеличение составляющей, которая включает тепловые эффекты, сопровождающие процессы образования гидратных структур в фазе ионообменника и сорбат-сорбатные взаимодействия. С увеличением количества сорбированной аминокислоты, вклады от различных составляющих энтальпии уравниваются, и наблюдается незначительное изменение результирующей величины энтальпии сорбции.

Установлено более резкое уменьшение экзотермичности процесса сорбции гидроксипролина по сравнению с сорбцией пролина. Величина энтальпии сорбции гидроксипролина превышает соответствующую величину для пролина в $\sim 1,6$ раза при \bar{X} менее 0,6. Дальнейшее увеличение количества сорбированной аминокислоты, приводит к разнице в 1,7 раза.

Большее сродство ионообменника к пролину [8] предполагает большие величины экзоэффекта сорбции, однако, установлено, что дегидратация системы интенсивнее протекает при насыщении катионообменника пролином, следовательно, эндотермический вклад компенсирует экзоэффект сорбции, что приводит к заниженным величинам $\Delta H_{\text{Х}}$, по сравнению с гидроксипролином.

Таким образом, различия в строении аминокислот приводят к изменению типа гидратации аминокислоты в растворе и фазе ионообменника, что проявляется в характере изменения величины энтальпии сорбции и определяет механизм взаимодействия в системе ионообменник - вода – аминокислота.

Список литературы

1. Grant S., Fletcher Ph. Chemical thermodynamics of cation exchange reactions theoretical and practical considerations // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. – New York, 1992. - Vol. 11 – P. 1-108.
2. Microcalorimetric studies on the interaction mechanism between proteins and hydrophobic solid surfaces in hydrophobic interaction chromatography: effects of salts, hydrophobicity of the sorbent, and structure of protein. Fu-Yung Lin, Wen-Yih Chen, Milton T.W. - Hearn. J. of Anal. Chem. 2001. - Vol. 76, N 16. - P. 3875-3883.

3. А.Н. Амелин, Ю.Л. Лейкин. Калориметрия ионообменных процессов. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. - 104 с.

4. Parker V.B. // Wach.: US Depart. of Commerce Nat Bur. of Stand. NSRDS-NBS 2. - 1982. - 319 с.

5. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. - Л.: Наука, 1986. - 229 с.

6. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 // Журн. физ. химии. – 2001. - Т. 75, № 7. – С. 1292-1294.

7. Т.А. Крысанова, Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев, О.И. Рожнова. Термодинамические функции процесса сорбции ароматических аминокислот Н-формой сульфокатионита КУ-2х8 // Журн. физ. химии. - 2000. - Т. 74, № 2. – С. 335-337.

8. Котова Д.Л., Давыдова Е.Г., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф.. Равновесные характеристики сорбции аминокислот на сульфокатионообменнике КУ-2х8 // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. - Т. 4. Специальный выпуск на CD. Воронеж. – С. 155-159.

Давыдова Екатерина Геннадьевна – к.х.н., начальник отдела инновационных и инвестиционных программ развития Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: davkat@mail.ru

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, проректор по научной работе Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: robi57@mail.ru.

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета.

E-mail: common@chem.vsu.ru.

Вл.П. Подольский, О.Б. Кукина, О.В. Слепцова

АНАЛИЗ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТВАЛЬНЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ

Проведен анализ химико-минералогического состава отвального сталеплавильного конвертерного шлака Новолипецкого металлургического комбината. Выяснено, что шлак в процессе хранения подвергся самораспаду, но сохранил свои высокоосновные свойства и гидравлическую активность, которые позволяют использовать указанный шлак для получения дорожно-строительных композитов. На основании химико-минералогического состава сделан вывод, что известковый и силикатный распад шлака не завершился, и дальнейшее протекание этого процесса может снижать прочность шлакосодержащих композитов.

Ключевые слова: сталеплавильный конвертерный шлак, химический анализ, рентгенофазовый анализ, гидравлическая активность.

Podolsky V.I.P., Kukina O.B., Sleptsova O.V.

THE ANALYSIS OF CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF STEELMAKING CONVERTER SLAG DUMP

The chemical and mineralogical composition of NLMK depleted steelmaking converter slag dump was analyzed. It was found that the slag during storage has undergone self-destruction, but retained its highly basic properties and hydraulic activity, which allow the use of said slag for road construction composites. Based on the chemical and mineralogical composition there was made a conclusion that lime and silicate slag decay has not been completed, and the further course of this process can weaken slag-contained composites strength.

Keywords: steelmaking converter slag, chemical analysis, X-ray phase analysis, hydraulic activity

Введение. Металлургические шлаки обладают большим набором ценных физико-химических и технологических свойств, поэтому потенциальные области их использования очень обширны [1].

Физико-химические свойства шлаков зависят от способа получения, который предопределяет их химический и минералогический состав. Наиболее широко используются в строительной отрасли доменные шлаки черной металлургии, образующиеся в качестве побочного продукта при производстве чугуна. Применение сталеплавильных шлаков, которые в зависимости от способа выплавки стали из чугуна подразделяются на мартеновские, конвертерные и электросталеплавильные, имеет меньшие масштабы. Известен положительный опыт использования шлаков, в том числе и сталеплавильных, в дорожно-строительной отрасли [1-4], из которого следует, что различные физико-механические свойства композиционных материалов на их основе зависят от устойчивости и химической активности шлаков.

Проблема заключается в том, что шлаки конвертерного производства, хранящиеся в отвалах, под воздействием окружающей среды, прежде всего воды, подвергаются самораспаду. Обычно рассматривают три вида самораспада: известковый, силикатный и железистый, в основе которых лежат процессы образования соединений с большим объемом, чем исходные, приводящие к разрушению зерен шлака. Поэтому шлак, достаточно долго хранящийся в отвалах, мелкозернистый.

Однако мелкозернистость шлака не всегда является критерием завершения в нем процессов самораспада. Устойчивость шлака, в конечном счете, определяется его химико-минералогическим составом и структурой. С другой стороны, шлак подвергшийся самораспаду, может не обладать гидравлической активностью в процессах твердения.

Цель данных исследований состояла в определении химического и минералогического состава сталеплавильного конвертерного шлака Новолипецкого металлургического комбината с привлечением химических, физических и физико-химических методов тестирования материалов для прогнозирования их кислотно-основной и гидравлической активности в процессах получения шлакосодержащих дорожно-строительных композитов.

Экспериментальная часть. Химический состав шлака определялся химическими методами анализа. Гравиметрическими методами были определены потери при прокаливании (ппп), массовые доли оксида кремния (SiO_2), карбонатсодержащих соединений кальция и магния (CaCO_3 , MgCO_3), полупроцентных оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3).

Для определения массовой доли SiO_2 использовали методику согласно [5]. Большинство силикатов, встречающихся в шлаке, при обработке кислотами полностью не разлагаются. Для перевода в растворимое состояние их сплавляют с содой. При этом кремниевая кислота, входящая в состав силикатов, переходит в силикат натрия. При обработке соляной кислотой выделяется студенистый осадок кремниевой кислоты и образуются хлориды металлов. После выпаривания, высушивания и прокаливании кремниевая кислота H_2SiO_3 переходит в ангидрид SiO_2 .

Содержание CaCO_3 и MgCO_3 устанавливали газометрическим методом по объему углекислого газа, выделяющегося при растворении в соляной кислоте.

Гидроксиды железа, алюминия, титана количественно осаждались аммиаком в присутствии хлористого аммония. Аммонийная соль предотвращает осаждение двухвалентных металлов, в особенности магния. Она ограничивает щелочность раствора и способствует лучшей коагуляции осадка гидратов полупроцентных оксидов. При прокаливании полученный осадок гидроксидов превращается в смесь безводных оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 .

Для определения общего содержания в шлаке оксидов кальция и магния применяли комплексометрический метод титрования, основанный на способности реагента комплексона III давать прочные комплексные соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Общее содержание оксидов железа определялось спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра КФК-3 при длине волны $\lambda = 560$ нм.

Очень важной характеристикой шлаков является их активное реагирование с водой с изменением величины водородного показателя рН и выходом в раствор некоторых шлакообразующих элементов. Для определения величины рН экстрагированием готовили водную вытяжку навески шлака в воде при соотношении «шлак : вода» 1:5. Затем через 40 мин на иономере И-160 методом прямой потенциометрии измеряли значение рН водной вытяжки.

Важной частью химического анализа шлака было выявление присутствия свободной активной извести CaO сахаратным методом, согласно которому раствор сахарозы взаимодействовал с навеской шлака. Часть перешедшей в водный раствор извести оттитровывали раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

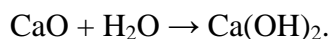
Результаты проведения химического анализа шлака представлены в табл. 1.

По результатам химического анализа было установлено соотношение $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль основности), который составил 2,85. Это говорит о том, данный шлак имеет щелочную природу по отношению к воде, что подтверждается и высоким значением величины водородного показателя рН 12 (табл. 1).

Результаты химического анализа отвального
сталеплавильного конвертерного шлака НЛМК

Наименование пробы	Массовая доля, %									
	ппп	SiO ₂	CaO общ	MgO общ	Fe ₂ O ₃ + MgO	Al ₂ O ₃	CO ₂	CaCO ₃ + MgCO ₃	pH	CaO акт.
Шлак конвертерный	14	12,2	40,4	12,2	19,9	6,2	2,4	5,5	12	7,3

Следует учитывать, что представленные в табл. 1 оксиды – основные CaO, MgO, MgO, амфотерные Al₂O₃, Fe₂O₃, кислотные SiO₂, CO₂ – не содержатся в шлаках в чистом виде, а образуют сложные по составу двойные и тройные соединения. В свободном виде в шлаке присутствует только известь (CaO), которая может активно взаимодействовать с водой, образуя портландит (Ca(OH)₂):



Под действием углекислого газа портландит превращается в кальцит (CaCO₃):



Указанные процессы сопровождаются увеличением объема и приводят к самораспаду шлака. Для предотвращения этих процессов при получении шлакосодержащих композитов целесообразно вводить компоненты, содержащие кислотные и амфотерные оксиды SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, способные образовывать силикаты, алюминаты или ферриты кальция в результате кислотно-основного взаимодействия.

Для установления возможной гидравлической активности сталеплавильного шлака был проведен его рентгенофазовый анализ.

Для этого мелкозернистый шлак дополнительно перетирался в агатовой ступке до полного прохождения проб через сито с размером ячейки сетки 0,08 × 0,08 мм. Затем пробы исследовались рентгенодифрактометрическим методом на порошковом дифрактометре ARLX'TRA (CuK_α – излучение, λ = 1,541788 Å) с шагом 0,030°, временем интегрирования 0,360 сек, интервалом 10000 – 80000°, непрерывным режимом съемки 5000 °/мин.

На рис. 1 представлена рентгенограмма высушенной пробы сталеплавильного конвертерного шлака, отобранного из отвала.

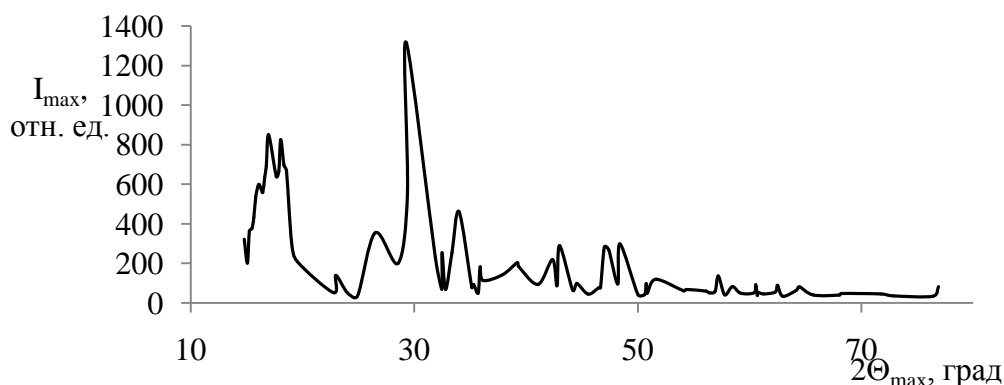


Рис. 1. Рентгенограмма отвального конвертерного шлака

Наличие гало в районе 15-20 2θ_{max} на рентгенограмме (рис. 1) свидетельствует о содержании аморфной составляющей в пробе. Присутствие в исследуемом образце аморфной фазы предполагает, что шлак обладает химической активностью и в нем могут

протекать процессы, связанные с переходом стеклообразного состояния в кристаллическое. Происходящее при этом снижение химической активности может частично компенсироваться увеличением поверхностной энергии в результате увеличения суммарной площади поверхности шлаковых частиц в процессе их самораспада.

По данным рентгенофазового анализа (табл. 2) в состав кристаллической фазы преимущественно входят карбонат кальция (CaCO_3), ферриты и алюмоферриты кальция ($\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_{12}\text{O}_{19}$), ортосиликат кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и оксид алюминия (Al_2O_3).

Таблица 2

Минералогический состав кристаллической составляющей шлака

Содержание компонентов, %					
CaCO_3	MgCO_3	Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$	$\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_{12}\text{O}_{19}$	Al_2O_3
54.56	2.47	9.62	16.87	9.15	7.33

Наличие кальцита CaCO_3 связано с описанным выше процессом известкового распада шлака. Действительно, исследуемый отвальный конвертерный шлак имеет мелкозернистую структуру, образовавшуюся в процессах его самораспада под воздействием окружающей среды (рис. 2).

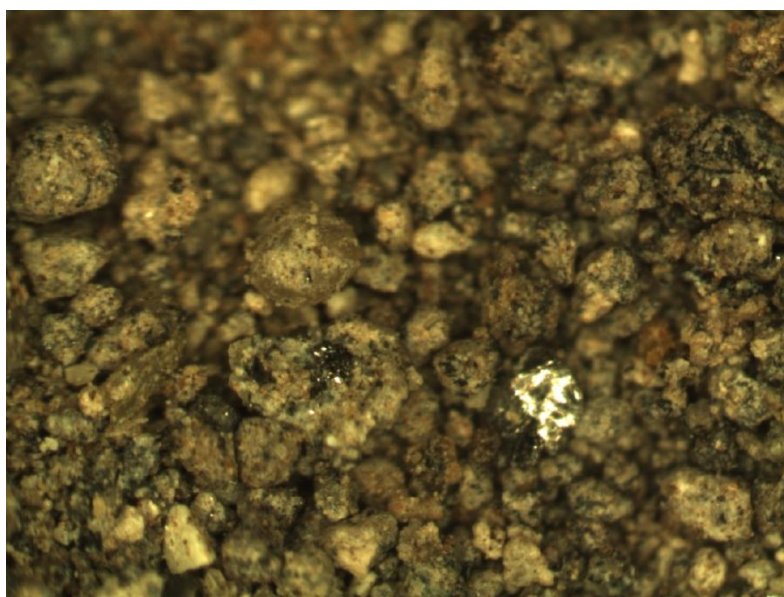


Рис. 2. Снимок мелкозернистого сталеплавильного конвертерного шлака с включениями королек металла, полученный на оптическом микроскопе отраженного света с видеонасадкой «MEIJI TECHNO RZ»

Присутствие двухкальциевого силиката (табл. 2) обеспечивает шлаку гидравлическую активность в процессах твердения. Однако полиморфные превращения двухкальциевого силиката, который может присутствовать в нескольких модификациях с различной кристаллической структурой, вызывает силикатный распад шлаков. Причиной силикатного распада шлаков является переход метастабильной β -формы двухкальциевого силиката

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в термодинамически устойчивую и не обладающую гидравлическими свойствами γ -форму, который сопровождается существенным увеличением удельного объема. Превращения, сопровождающиеся изменениями объема, приводят к распаду шлака.

Заключение

Проведенные исследования химического и минералогического состава сталеплавильного конвертерного шлака, хранившегося в отвалах Новолипецкого металлургического комбината, показали, что он подвергся процессу самораспада, но при этом сохранил свои щелочные (высокоосновные) свойства и гидравлическую активность. Совокупность этих свойств позволяет использовать указанный шлак для получения шлакосодержащих дорожно-строительных композитов. Однако высокая химическая активность отвального конвертерного шлака в процессах известкового и силикатного самораспада, незавершенность этого процесса, подтвержденная химико-минералогическим составом шлака, может понижать прочность композитов на его основе. Вследствие этого в состав композитов следует вводить компоненты, имеющие кислотную или амфотерную природу, например, компоненты, содержащие аморфные оксиды кремния, алюминия, железа, а также пористые компоненты, позволяющие снизить неравномерность изменения объема при твердении композитов на основе шлака.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Воронежского ГАСУ.

Список литературы

1. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве и др.; под ред. В.С. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985. – 275 с.
3. Тулаев А.Я., Королев М.В., Юмашев В.М. Дорожные одежды с использованием шлаков. – М.: Транспорт, 1986. – 221 с.
4. Подольский Вл.П., Духовный Г.С., Погромский А.С. Опыт использования электросталеплавильных шлаков в составе минеральной части асфальтобетонов // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. – № 2, 2004. – С. 136-138.
5. Самодуров С.И. Гранулированные доменные шлаки и шлакопемзовые пески в дорожном строительстве. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1975. – 184 с.
6. ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».

Подольский Владислав Петрович, д.т.н., зав. кафедрой строительства и эксплуатации автомобильных дорог Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ecodorvrn@mail.ru. Тел.: (473) 2-36-18-89

Кукина Ольга Борисовна, к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00136@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 271-76-17.

Слепцова Ольга Валентиновна, к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00548@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 271-76-17.

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 331.534

О. С. Замерина, К. С. Кулинич

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА ПРИ ДОБЫЧЕ СЛАНЦЕВОГО ГАЗА

Представлен один из методов интенсификации добычи нефти и газа, его виды и технология использования при добыче сланцевого газа. Показаны существенные недостатки данного метода, которые могут привести к экологической катастрофе.

Ключевые слова: гидроразрыв пласта, сланцевый газ, проппант

O. S. Zamerina, K. S. Kulinich

ECOLOGICAL DANGER OF APPLICATION OF THE METHOD OF HYDRAULIC FRACTURING OF LAYER AT PRODUCTION OF SLATE GAS

One of the methods of intensification of oil and gas, its types and technology of use at production of shale gas are presented. Significant shortcomings of this method, which can lead to ecological disaster are shown.

Keywords: layer hydraulic fracturing, slate gas, proppant

Введение. Нефтегазовый комплекс (НГК) играет ключевую роль в экономике России и формирует около 20 % ВВП, 50 % нефтегазовых доходов в структуре федерального бюджета, 67 % валютных поступлений от экспорта нефти, газа и продуктов переработки в общем объеме экспорта, 25 % объема инвестиций в основной капитал [1].

Газ и нефть - основные виды топлива, используемые в наше время. Начало промышленной разработки месторождений нефти приходится на конец XIX - начало XX веков.

Конец XX столетия был охарактеризован значительным ростом спроса на данные ресурсы и значительным увеличением их потребления. На данном этапе мирового развития около 70 % потребности в энергии покрывается за счет нефти и газа.

Недропользование, как вид экономической деятельности, оказывает на экологию колоссальную нагрузку. При аварии почва подвергается загрязнению более чем в 80 % случаев, а водные объекты - в 17 %.

Объекты предприятий по добыче и переработке нефти и газа относятся к объектам повышенной опасности, поэтому при их эксплуатации необходим постоянный контроль.

Выделяют три основных способа эксплуатации скважин: фонтанный, газлифтный и насосный. Для увеличения экономической выгоды стали искать методы интенсификации добычи нефти и газа. Одним из таких методов стал гидроразрыв пласта (ГРП).

Гидроразрыв пласта (ГРП) является одним из основных методов интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи низкопроницаемых коллекторов. На объектах, составляющих почти треть мировых запасов трудноизвлекаемой нефти, только применение ГРП позволяет сделать разработку месторождения рентабельной [2].

Различают проппантный гидроразрыв и кислотный.

Проппантный ГРП – гидроразрыв, в котором находит применение специальный расклинивающий материал – проппант. Его закачивают, чтобы созданная трещина в грунте не смыкалась. Данный вид ГРП в основном используется в терригенных пластах.

Именно проппантный ГРП подразумевается, когда говорят о гидравлическом разрыве пласта.

Кислотный ГРП – гидроразрыв, в котором используется кислота в качестве жидкости разрыва. Как правило, находит применение в случае карбонатных пластов. Образующаяся при помощи кислоты и высокого давления группа каверн и трещин не требует закрепления проппантом. Отличается от обычной обработки кислотой значительно большим объемом используемой кислоты и давлением закачки, превышающим давление разрыва горной породы.

Первой в мире компанией, применившей данный метод (в 1949 году в США), стала компания Halliburton. Техническая вода применялась в качестве разрывной жидкости, а речной песок как расклинивающий агент. В СССР данный метод начали применять примерно в то же время, теоретическую основу разработали ученые Желтов Ю. П., Христианович С. А. (1953 год), тем самым оказав значительное влияние на развитие данного метода не только в СССР, но и в мире.

Но лишь последнее десятилетие ознаменовало настоящий расцвет использования ГРП, когда стала возможной сланцевая революция в США за счет перехода на данный метод добычи.

Данная технология достаточно популярна и в России, хотя об этом немногие говорят. Между тем значительная часть крупных отечественных добытчиков нефти считает ГРП одной из наиболее эффективных методик.

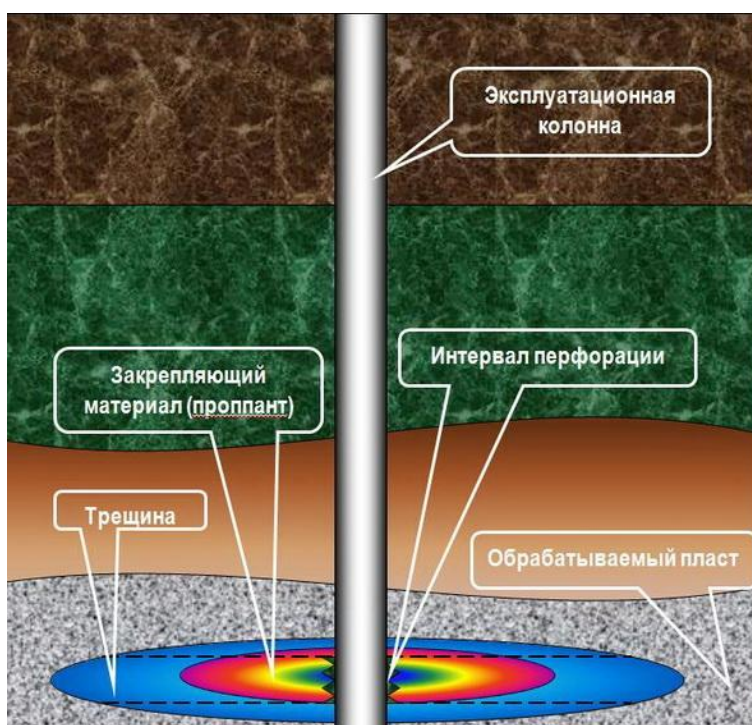


Рисунок. Метод гидроразрыва пласта

Технология осуществления ГРП включает в себя закачку в скважину при помощи мощных насосов разрывающей жидкости, в качестве которой может применяться как кислота, так и вода при чрезвычайно высоких давлениях: 500-1500 атм. Чтобы

образовавшаяся трещина продолжала находиться в открытом состоянии, вводится расклинивающий агент – проппант в терригенных коллекторах; кислота, разъедающая стенки трещины в карбонатных. Но не исключено применение в карбонатных коллекторах проппанта. ГРП используют для добычи сланцевого газа, метана из угольных пластов.

Рассмотрим подробнее негативные последствия добычи сланцевого газа методом ГРП.

Природный сланцевый газ, вопреки широкому распространенному мнению, связан не с горючими сланцами, а с темноцветными сланцеватыми пелитоморфными породами, содержание органического вещества в которых ниже 20 % [3]. Газ в природе содержится в небольших количествах, поэтому для его добычи требуется разработка больших площадей.

При его добыче требуются огромные запасы воды: используют от 5000 до 20000 тонн смеси воды, песка и химикатов, а таких гидроразрывов десятки на одной скважине. А самих скважин бурят 10-15 штук на 1 кв. км.

Вблизи месторождений происходит значительное скопление объемов отработанной загрязнённой химическими веществами воды, которая неизбежно попадёт в почву, уничтожая при этом ее плодородные свойства и подземные воды.

Добыча сланцевого газа методом ГРП приводит к загрязнению грунтовых вод бензолом, толуолом, диметилбензолом, этилбензолом, мышьяком и многими другими опасными веществами. Для одной операции гидроразрыва необходимо 80-300 тонн химикатов до 500 наименований. Как показывает многолетняя практика закачки загрязненной сточной воды под землю – все это, однозначно, станет выявляться в более высоких слоях, пусть и через десяток лет. Вред от добычи данным методом сланцевого газа настолько велик, что достаточно одного взрыва, чтобы грунтовые воды приобрели металлический вкус, соответствующий цвет и стали опасными для использования. Так, в некоторых районах добычи воду, находящуюся в колодцах, можно поджечь. Такое загрязнение плодородного слоя и грунтовых вод в течение нескольких лет превращает земельные площади в пустыню.

Газ, который не удалось выкачать, вступает в реакцию с химическими веществами, которые по технологии закачиваются в грунт, и просачивается через трещины на поверхность.

Так же при добыче сланцевого газа возникают значительные потери метана 3,6 -7,9 %, что приводит к усилению парникового эффекта. Уровень выбросов парниковых газов в процессе добычи значительно больше, чем при добыче других видов ископаемого топлива. Кроме того, существует большая вероятность загрязнения радиоактивными веществами, которые также выносятся на поверхность.

Даже американские учёные – создатели метода ГРП - признают его экологическую опасность и возникновение разрушительных процессов в самом грунте, вплоть до сейсмической нестабильности и землетрясений, а также проседание почвы, которое может составить более десятка метров. Добыча сланцевого газа требует извлечение больших объемов подземных вод в районе месторождения. Это, как правило, вызывает образование дополнительных пустот под землей.

Вред от добычи сланцевого газа может превратить жизнь людей, проживающих на территориях вблизи месторождений, в кошмар. В местах, где используется ГРП, вода становится непригодна для питья, люди чаще болеют, происходит увеличение числа онкологических заболеваний и болезней лёгких, так как у сланцевых месторождений фиксируется высокий уровень гамма-излучения; у животных выпадает шерсть, ухудшается качество воздуха

Существующие проблемы с экологией как минимум в трех штатах Америки, постепенно приобретающие статус катастрофы. Именно по этой причине в штате Нью-Йорк добыча сланцевого газа была запрещена. В Европе, по мнению многих экспертов, добыча

сланцевого газа не получит серьезного распространения, так как экологическое законодательство более жесткое, чем в США.

Заключение

Основная причина, по которой метод гидроразрыва все же находит своё применение, заключается в резком возрастании дебита скважины в процессе эксплуатации. Метод позволяет «оживить» простаивающие скважины, на которых добыча ископаемых ресурсов традиционными способами малорентабельна или даже невозможна.

Но стоит задуматься о том, так ли выгодна добыча сланцевого газа и сам метод? Ведь он приносит немалые убытки в экономике, так как установки для его добычи очень дорогостоящие, а срок эксплуатации скважины очень короткий. В результате этого его добыча может не окупиться. Но все же финансовые убытки не идут в сравнение с огромным вредом, который метод ГРП наносит экологии и, соответственно, жизни и здоровью человека.

Список литературы

1. Эдер Л. В., Филимонова И. В., Проворная И. В., Немов В. Ю. Основные проблемы инновационного развития нефтегазовой отрасли в области добычи нефти и газа. - Научный журнал «Бурение и нефть». – 2014, № 4.
2. Казакова Л. В., Мокрушин А. А., Хмелев В. Ф., Макатров А. А., Иксанов И. М. Эффективная очистка пропантной упаковки и стенок скважины после гидроразрыва пласта в процессе ее освоения. Научный журнал «Бурение и нефть». – 2014. - № 3.
3. Лукин А.Е. Природа сланцевого газа в контексте проблем нефтегазовой литологии». Научный журнал «Геология и полезные ископаемые Мирового океана». – 2011. - № 3.

Замерина Ольга Сергеевна – студентка факультета инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E – mail: zamerina_olga@mail.ru.
Тел.: 903-030-2656

Кулинич Ксения Сергеевна – студентка факультета инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E – mail: ksusha-93@bk.ru. Тел.: 960-102-5298

М.П. Преображенский, О. Б. Рудаков, А.М. Черепяхин

ПРИМЕНЕНИЕ СИГМОИДНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

На примере системы вода – ацетон рассмотрен подход к оценке пожарного риска с использованием сигмоидных функций, учитывающих влияние состава бинарной жидкой системы на температуру кипения смеси.

Ключевые слова: *вода, ацетон, бинарная жидкая система, пожарный риск, критический риск, температура кипения, целевая функция, сигмоидная функция*

M.P. Preobrazhensky, O.B. Rudakov, A.M. Cherepahin

SIGMOID FUNCTION APPLICATION FOR THE ASSESSMENT FIRE HAZARD OF WATER- ORGANIC MIXES

The example of a water - acetone system the approach to fire risk using sigmoid functions that take into account the impact of binary liquid systems on the boiling point considered.

Keywords: *water, acetone, liquid binary system, fire risk, the boiling point*

Введение. Федеральный закон [1] устанавливает нормативные значения пожарных рисков, допустимых на производственных объектах (за исключением объектов специального назначения, перечень которых установлен нормативным документом [2]). Однако практическое применение этого ФЗ для оценки пожарного риска реального объекта, в соответствии с [3], требует определения расчетных величин пожарного риска, являющегося количественной мерой возможности реализации пожарной опасности объекта и ее последствий для людей, и сопоставления их с нормативными значениями. При этом, в соответствии с п. 3а методических указаний [3], определение расчетных величин пожарного риска на объекте осуществляется на основании анализа пожарной опасности объекта, и в соответствии с п. 3в нормативного документа [3] - на построении полей опасных факторов пожара для различных сценариев его развития. Все это требует формирования моделей и алгоритмов количественной оценки различных факторов пожарного риска, который в соответствии с п. 7 методики [3] должен предусматривать сопоставление показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами технологического процесса. При этом перечень потенциальных источников зажигания пожароопасной технологической среды определяется посредством сопоставления параметров технологического процесса и иных источников зажигания с показателями пожарной опасности веществ и материалов. Для определения причин возникновения пожароопасных ситуаций рассматриваются события, реализация которых может привести к образованию горючей среды и появлению источника зажигания.

Теоретическая часть. Нормативным документом [3] оценка величин пожарных рисков проводится на основе анализа физических явлений, протекающих при пожароопасных ситуациях, пожарах, взрывах. При этом, в частности, должны иметь место следующие процессы, возникающие при реализации пожароопасных ситуаций и пожаров или являющиеся их последствиями:

1. истечение газа из отверстия;
2. двухфазное истечение из отверстия;
3. растекание жидкости при разрушении оборудования;
4. выброс газа при разрушении оборудования;
5. формирование зон загазованности;
6. сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;
7. сгорание газопаровоздушной смеси в технологическом оборудовании или помещении;
8. вскипание и выброс горячей жидкости при пожаре в резервуаре.

В случае применения растворителей на оцениваемом объекте одним из основных факторов пожарного риска, определяющим явления 1-8, является кипение жидкостей, находящихся в зоне горения, сопровождающееся интенсивным выделением паров и, следовательно, повышением концентраций компонентов растворителей в зоне дыхания людей, находящихся на объекте в момент пожара. Кроме того, кипение растворителей при температурах более низких, чем температура горения, повышает риск возникновения открытого пламени на объекте. Поэтому локализация полей опасных факторов пожара в значительной мере определяется расположением емкостей, содержащих растворители.

С другой стороны, расчетные величины пожарного риска определяются температурами кипения используемых растворов. Этому важному фактору пожарного риска в литературе уделено недостаточно внимания. Так, например, даже в фундаментальной работе [4] и цитированной в ней литературе влияние этого параметра, в значительной мере определяющего динамику возникновения и развития физических явлений 1-8 на пожарную безопасность, не учтено. Количественная оценка этих факторов риска в любом случае требует определения целевой функции задачи. Кроме того, при использовании на объекте сложных жидких систем необходим также расчет зависимости температуры кипения от относительной концентрации компонентов растворителя. Решению этих задач и посвящена данная работа.

Результаты и их обсуждение. Простейшими, и вследствие этого наиболее часто используемыми на практике, являются линейные по оцениваемым параметрам целевые функции вида (1) (пунктирная линия на рис. 1) [5];

$$R_i^L = b_i - a_i \frac{T_i}{T_0}, \quad (1)$$

где индекс нумерует отдельный растворитель, R_i – пожарный риск, T_i - температура кипения i -той системы, T_0 - средняя температура в оцениваемом помещении, a_i, b_i - положительные безразмерные константы. Знаки констант в функции (1) описывают положительную вероятность риска и его уменьшение с ростом температуры кипения. Однако, оценка (1) имеет ограниченную область практической применимости. Во-первых, линейное выражение (1) при фиксированных значениях констант имеет область отрицательных рисков, не имеющую физического смысла. Кроме того оно не описывает явление насыщения, характерное для рисков любой природы [6], в том числе и техногенных, состоящее в наличии диапазонов параметров, в которых оценка опасности не зависит от изменения характеристик системы. Для оценки пожарных рисков это, во-первых, область пренебрежимо малых вероятностей возникновения неблагоприятных событий – в этой области нет необходимости в дальнейшей оптимизации системы. В противоположном пределе критических рисков ухудшение характеристик системы не приводит к ухудшению ее свойств. Предлагаемая в литературе [7] кусочно-линейная функция (сплошная линия на рис. 1) вида

$$\begin{aligned}
 R_i^K &= 0 & T < \frac{bT_0}{a} \\
 R_i^K &= b_i - a_i \frac{T_i}{T_0} & \frac{bT_0}{a} < T < \frac{(b-1)T_0}{a} \\
 R_i^K &= 1 & T > \frac{(b-1)T_0}{a}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

лишь частично решает эту проблему. Во-первых, неаналитический характер зависимости (2) не позволяет использовать эффективные методы оптимизации системы, основанные на оценке производной изменения риска (метод наискорейшего спуска [8], градиентный метод [9] и их модификации). И, что еще важнее, представление (2) не позволяет описать уменьшение скорости изменения оценки при приближении параметров системы к области насыщения.

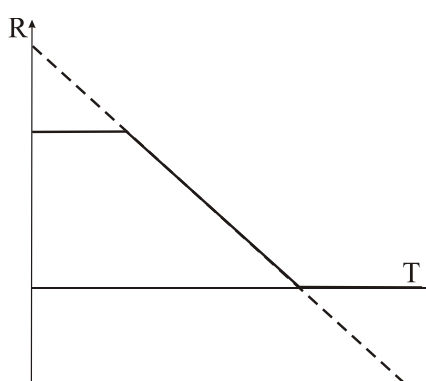


Рис. 1. Линейная (пунктир) и кусочно-линейный представления зависимости пожарного риска от температуры кипения растворителя

Свободный от этих недостатков метод описания пожарных рисков, основанный на использовании сигмоидных функций (рис. 2) вида:

$$R_i^S = \frac{\arctan[a \cdot (T - T_0)]}{\pi} + \frac{1}{2}
 \tag{3}$$

предложен в работе [10].

Как видно из рис. 2, изменение коэффициента a при фиксированной температуре реализации риска T_0 позволяет управлять скоростью изменения оценки, как окрестности точки T_0 , так и в областях насыщения. На отрезке $T_0 - \sqrt{3}/a < T < T_0 + \sqrt{3}/a$ зависимость $R_i^S(T)$ является практически линейной и скорость изменения оценки максимальна. В самом деле, раскладывая функцию (3) в ряд Тейлора [11] в окрестности точки T_0 с точностью до членов третьей степени, получим:

$$R_i^S \approx \frac{1}{2} + \frac{a}{\pi}(T - T_0) - \frac{1}{3\pi} a^3 (T - T_0)^3,
 \tag{4}$$

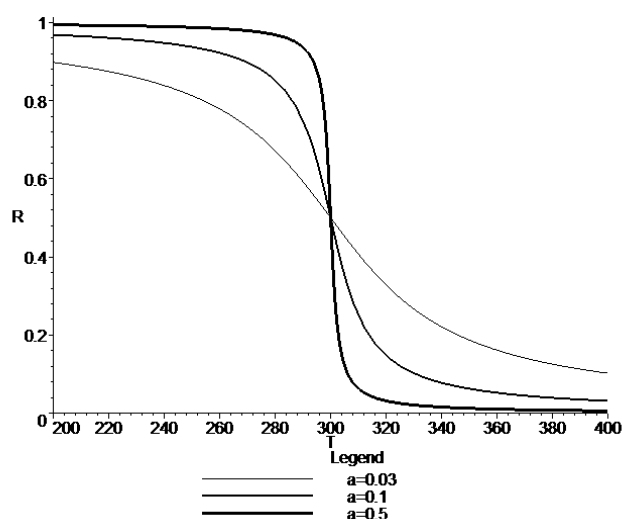


Рис. 2. Сигмоидное представление зависимости пожарного риска от температуры помещения при средней температуре реализации нештатной ситуации $T_0=300$ К и различных коэффициентов эластичности a

вследствие чего условие квазилинейности $R_i^S(T)$ приобретает вид;

$$a(T - T_0) \gg \frac{1}{3} a^3 (T - T_0)^3,$$

что и определяет приведенные выше границы отрезка линейного поведения сигмоидной функции. Такое поведение сигмоидной функции (3) в окрестности точки T_0 отражает общий характер поведения оценки техногенных рисков в области рабочих параметров [6].

Выбор значения параметров сигмоидной функции определяется степенью тяжести последствий, возникающих при реализации пожароопасных ситуаций и пожаров. Близкие к единице значения параметра a необходимо выбирать при оценке риска ситуаций, приводящих к необратимым тяжелым последствиям, связанным, в частности, с разрушением оборудования или реализации режима факельного горения при закипании растворителя. Температура T_0 в этом случае совпадает с температурой кипения бинарного растворителя.

Такое определение функции пожарного риска позволяет описать быстрое увеличение степени риска при использовании бинарного растворителя, температура кипения которого, вследствие отклонения от закона Рауля [12], значительно уменьшается по сравнению с температурами его компонентов. Проанализируем зависимость риска R_i^S от концентрации компонентов для часто применяемых в практике бинарных водно-органических смесей. Как показано в работе [13], зависимость температуры кипения водно-органического гомогенного растворителя от молярных концентраций компонентов определяется суммой линейного аддитивного и неаддитивного по составу слагаемых вида

$$T_0 = T_1 n_1 + T_2 n_2 + \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{N}{N_1} \right] \quad (5)$$

В уравнении (5) введены обозначения $N = n - n_e$ и $N_1 = 1 - n_e$ (n_e -- положение максимуму неаддитивного слагаемого) и $\sigma(n_e)$ -- функция, определяемая равенством:

$$\sigma(N) = \frac{1}{2} + \frac{\arctan(AN)}{\pi}. \quad (6)$$

Здесь, в отличие от сигмоидной функции (3), параметр A принимает произвольные большие значения. При таком выборе функция $\sigma(n)$ является практически ступенчатой, и в узком интервале $[-A^{-1}; A^{-1}]$ быстро меняется от 0 до 1.

В регрессионном описании (5) ΔT_e – характеризует экстремум неаддитивной части функции $T(n)$. Для большинства практически интересных систем знак неаддитивной поправки отрицателен, вследствие чего температура кипения бинарных водно-органических растворителей ниже, чем для отдельных компонентов, что увеличивает пожароопасность систем. При этом существуют водно-органические растворители, для которых за счет отклонений от закона Рауля температура кипения сдвигается в область температур, близких к комнатным. Выполним количественную оценку зависимости критического пожарного риска от концентрации компонентов и температуры помещения для систем вода – ацетон. В табл. 1 представлены данные по температуре кипения смеси вода – ацетон [12]. Значения параметров регрессионного представления температуры кипения (5) для указанной системы приведены в табл. 2. Расчеты и аппроксимацию данных выполняли по алгоритмам, описанным в [13].

Таблица 1

Зависимость температуры кипения смеси вода – ацетон от мольной доли ацетона n при $P=96,88$ КПа

$n \times 100$	0	0.156	0.312	0.627	1.78	4.26	8.75	22.7	30	39.8	48.9	100
$T_{\text{кип}}$	372.0	371.7	371.0	364.6	354.4	343.8	336.7	332.6	331.5	332.2	330.6	328.1

Таблица 2

Параметры уравнения (5) для системы вода – ацетон

$-\Delta T_e$	α	n_e	$T_{\text{кип воды, К}}$	$T_{\text{кип ацетона, К}}$
22.97	58.07	0.010	372.0	328.1

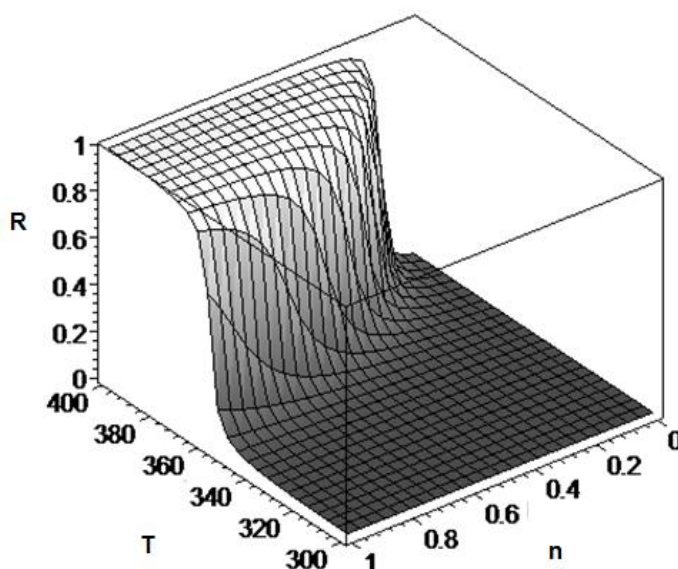


Рис. 3. Зависимость оценки пожарного риска от абсолютной температуры помещения и состава бинарного растворителя вода – ацетон при значении параметра эластичности $\alpha = 0.1$, описывающего риски необратимых последствий

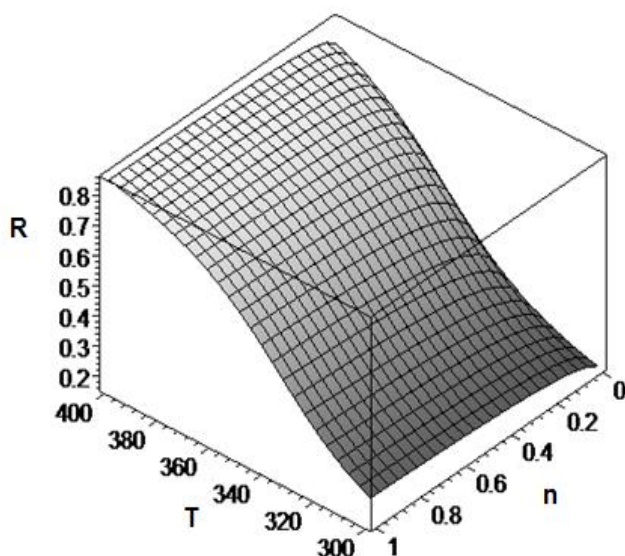


Рис. 4. Зависимость оценки пожарного риска от абсолютной температуры помещения и состава бинарного растворителя вода – ацетон при значении параметра эластичности $a = 0.03$, описывающего риски обратимых последствий

Подставляя зависимость температуры кипения (5) в представление парциального пожарного риска (3), получаем зависимость оценки риска от температуры помещения и состава бинарного растворителя. График этой зависимости приведен на рис. 3, из которого наглядно видно наличие резкого перехода от практически безопасной (при малых температурах и концентрациях модификатора) к состоянию с высокой степенью пожарной опасности. Сдвиг области высоких рисков в область значительных концентраций ацетона объясняется уменьшением температуры кипения бинарной смеси.

Противоположная ситуация имеет место при описании обратимых рисков. К ним, в частности, относится описанное в методике [3] формирование зон загазованности. В этом случае линейная область сигмоидной функции шире, чем в случае необратимых явлений, что математически описывается уменьшением параметра эластичности. График такого риска приведен на рис. 4. Наглядно видно линейное поведение зависимости оценки парциального пожарного риска в значительной области рабочих параметров. Вместе с тем в этом пределе сужается область практической безопасности.

Заключение

Модели и алгоритмы количественной оценки различных факторов пожарного риска должны предусматривать сопоставление показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами технологического процесса. Для жидких систем одной из важнейших характеристик является температура кипения. Вследствие отклонений от закона Рауля пожарная опасность смесей часто оказывается выше опасности ее компонентов. Зависимость пожарного риска от параметров технологической среды адекватно описывается сигмоидными функциями, учитывающими эффекты насыщения в пределах малых и больших рисков. Область значений параметра эластичности сигмоидной функции определяется необратимостью и тяжестью последствий реализации пожарной ситуации. Предложенный в работе алгоритм позволяет описывать парциальные риски всех физико-химических явлений, учет которых предписывается нормативными документами.

Список литературы

1. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" .
2. Приказ МЧС РФ от 14.12.2010 N 649.
3. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах (в ред. Приказа МЧС РФ от 14.12.2010 N 649).
4. Коротченко А.Я., Коротченко Д.А. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения. - Т. 1, Т. 2. - М.: Ассоциация «Пожарнаука», 2004. - 1488 с.
5. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. - М.: Мир, 1985. - 397 с.
6. Вишняков Я.Д., Радаев Н.Н. Общая теория рисков. - М.: Издательский центр «Академия». - 2008. - 368 с.
7. Нинул А. Оптимизация целевых функций. Аналитика. Численные методы. Планирование эксперимента. - М.: Физматлит, 2009. - 397 с.
8. Горяинова Е.Р., Панков А.Р., Платонов Е.Н. Прикладные методы анализа статистических данных. - М.: Высшая школа экономики, 2012. - 310 с.
9. Пантелеев А.В., Летова Т.А. Методы оптимизации. Практический курс. - М.: Логос, 2011. - 331 с.
10. Рудаков О.Б., Преображенский М.А., Калач А.В., Спичкин Ю.В. Информационно-аналитическая система в оценке технико-эксплуатационных свойств жидких сред // Пожаровзрывобезопасность. - 2013. - Т. 22, № 4. - С. 22-27.
11. Фихенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 810 с.
12. Крестов Г.А. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. - Л.: Химия, 1988. - 688 с.
13. Преображенский М.А., Рудаков О.Б. Инвариантное регрессионное описание физико-химических свойств многокомпонентных гомогенных систем // В сб.: Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития. II Междунар. научная интернет-конференция: материалы конференции: Т. 1. Сервис виртуальных конференций RaX Grid. - Казань, 2013. – С. 16-19.

Преображенский Михаил Артемьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru;

Черепяхин Александр Михайлович – м.н.с. департамента науки и инноваций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

УДК 541.11

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Озонирование воды приводит к заметному изменению количества и качества содержащихся в ней органических веществ. При озоноллизе фульвокислот установлено увеличение количества карбоксильных групп с большей величиной константы ионизации, уменьшение доли высокомолекулярной фракции, потеря массы в нейтральной среде 7-8 %, в щелочной 17-19 %.

Ключевые слова: природные воды, органические вещества, фульвокислоты, продукты озонирования

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

THE INFLUENCE OF OZONE ON ORGANIC IMPURITIES OF NATURAL WATERS

Ozonation of water leads to a noticeable change in the quantity and quality of organic substances containing in natural water. At the ozonolysis of fulvic acids were founded that number of carboxyl groups with most magnitude of the ionization constant is increased. Reducing the proportion of high molecular weight fraction, mass loss in the neutral medium of 7-8%, 17-19% alkaline was founded.

Keywords: natural waters, organic substances, fulvic acids, ozonization products

Введение. Озонирование воды относится к весьма сложным гетерофазным химическим процессам. Эффективность его применения зависит от многих технологических параметров, к которым относят кинетику химической реакции, массоперенос озона из газовой фазы в жидкость, длительность пребывания вещества в реакционной зоне, влияние реакции среды и т.д.

Первое промышленное использование озона описано в 1892 г., когда в Европе действовало несколько опытных установок для обработки питьевой воды. В начале XX века в Париже была введена в действие уже крупномасштабная станция водоподготовки. В настоящее время в Европе более 1000 аналогичных станций применяют озон в технологии кондиционирования воды [1]. Следует подчеркнуть, что его используют не только в питьевом водоснабжении, очистке сточных вод, но и при получении ультрачистой воды для микроэлектроники в производстве микрочипов [2].

Обеззараживание воды. Одно из основных требований к питьевой воде – отсутствие патогенных бактерий, вирусов и микроорганизмов. В связи с этим воду перед подачей потребителю обеззараживают. Повсеместное применение хлорирования связано с обогащением воды хлорпроизводными, число определяемых индивидуальных компонентов которых постоянно растет в связи с совершенствованием методов аналитического контроля.

При озонировании достигается обесцвечивание, дезодорация, улучшение вкуса, снижение мутности воды и т.д. [3]. В процессе дезинфекции воды действующим началом являются свободные радикалы, в частности OH^\bullet , которые разрушают оболочки мембран клеток бактерий и вирусов. При УФ-облучении добавляется еще один фактор – разрушение структуры ДНК [4].

Известно применение озона для уничтожения любой бактериальной флоры, которая является причиной биологического обрастания труб, емкостей для хранения воды, оборотных систем охлаждения, где используются градирни [5].

Обычно в целях обеззараживания доза озона поддерживается на уровне 0,5-2,0 мг/л в зависимости от степени предварительной очистки воды [6]. Однако было замечено, что предварительное озонирование малыми дозами озона сопровождается улучшением последующей очистки воды от гумусовых кислот [7].

Присутствие озона в определенных условиях стимулирует деятельность бактерий. Эта версия подтверждается тем, что вода, озонированная малыми дозами озона, оказалась более благополучной средой для роста и развития микрофлоры, чем исходная высокоцветная природная вода [8].

Долгое время считали, что применение озона для обработки воды не сопряжено с последствиями, характерными для процесса хлорирования воды: образованием токсичных продуктов, ухудшением органолептических свойств и т.д. В связи с этим известна практика удаления вредных для человека веществ, в том числе хлорпроизводных, озонированием. Действительно, первичные мутагенные вещества, образующиеся при хлорировании воды, разрушаются при озонировании малыми дозами озона (порядка 2 мг/л) [9]. При этом мутагенная активность хорошо коррелирует с оптической плотностью воды в УФ-области. Вместе с тем установлено, что на стадии озонирования образуются вторичные мутагенные вещества. В связи с этим сделан вывод о том, что озон не может считаться полноценным заменителем хлора. Ввиду высокой реакционной способности озон не только обеззараживает воду, но и взаимодействует с примесями, в результате чего образуются вещества, ухудшающие качество воды [10].

Бактерицидный эффект озонирования зависит от физико-химических характеристик воды, степени ее бактериальной обсемененности, дозы озона, времени контакта и др.

Эффективность обеззараживания снижается с повышением общей загрязненности воды, так как часть озона расходуется на окисление органических веществ [11]. Контроль за величиной дозы O_3 должен вестись постоянно: в [12,13] показано, что при дозе < 1 мг/л количество бактерий возрастает, при дозе > 2 мг/л – погибают все бактерии. При одном и том же коли-титре летом требуется больше озона в связи с увеличением мутности воды и наличия в ней сине-зеленых водорослей [2].

Обесцвечивание воды озоном. Озон применяется с целью обесцвечивания воды для достижения соответствия величины цветности требованиям стандарта на питьевую воду (20° хромово-кобальтовой шкалы). Эффективность обесцвечивания оценивается в отечественной литературе в градусах хромово-кобальтовой шкалы, в зарубежной – в градусах Ханзена. Этот брутто-показатель не отражает состава и количества окрашенных веществ гумусовой природы в воде, поэтому результаты выяснения зависимости цветности от условий озонирования достаточно условны и весьма различны.

Опыты показали, что для обесцвечивания воды нужна бо́льшая доза озона, чем для обеззараживания [12]. Ее величина зависит от количества взвешенных веществ. В [12] при обработке озерной воды установили, что в присутствии примесей органической природы (фитопланктон) влияние озона на цветность уменьшается. Минеральные соли, даже если возрастает концентрация ГДП (грубодисперсные примеси), не ослабляют действие озона на цветность воды.

В [14] констатировали, что обесцвечивание озоном маломутных вод протекает практически мгновенно. Глубина обесцвечивания зависит в большей мере от дозы, а не от продолжительности озонирования. Этот вывод, очевидно, верен в отношении пробы одной воды. При увеличении цветности затраты O_3 на обесцвечивание обычно возрастают. Так, в [13] выявили следующую зависимость дозы от цветности воды: для достижения требований стандарта на питьевую воду при исходной цветности воды $32, 65$ и 150° требуется доза

озона 1; 10 и 16 мг/л соответственно. Установлено, что продолжительность обработки высокоцветных вод не менее 10-15 мин. Опытная проверка [15] показала, что доза озона около 1 мг/л уменьшает цветность на 10°.

Как отмечается в ряде работ, снижение окисляемости при высоком эффекте обесцвечивания невелико: например, цветность снизилась с 28 до 18°, а окисляемость – с 8,0 до 6,9 мг O₂/л [16]. При одинаковой дозе (4 мг/л) озон сильнее действовал на примеси воды, чем хлор.

При раздельном озонировании гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) М.А. Шевченко пришла к выводу, что ГК окисляются легче, чем ФК: расход озона на снижение цветности раствора ГК на 1° - 1,36 мг O₃, ФК - 1,95 мг O₃ [17]. Отмечается, что цветность наполовину снижается за первые 5 мин, затем скорость деструкции ГК и ФК резко падает, так как продукты разложения гумусовых кислот очень устойчивы к действию окислителей. Подчеркивается при этом, что кинетика обесцвечивания вещества определяется фракционным составом водного гумуса.

Исследователи [18] обнаружили, что скорость реакции озона с растворенными веществами кислотно-основного характера зависит от степени диссоциации этих соединений. Это же заключение было сделано [17] в отношении гумусовых кислот: озонирование протекало полнее, если гумус был в ионной форме, то есть в виде солей, более диссоциированных, чем собственно ГК и ФК.

В [19] показано, что снижение цветности природных вод происходит за счет разрушения функциональных (хромофорных) групп гумусовых веществ, обуславливающих окраску воды.

По результатам исследований М.А. Шевченко сделано заключение, что водный гумус, как и почвенный, при озонировании разрушается в незначительной степени до CO₂, а основная масса вещества остается в воде в виде малоокрашенных креновых и надкреновых кислот, которые считаются частью ФК [20]. Механизм окисления гуминовых кислот таков. В первый момент происходит окисление гидроксидных групп и боковых цепей до карбоксильных соединений, CO₂ и летучих кислот. Обесцвечивание ГК М.А. Шевченко объясняет окислением фенольного гидроксила до хинонов. Затем происходит разрыв молекул по месту мостиков, соединяющих ароматические ядра, с образованием соединений типа ФК.

Особенно ценны исследования, в которых подошли строго количественно к выбору дозы озона, которая выражена не в мг O₃/л, а в мг O₃/мг вещества или мг ООУ (общего органического углерода) в воде. В [21] связаны цветность, доза озона и содержание ГК: снижение цветности на 10 % достигнуто дозой 1 мг O₃/мг гуминовой кислоты. Так как углерода в ГК ~ 50 %, можно принять, что для снижения цветности воды на 10 % необходимая доза озона равна 2 мг O₃/мг ГК.

Особый интерес представляет озонирование фенолов, так как они входят в структуру ГК и ФК: производные нитрофенола разлагаются при дозе 1,0 - 1,6 мг O₃/мг препарата [22]. Для деструкции более сложного соединения – бетаина, в котором имеется 2 бензольных кольца, соединенных цепочкой –СО-NH-, расход озона еще больше – 5 мг/мг [23].

Отмечено повышение скорости деструкции хлорпроизводных уксусной кислоты при повышении рН до 12 [24]. Возможны ситуации, когда имеются два оптимальных интервала рН. Так, при озонировании ПАВ в сточных водах гальванических цехов максимум разложения последних прослеживается при рН 4-6 и около 12 [25].

Одно и то же вещество может обнаруживать разную способность к деструкции в зависимости от наличия катализатора. При обработке биологически очищенных сточных вод озоном в присутствии катализатора удалось сократить полупериод протекания реакции в 2-2,5 раза [26].

Окисление органических веществ природных вод озоном. Изучение взаимодействия органических веществ с озоном ученые начали еще в конце прошлого века. С тех пор сферы применения озона расширяются с привлечением многообразных приемов инициирования его действия на разные группы минеральных и органических веществ.

Химизм реакции озона с органическими соединениями, особенно в водной среде, изучен недостаточно. В нашу задачу разработка этой проблемы не входила. При обсуждении экспериментального материала использована работа [27], где обобщены результаты, составляющие, по мнению авторов, основу представлений о физико-химии озонирования в водных средах.

При сочетании сорбционной очистки воды с предварительным озонированием необходима информация о превращениях, которые претерпевают органические вещества природных вод при взаимодействии с таким сильным окислителем, как озон. Характер образовавшихся соединений определяет механизм их сорбции твердой поверхностью, поэтому для понимания физико-химических предпосылок сродства адсорбтива к адсорбенту использован экспериментальный материал, дающий возможность предположить причину улучшения сорбционных свойств поглотителей в отношении продуктов озонлиза ФК.

Гумусовые кислоты - вещества сложного состава, в которых имеются конденсированные ядра и периферические цепочки, состоящие из аминокислот. Ароматическая часть более сильно выражена в ГК, менее сильно – в ФК. Бензольные кольца соединены между собой мостиками (-O-, -N-, -NH-, -CH₂), которые придают сетке рыхлое строение. В молекулах ГК и ФК есть фенольные, метоксильные, спиртовые, карбоксильные и другие функциональные группы [28]. Имеются многочисленные работы, в которых окислению озоном подвергали индивидуальные вещества или классы органических веществ, что позволило сформулировать некоторые выводы о реакции их с озоном в зависимости от строения вещества и условий озонирования.

Установлено, что разложение озона в воде ускоряется в присутствии активного угля, силикагеля, металлов переменной заряда и других веществ [27]. Взаимодействие с озоном приводит чаще всего к достижению высших степеней окисления элементов. Окислительное действие озона может протекать тремя путями, в том числе: непосредственное окисление с потерей атома кислорода; присоединение молекулы озона к окисляемому веществу; каталитическое воздействие, увеличивающее окислительную роль кислорода [29].

Исследования [30] установили, что при действии озона вначале преобразуются наиболее реакционно-способные группы: изолированные или сопряженные двойные связи, полиароматические ядра. Реакция связана с фрагментацией исходных соединений воды. Последние стадии сопровождаются дальнейшим расщеплением фрагментов и снижением содержания органических соединений в воде.

Продукты реакции озона с содержащимися в воде органическими веществами предположительно представляют собой альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и другие гидроксильированные алифатические и ароматические соединения [31]. При соотношении доз озона и концентраций органического углерода, применяемых в практике водоподготовки, большая часть органического вещества все же представляет собой макромолекулы, хотя и с меньшей молекулярной массой, чем исходные вещества.

Кислородсодержащие вещества окисляются очень трудно, в связи с чем для освобождения от них воды на 92-98 % при pH > 9 доза поддерживается равной 50-60 мг/л при времени озонирования 30-45 мин [32].

Идентификация окисленных макромолекулярных соединений является сложной проблемой, обусловленной, в частности, их нестабильностью.

Отмечено [33], что после озонирования вода приобретает нехарактерный запах. ГХ-МС анализ показал наличие н-гептаналя, н-деканаля, фенилацетальдегида, ванилина и др.

Установлено, что ФК могут являться предшественниками пахучих примесей в озонированной воде. При повторном озонировании ФК содержание некоторых веществ сначала возрастает, затем уменьшается.

При озонировании воды р. Вятка содержание фенолов возрастало. В [34] установлено образование фенолов, если в исходной воде были ароматические соединения.

Как установлено в [35], при рН 5,2 процесс окисления озоном протекает медленно. При повышении рН среды степень окисления вещества озоном значительно увеличивается. Оптимальный вариант – рН 10 и время процесса – 45 мин. Расход озона – 1 мг/1 мг диглима.

Из анализа литературных данных следует, что при выборе параметров технологии, приводящих к высокому эффекту озонолиза, необходимо варьировать величину рН и парциальное давление озона в сторону их увеличения. Снижение температуры воды в зимний период реально достижимо без особых затрат средств, однако ее охлаждение в летний период – процесс очень дорогой.

В последнее десятилетие к вопросу деструкции органических веществ природных вод озоном исследователи проявляют особый интерес в связи с тем, что необходимо иметь информацию о продуктах озонолиза с целью оценки их возможной токсичности и перспектив удаления таких веществ разными методами, в том числе сорбционными и мембранными. В связи с этим в литературе появились работы, в которых проводилось окисление озоном гуминовых и фульвокислот, а также натуральных природных вод.

При озонировании питьевой воды обнаружены такие побочные продукты, как формальдегид и ацетальдегид [36], причем в [37] установлено, что выход формальдегида выше в щелочной среде. При содержании ООУ в поверхностной воде всего 0,5 мг/л и концентрации озона 19-26 мг/л образовалось 13 карбонильных соединений, которые были идентифицированы методом газовой хроматографии [37]. Как правило, образуются альдегиды с низкой молекулярной массой, причем увеличение дозы озона провоцирует нарастание концентрации альдегидов. Показано, что при одной и той же дозе O_3 повышение температуры воды от 5 до 20 °С приводит к аналогичному эффекту [38]. Ароматические нитросоединения (нитробензол) в природной воде, как и некоторые другие соединения, интенсивнее окисляются в нейтральной среде [39], но продукты озонолиза ароматических соединений легче поддаются дальнейшему окислению в слабощелочной среде.

Водный гумус, как заключили авторы [40], весьма устойчив к действию озона. Реакцию озонирования ГК изучали как на модельных, так и на натуральных ГК и ФК. При дозе 14 мг/л модельный раствор ГК обогатился продуктами разложения ароматических соединений. Установлено, что полизамещенные ароматические циклы наиболее чувствительны к окислению, как и полихиноновые анионные радикалы [37].

М.А. Шевченко [42] высказала предположение, что при озоновой атаке в первый момент озонирования происходит сгорание всех боковых цепей, метоксильных и аминных групп до CO_2 или карбоксильных и нитрогрупп. Обесцвечивание растворов ГК, которое наблюдается уже в первые минуты контакта газа и раствора, происходит, вероятно, вследствие отщепления фенольных гидроксиллов с образованием соответствующих хинонов.

Более глубокое озонирование ГК приводит к разрыву мостиков, соединяющих структурные фрагменты ГК. Гуминовые кислоты разрушаются до креновых и апокреновых кислот, то есть до веществ, которые традиционно считаются фракциями фульвокислот – менее окрашенные, трудно окисляющиеся кислоты. При этом образуются в небольших количествах уксусная, муравьиная, щавелевая кислоты и CO_2 . Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты и некоторые кетоны, циклические соединения обнаружены в продуктах озонолиза ГК и ФК авторами [43]. Причем признана целесообразность выяснения токсичности этих веществ. Присутствие не только ди-, но и три-, тетра-, пента- и гекса-

бензолкарбоновых кислот установлено при мягком окислении ГК перманганатом калия в щелочной среде [44].

В настоящее время спектр веществ, идентифицированных современными методами, в продуктах взаимодействия озона и почвенных ГК значительно пополнился. Найдены не только упомянутые выше бензолполикарбоновые кислоты и хиноны, но и фенолы, ароматические альдегиды, азотсодержащие гетероциклы, полиароматические углеводороды, терефталевая кислота, полисахариды, нормальные алканы, жирные кислоты и др. [45]. Удалось идентифицировать до 60-70 % веществ от массы ФК и 65-90 % - от массы ГК.

В практических работах по продуктам окисления гумусовых веществ судят о степени ароматичности препарата и степени конденсированности ядра: чем больше бензолкарбоновых кислот, тем больше ароматических ядер в молекуле ГК или ФК [46]. С ростом содержания углерода доля не окисляющихся ароматических ядер увеличивается. При этом отмечается корреляция концентрации углерода и оптической плотности ГК и ФК.

В продуктах озонлиза водных ФК обнаружены одновременно моно-, ди- и трикарбоновые и бензолтрикарбоновые кислоты при относительно небольшом содержании янтарной и малеиновой кислот [47].

Не часто встречаются работы, где обращено внимание не на продукты окисления и деструкции макропримесей, таких как ГК и ФК, а касающиеся изучения взаимодействия веществ, которые содержатся в поверхностных водах в микроколичествах. К таким веществам относятся бензальдегид, диэтилфталат, стирол, этилбензол, хлорбензол и др. [48]. При озонировании этих компонентов выяснили, что скорость взаимодействия с озоном максимальна у соединений, содержащих активные группы, отдельные электроны в орто- и пара-положениях. Если они находятся в мета- положении, то вещества обладают меньшей реакционной способностью (бензальдегид, диэтилфталат). Продукты озонлиза – ароматические и алифатические кислоты и оксикислоты, ароматические альдегиды и пр.

В большинстве работ констатируется, что при озонлизе примесей природных вод не происходит полной минерализации органических веществ – протекает деструкция и окисление, то есть трансформация исходного вещества с небольшой потерей углерода. В [47] показано, что при озонировании воды р. Днепр в течение 1 ч в CO_2 превратилась только $\frac{1}{4}$ часть углерода, а цветность при этом снизилась почти в 10 раз. При этом отмечено, что после 4 ч озонирования и полного обесцвечивания простейшие соединения, такие как щавелевая, уксусная, муравьиная кислоты, альдегиды, кетоны, спирты, формалин, сложные эфиры и аминоспирты отсутствовали. После озонирования воды р. Днепр в течение 1 ч остаются слабоокрашенные креновые и надкреновые кислоты [49]. Очевидно, в связи с тем, что они очень устойчивы к действию окислителей, содержание органического углерода снижается незначительно, чаще всего на 20-30 % [44].

Установили [50], что при озонировании разрушается около 20 % органического углерода. Такие же результаты получены в [51]. Деструктирующее действие озона остается высоким до повышения при увеличении дозы озона до $P=1$, и затем резко снижается. С ростом P количество продуктов деструкции возрастает практически линейно до $P=2$ (P - это доза озона, отнесенная к содержанию органического углерода в воде, мг/мг).

В [52] при озонировании воды реки Быстрицы (ХПК 10-145 мг O_2 /л) выдерживали очень большую дозу озона – от 125 до 1250 мг/л. При 20 °С ХПК (химическое поглощение кислорода) снижалось на 16-82 %, цветность – от 100 до 5-10 градусов хромово-кобальтовой шкалы. Авторами [53] обнаружено 208 органических соединений. По их мнению, озон позволяет удалить 50-100 % органических веществ.

Таким образом, только при длительном озонировании с большой дозой O_3 достигается значительное удаление органических веществ. При невысоком значении $P \leq 1$ мг O_3 /мг органических веществ снижение цветности происходит быстро - в течение первых 1-5 мин, при этом количество органических веществ почти не уменьшается.

Экспериментальная часть. Исследование влияния озона на структуру и свойства фульвокислот проводили на водных фульвокислотах, из раствора которых все минеральные вещества были удалены с применением ионного обмена.

Фульвокислоты выбраны в качестве объекта исследования потому, что среди органической составляющей примесей воды – это наиболее представительная часть, причем ФК присутствуют в любых источниках – как в воде открытых водоемов, так и в артезианской [54].

Выше показано, что наиболее эффективно процесс озонирования органических веществ протекает в щелочной среде. Обработку растворов ФК проводили при естественном значении рН природных вод (7,1), а также в слабощелочной среде (рН ~ 9,0) [55].

В качестве реакционного сосуда использована стеклянная колонка барботажного типа диаметром 70 мм при высоте слоя жидкости 300-310 см. Лабораторная озонаторная установка трубчатого типа производительностью 2 г О₃/ч обеспечивала при расходе озон-воздушной смеси 1 л/мин концентрацию озона 6,8-10,0 мг/л. Содержание озона до и после контакта с растворами ФК определяли йодометрически.

Изменение окраски растворов от темно-коричневой до светло-желтой происходит в указанных условиях примерно за два часа. Кинетические кривые поглощения озона растворами ФК в нейтральной и слабощелочной среде различаются между собой незначительно, особенно в течение первого часа (рис. 1).

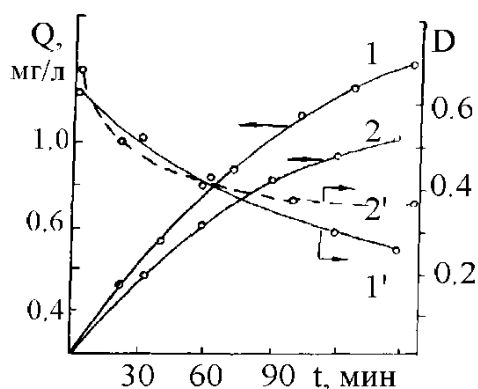


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона (Q) ФК и изменение оптической плотности раствора (D) при рН 7,1 (2, 2') и 7,1 (1, 1')

Уменьшение цветности растворов (измерялась оптическая плотность при длине волны 440 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2) заметнее при рН 9,0, то есть когда в растворе избыток ОН-ионов, что согласуется с литературными данными [35]. Напомним, что по современным представлениям цветность гумусовых кислот обусловлена, в основном, наличием сопряженных двойных углерод-углеродных связей, связывающих ароматические системы. При контакте окислителя с молекулой ФК атаке подвергаются именно двойные С=С связи, при этом происходит расщепление большой молекулы ФК на фрагменты, сопровождающееся уменьшением ее молекулярной массы.

О факте деструкции фульвокислот свидетельствуют электронные спектры поглощения растворов ФК до и после озонирования (рис. 2). Поглощение светового излучения фульвокислотами, которые являются полимерными соединениями, в области 200-350 нм постепенно уменьшается с увеличением продолжительности окисления, при этом форма спектральных кривых сохраняется неизменной.

При озонировании высокомолекулярные ФК частично разрушаются, в чем мы убедились, определив молекулярно-массовое распределение озонированных фульвокислот.

Для оценки молекулярно-массового распределения ФК и продуктов их окисления проведено гель-хроматографическое разделение исходного и озонированного препаратов.

Использован гель Молселект Г-50 зернением 40-120 мкм; диаметр колонки –10 мм; высота слоя сорбента 300 мм; объем пробы 0,1 мл; элюент - дистиллированная вода.

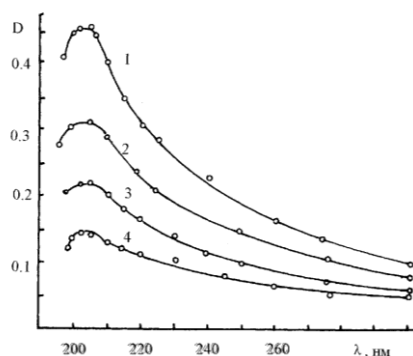


Рис. 2. Электронные спектры поглощения фульвокислот до (1) и после озонирования. Поглощено озона: 2 - 0,13; 3 - 0,23; 4 - 0,29 мг/мг ФК

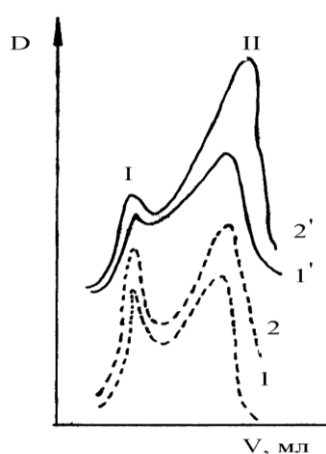


Рис. 3. Гель-хроматограммы фульвокислот до (1, 2) и после (1', 2') озонирования при рН 7,1 (1) и 9,0 (2)

Гель-хроматограммы нейтрального и слабощелочного растворов ФК имеют по две полосы (рис. 3): первая (I) характеризует фракцию высокомолекулярных соединений (ВМС), которая при распределении в системе гель-раствор из-за стерических затруднений осталась в межгелевой жидкости и была вытеснена элюентом в первую очередь; вторая (II) – показывает присутствие низкомолекулярных соединений (НМС), вымытых из геля. Наличие двух фракций ФК с близкими степенями дисперсности характерно и для почвенных ФК. С увеличением количества поглощенного озона наблюдается уменьшение доли ВМС (рис. 3). Основное их количество разрушено в течение первых 60 мин. Далее процесс протекал с меньшей скоростью.

Величина рН раствора оказывает заметное влияние на эффективность воздействия озона: при рН 7,1 на фрагменты распалось 20 %, а при рН 9,0 – 60 % ВМС (рис. 4).

Нами проведен приближенный расчет средней молекулярной массы фракций ФК по формуле, применяемой для оценки этого показателя для глобулярных белков:

$$\lg M = 5,3 - 0,66(V_1/V_0),$$

где V_0 – свободно стекающий объем жидкости, мл; V_1 – объем элюата, собранный до момента появления соответствующего максимума выхода вещества из колонки, мл.

Результаты расчета молекулярной массы фракций таковы:

	<i>ВМС</i>	<i>НМС</i>
рН=7, ФК исходные	8900	6400
рН=7, ФК озонированные	8900	5300
рН=9, ФК исходные	8900	5300
рН=9, ФК озонированные	8900	4000

Из этих данных (рис. 4) следует, что в исходных ФК молекулярная масса НМС зависит от рН раствора: она ниже в щелочной среде, чем в нейтральной, что не согласуется с некоторыми литературными данными. Кроме того видно, что озонированием снижена молекулярная масса НМС. Постоянная масса (8900) ВМС свидетельствует о том, что не вся эта фракция деструктурирует при действии озона.

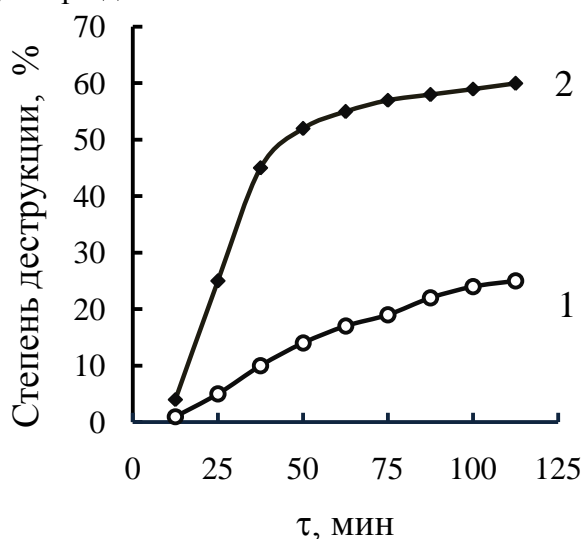


Рис. 4. Зависимость степени деструкции высокомолекулярной фракции фульвокислот озонированием при pH 7,1 (1) и 9,0 (2)

ИК спектры озонированных фульвокислот. Хроматографические фракции отбирали и высушивали в эксикаторе под вакуумом над концентрированной серной кислотой. Сухой остаток запрессовывали в таблетки с KBr и снимали ИК-спектры на спектрофотометре “Specord UV vis- 325” на восьмой щелевой программе с использованием микрометодик (рис. 5).

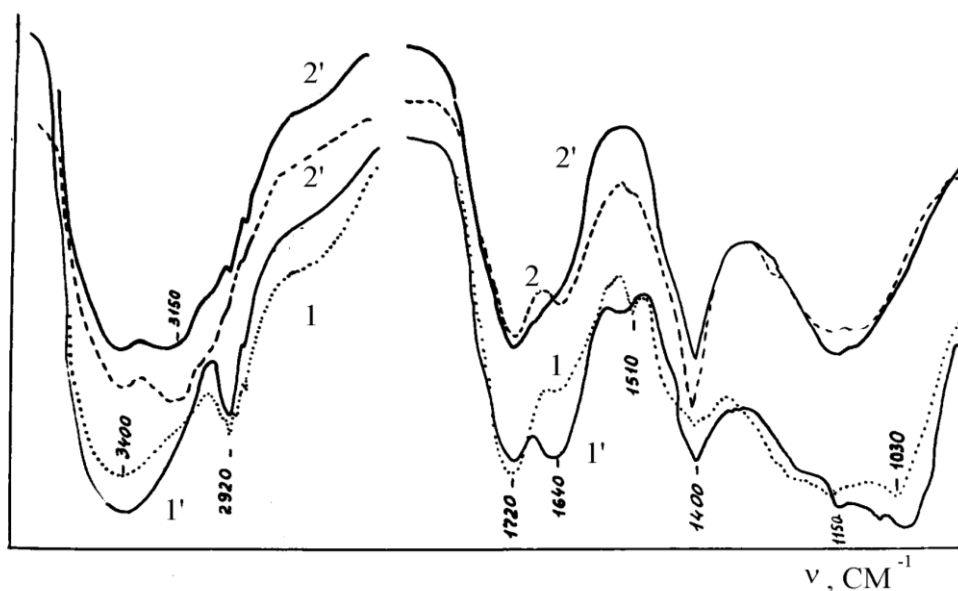


Рис. 5. ИК спектры высоко- (1) и низкомолекулярных (2) фракций водных фульвокислот до (1, 2) и после озонирования (1', 2') при pH 7,1

На ИК-спектрах ВМС (рис. 5) после озонирования почти исчезли полосы валентных колебаний С-Н в области 2950 см^{-1} и 2880 см^{-1} , что может быть следствием уменьшения содержания CH_3 -групп, тем более что в области деформационных колебаний наблюдается снижение интенсивности поглощения при 1460 см^{-1} . При этом должна стать менее интенсивной полоса деформационных колебаний групп $-\text{C}-\text{CH}_3$ (1385 см^{-1}), однако она перекрыта поглощением в области 1400 см^{-1} , поэтому не может быть идентифицирована.

Хорошо разрешенная в спектре исходных ФК полоса поглощения скелетных колебаний кольца при 1510 см^{-1} в спектре продуктов озонирования трансформировалась в небольшой пик, что может свидетельствовать о разрыве части ароматических ядер. Кроме того, появилась широкая интенсивная полоса в области 1640 см^{-1} , однако ее отнесение очень затруднено, так как она является суперпозицией симметричных валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$, а также деформационных колебаний NH , причем все они в спектре данного препарата могут иметь место: так, в результате разрыва бензольного кольца количество двойных связей в алифатических цепочках ФК должно возрасти; концентрация карбонилсодержащих групп, судя по полосам 1720 и 1400 см^{-1} , также увеличилась; подтверждением возможного присутствия групп NH может служить наличие полос поглощения в области $3200, 1640, 1540\text{ см}^{-1}$ [56].

В состав низкомолекулярной фракции ФК после озонирования входят не только продукты ее взаимодействия с озоном, но и фрагменты ВМС, которые образовались в результате деструкции последних. Поэтому ИК-спектр низкомолекулярной части ФК характеризует совокупность новых веществ, образовавшихся в результате окисления обеих фракций. ИК-спектры фракции 2 свидетельствуют об увеличении содержания в ней метильно-метиленовых групп (возросла интенсивность полос поглощения $2920, 2850, 1450$ и 1385 см^{-1}), а также $\text{C}=\text{O}$ - групп в карбоксилах (1720 см^{-1}).

Установлено, что присутствие в ядре кислородсодержащих заместителей подавляет устойчивость цикла, что приводит к расщеплению структуры до простых неароматических соединений [46]. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа: происходит расщепление бензольного кольца, которое доказывается исчезновением полосы поглощения в области 1510 см^{-1} .

Продукты окисления почвенных ФК идентифицированы Орловым Д.С. [46]. По ИК-спектрам обнаружен характерный набор полос групп COO и $\text{C}=\text{C}$ ароматических. Но не выявлены полосы, свойственные группам $=\text{C}-\text{H}$. Автор [46] считает, что это все ароматические и гетероциклические кислоты с высокой степенью замещения (от тетра- до гексакарбоновых кислот). Эти выводы получили подтверждение в его более поздних работах. Методами газовой хроматографии моно- и дикарбоновые кислоты не были обнаружены, в то время как среди БПК трикарбоновые кислоты составляли от 22 до 34 %; тетракарбоновые – 37-50 %; пента-карбоновые – 17-20 %, а гексакарбоновые – 7-12 %. Обнаружены в продуктах окисления ФК также феноксикислоты.

Полученные нами результаты согласуются с вышесказанными данными: увеличение количества COOH групп говорит об окислении концевых CH_3 -групп в молекуле ФК (исчезают полосы поглощения в области 2950 и 2880 см^{-1}).

Интересно замечание Орлова Д.С. о том [46], что бензолполикарбоновые кислоты (БПК) образуются лишь из соединений с бензольным кольцом, многократно замещенным углеродными атомами. Этот механизм окисления ФК в нашем случае вполне возможен, так как в препарате исходном отсутствует полоса валентных колебаний связи при 3030 см^{-1} , характерная для соединений с бензольным кольцом со степенью замещения более 4-х, но присутствуют полосы колебаний скелета (C-C) в области $1620, 1500, 1450\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в полученном нами препарате ФК имеется многозамещенное бензольное ядро. В связи с этим образование некоторого количества БПК в результате действия озона вполне возможно.

Отмечается, что присутствие в ядре кислородсодержащих заместителей подавляет устойчивость цикла, что приводит к расщеплению структуры до простых и неароматических соединений [46]. Это доказывают ИК спектры: о расщеплении бензольного кольца можно судить по исчезновению полосы 1510 см^{-1} .

Орлов идентифицировал продукты окисления ФК [46]. В ИК спектрах есть набор полос поглощения групп COOH и $\text{C}=\text{C}$ ароматических, но не выявлены полосы, свойственные колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$. По его мнению, это все ароматические и гетероциклические кислоты с высокой степенью замещения (от тетра – до гексакарбоновых кислот). Эти предположения подтверждены в более поздних работах автора [46]. Методами газовой хроматографии моно- и дикарбоновые кислоты вообще не были обнаружены, а среди БПК- трикарбоновые кислоты составляли от 22 до 34 %, тетракарбоновые – 37-50 %, пентакарбоновые – 17-20 %, а гексакарбоновые – 7-12 %. Обнаружены также феноксикислоты.

Наши результаты согласуются с вышеописанными данными: увеличение количества COOH -групп говорит об окислении концевых CH_3 -групп в молекуле ФК (исчезают полосы поглощения при 2950 и 2880 см^{-1}).

Таким образом, электронные и ИК-спектры озонированного препарата фульвокислот показали, что снижение цветности растворов, вероятно, связано с разрывом сопряженных связей с хромофорными свойствами, и сопровождается появлением дополнительного количества карбоксильных групп, возможно также раскрытием части бензольных колец, накоплением низкомолекулярных (более устойчивых к окислению) веществ. Налицо снижение доли ВМС, что говорит о разрыве молекул на меньшие фрагменты. Кроме того следует особо подчеркнуть, что это явление связано еще и с увеличением количества функциональных групп в продуктах озонлиза.

Исследование электронных и ИК спектров, а также гель-хроматографическое разделение продуктов озонирования ФК показало качественное изменение состава ФК, а также зависимость скорости деструкции ВМС от реакции среды.

Анализ продуктов озонирования фульвокислот методами ВЭЖХ и потенциометрического титрования. Для всесторонней оценки продуктов взаимодействия ФК и озона проведено фракционирование препарата с помощью ВЭЖХ. Изменение хроматограммы исходных ФК при озонировании показано на рис. 6.

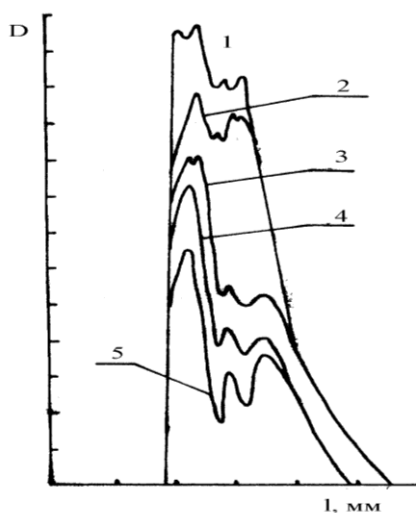


Рис. 6. Хроматограммы ФК до (1) и после озонирования. Поглощено O_3 : 2- 0,13; 3- 0,23; 4 - 0,29; 5- 0,35 мг/мг ФК

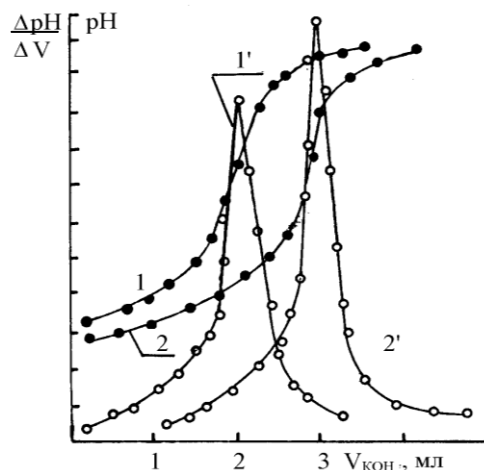


Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования ФК до (1,1') и после (2,2') O_3

Независимо от рН исходного раствора ФК на хроматограммах озонированных образцов высота всех пиков снижается тем в большей мере, чем больше поглощено озона раствором. Это свидетельствует о разрушении первоначальной структуры вещества. Однако новых пиков на хроматограмме нет, то есть по использованной нами методике и с этим носителем продуктов окисления ФК не удалось обнаружить. При рН 9,0 деструкция протекает интенсивно: в нейтральной среде процесс менее активен.

При длительном озонировании в щелочной среде (150 мин) на хроматограмме появляется отрицательная область, наличие которой некоторые авторы [57] относят за счет вторичных веществ, образовавшихся при окислении органических веществ озоном.

Таковыми вторичными продуктами могут быть карбоновые кислоты. Для определения концентрации карбоксильных групп в образцах ФК провели потенциметрическое титрование последних методом одной навески. На интегральной и дифференциальной кривых титрования имеется один перегиб или один пик, свидетельствующий о присутствии одного типа карбоксильных групп (рис. 7). По кривым титрования рассчитали кажущиеся константы ионизации, эквивалентную массу ФК исходных и озонированных.

Оказалось, что продукты озонлиза фульвокислот имеют на 50 % больше COOH-групп, чем исходные ФК. Кроме того, они более диссоциированы и подвижны (уменьшились величина рН и возросли рK_a и электропроводность). Уменьшение эквивалентной массы подтверждает деструкцию фульвокислот [55].

Заключение

Таким образом, исследование продуктов взаимодействия ФК и озона методами УФ и ИК спектроскопии, гель-хроматографии, ВЭЖХ, потенциметрического титрования, установленный элементный состав дают нам основание считать, что главные изменения химических свойств и структуры ФК происходят в течение первых 20 мин озонирования. Потеря массы невелика и составляет в нейтральной среде 7-8 %, в щелочной 17-19 %. Деструкции подвергаются не только высоко-, но и низкомолекулярная фракция фульвокислот. Продукты озонлиза имеют меньшую степень ароматичности, чем исходные ФК, и меньшую молекулярную массу.

Список литературы

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - Киев: Вища школа, 1986. – 352 с.
2. Stopka K. Ultrapure water by ozonation // Eng. Din (Can.). – 1988. - Vol. 31, N 20. – P. 22-23.
3. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. - М.: Высшая шк., 1989. – 340 с.
4. Von Sonntag C. Disinfection by free radicals and UV-radiation // Water Supply. – 1986. – Vol. 4, N 3. – P.11-18.
5. Edwards H. Bakkj. The economical advantage of ozonation the cooling tower water system // 6th Ozone World Congr. Proc. – Washington. – D.C. – 23-26 May. – 1983. – Vienna, Va. – 1983. – P. 151-155.
6. Majumder Kumar, Haque Saidul. Ozone-uptake to a disinfectant // Indian Eng. – 1971. – Vol.15, N 6. – P. 29-33.
7. Larose J., Grasmick A., Elmaleh S., Legéron S. Effect de l'ozonation et de la preozonation sur l'élimination des matières humiques // Wasser Berlin - 81: 5 Ozon-Weltkongr. – Berlin, 1981. - S. 686-698.

8. Климкина Н.В., Цыплакова Г.В., Трухина Г.М. Гигиеническая оценка обесцвечивания природных вод окислительно-сорбционным методом // Гигиена и санитария. – 1987. - № 1. – С. 16-19.
9. Van Hoif F. Formation and removal of mutagenic activity in drinking water by ozonisation // Aqua. – 1982. – N 5. – P. 475-478.
10. Meulu K. Ozonsysteme zur Trinkwasserbehandlung // Gas-Wasser-Abwasser. – 1987. – Vol. 67, N 5. – S. 295-298.
11. Sozan'ski M.M. Model examining of surface water disinfection by ozone // Environ. Proc. Eng. [PRL]. – 1979. - Vol. 5, N 2. – P. 163-173.
12. Сийрде Э.К., Раукас М.М., Тенакс Л.А. Исследование озонирования воды озера Юлемисте (Сообщение II) // Труды Таллиннского политехнического института. Серия А. - 1964. - № 212. – С. 17-26.
13. Вахлер Б.Л. Озонирование воды в производственных условиях // Озонирование воды и выбор рационального типа озонаторов. – Киев: Будівельник. – 1965. – С. 42-55.
14. Сийрде Э.К., Раукас М.М. Исследование озонирования воды озера Юлемисте// Труды Таллиннского политехнического института. Серия А. 1964. – Вып. 212. – С. 3-16.
15. Дмитриева Т.И. Опыт работы укрупненной установки по озонированию воды на Северном водопроводе Москвы // Озонирование воды и выбор рационального типа озонаторов. – 1965. – С. 42-55.
16. Драгинский В.А., Демин И.И. Очистка природных цветных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. - № 1. – С. 4-6.
17. Шевченко М.А. Кинетика озонирования органических примесей природных вод // Озонирование воды и выбор рационального типа озонаторов. – Киев: Будівельник. – 1965. – С. 37- 42.
18. Hoigne' J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water // Water Res. – Res. – 1983. - N 17. – P. 185-194.
19. Grasso D., Weber W.J. Ozone-induced particle destabilization // American Water Worcs Association Journal. –1988. – Vol. 80, N 8.
20. Шевченко М.А., Таран П.Н., Брашенков Г.Б. Устойчивость водного гумуса к деструктивному окислению // Укр. хим. журн. – 1962. – Т. 28, № 6. – С. 732-737.
21. Kaastup E., Brattebo H., Halmo T. Activated carbon adsorption of humic substances and the influence of preozonation on suck // Annu. Conf. Denver, Colo, June 22-26. – 1986. - Proc. – Denver (Colo). - P. 607-647.
22. Шевченко М.А., Таран П.Н., Вакуленко В.Ф. Применение окислителей для обезвреживания в воде нитропроизводных фенолов // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 6. – С. 7-10.
23. Рак Л.В., Таран П.Н., Шевченко М.А. Очистка воды от бетаина // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 4. – С. 354-355.
24. Склярлов В.Г., Таран П.Н., Кержнер Б.К. Влияние рН среды на разложение 2,4-дихлорфенолуксусной кислоты озоном в разбавленных водных растворах // Химия и технология воды. - 1987. – Т. 9, № 3. – С. 224-226.
25. Соколов Н.В., Горбачев Е.А. Доочистка сточных вод гальванических цехов от органических загрязнений озоном // Химия и технология воды. - 1987. – Т. 9, № 3. – С. 224-226.
26. Turk A., Conn D. Пат. 4029578 (США). Catalytic process for ozonation of water organic contaminants. - Опубл. 14.06.1977.
27. Разумовский С.Л., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1973. – 212 с.
28. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водоподготовки. – Киев: Наукова думка, 1979. – 177 с.

29. Gomella C. Очистка стоков озоном // Tribune du cebedeay. – 1967. – Т. 20, № 283. – Р. 397-413.

30. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Механизм деградации органических молекул в процессах очистки воды // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Минск, 24-29 мая. – 1993. – Т. 3. – Минск. – С. 100-101.

31. Апельцин Е.И., Алексеева Л.П., Черская Н.О. Проблемы озонирования при подготовке питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. - 1992. - №. 4. – С. 9 –11.

32. Reynolds G., Graham N. Aqueous ozonation of a quaternary ammonium surfactant // Water Res. – 1989. – Vol. 23, N 11. – P. 1367-1371.

33. Thorell B. Characterization and identification of odorous compounds in ozonated Waters // Water sci. And Technol. - 1992. – Vol. 25, N 2. – P. 139-146.

34. Разумовский А.Д. Озон в процессах восстановления качества воды // Журн. Всесоюз. химического общества им. Д.И. Менделеева. Химия окружающей среды. – 1990. – 35, № 1.

35. Сватиков В.П., Степанова Н.М., Азалова Н.И. Деструкция диметилового эфира диэтиленгликоля при очистке сточных вод озоном // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, № 4. – С. 359 –360.

36. Krasuer S.W., McGuire M.J. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water // J. Amer. Water Works Assoc.- 1989. - Vol. 81, N 8. - P. 41-53.

37. Yamada Harumi, Somiya Jsao. The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PEBDA method // Ozone: Sci. and Eng. – 1989. – Vol. 11, N 2. – P. 127-141.

38. Van Hoof F. Formation of oxidation by products in surface water preozonation and their behaviour in water treatment // Water Supply. – 1986. – Vol. 4, N 3. – P. 93-102.

39. Прейс С.В., Коэль М.Н. Озонирование трудноокисляющихся органических веществ в воде при различных значениях рН среды // Труды Таллиннского политехнического ин-та. – 1987. - № 642. – С. 84- 93.

40. Шевченко М.А., Таран П.Н., Брашенков Г.Б. Устойчивость водного гумуса к деструктивному окислению // Укр. хим. журн. – 1962. – Т. 28, № 6. – С. 732-737.

41. Elenga J.P., Jmbenotte M., Pommery J. Structure et evolution d'un modele d'acide humique sous l'effet de l'ozonation // Water Res. – 1986. – Vol. 20, N 11. – P. 1392.

42. Шевченко М.А. Органические вещества в воде и методы их удаления. - Киев: Наукова думка, 1966. - 135 с.

43. Laurent G., Tosine H., Onuska F. The ozonation of natural waters: product identification // Ozone Science and Eng. – 1980. – Vol. 2, N 1. – P. 55-64.

44. Кухаренко Т.А., Беликова В.И. Исследование структуры гуминовых кислот окислением KMnO_4 в щелочной среде // Почвоведение. – 1969. - № 2. – С. 65.

45. Харченко П.В., Оболончик В.В. Взаимодействие озона с этилендиамином в водных растворах // Химия и технология воды. - 1979. - № 1. - С. 32-34.

46. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биологии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 157 с.

47. Anderson L.J., Johnson J.D., Christman R.F. The reaction of ozone with isolated aquatic fulvic acid // Org. Geochem. – 1985. – Vol. 8, N 1. – P. 65-69.

48. Legube B., Sicjon S., Suqimitsh. Ozonation of several typical aromatic ? Compounds found in the micropollution of surface waters // M: Dore 6th Ozone World Congr. Proc. Washington. – D.C. 23-26 May, 1983. – Vienna. Va, 1983. – P. 90-93.

49. Шевченко М.А., Таран П.Н. Продукты озонирования гумуса в воде Днепра // Укр. хим. журн. - 1966. - Т. 32, № 10. – С. 1132-1134.

50. Немцев В.А., Хохлова А.Д. Окислительные методы водоподготовки и очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1987. - № 2. – С. 4-6.

51. Veentra S.N., Barber Y.B., Khan P.A. Ozonation: its effect on the apparent molecular Weight of naturally occurring organics and trihalomethane production // 6-th Ozone Wald Congr. Proc. Washington, Dc. 23-26 may 1983. – Vienna. Va, – 1983.

52. Polli I., Bankowska I. Ozonowanie wody rzeki Bystrzycy // Pr. Nauk. Plub. Chem. – 1989. – Vol. 4. – S. 66-73.

53. Цинберг М.Б., Шамсутдинова М.В., Драгинский В.Л. Исследование органических примесей в воде р. Урал и их окисление озоном // Башк.хим.журн. - 1994. - 1,3 4. - С. 42-44.

54. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии (дисс.... доктора хим. наук). - Воронеж, 2003. - 350 с.

55. Гребенюк В.Д., Стрижак Н.П., Славинская Г.В.. Окисление фульвокислот природных вод озоном // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 8. - С. 804-808.

56. Наканиси Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.-1965. – 216 с.

57. Журба М.Г., Мякишев В.А. Очистка поверхностных вод, подвергшихся антропогенному воздействию // Водоснабжение и санитарная техника. - 1992. - № 8. – С. 2-6.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@mail.ru.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru.

УДК 574.5

Л.В. Молоканова, Л.Н. Хицова, Ю.В. Дорошева

**МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСНЫХ ВОД, НАХОДЯЩИХСЯ
В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ, ДОБЫВАЮЩИХ И
ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ И ПЕСОК
(НА ПРИМЕРЕ МАЛОЙ РЕКИ ДЕВИЦЫ БАССЕЙНА ВЕРХНЕГО ДОНА)**

В работе рассмотрена система мониторинга качества вод поверхностных водотоков, находящихся в зоне техногенного влияния карьеров. Предложена система мониторинга, основанная на гидрохимическом анализе и биоиндикации

Ключевые слова: мониторинг, качество воды, перифитон, информационные индексы

L.V. Molokanova, L.N. Hitsova, J.V. Dorosheva

**QUALITY MONITORING SURFACE WATERS IN THE ZONE
OF THE EFFECT OF MINERAL MINING AND PROCESSING COMPANIES
REFRACTORY CLAY AND SAND
(ON THE EXAMPLE OF A SMALL RIVER DEVITSA UPPER BASIN
OF THE DON)**

The paper considers the system of water quality monitoring of surface waters in the zone of technogenic impact of the quarries. The proposed monitoring system, based on hydrochemical analysis and bioindication

Keywords: monitoring, water quality, periphyton, informational indices

Введение. Проблема загрязнения природных вод в настоящее время приобрела глобальный характер. Под воздействием вредных веществ, поступающих в водоемы, качество воды в них ухудшается. Несмотря на снижение в последние два десятилетия объемов промышленного и сельскохозяйственного производства, экологическое состояние поверхностных водоемов не претерпело значительных изменений в сторону улучшения.

Семилукский район расположен на северо-западе Воронежской области, на восточных отрогах Среднерусской возвышенности и характеризуется пересеченным рельефом. Специфика промышленности Семилукского района заключается в подавляющем преобладании (более 65 %) продукции предприятий, добывающих и перерабатывающих огнеупорные глины и песок.

Латненское месторождение огнеупорных глин расположено на междуречье рек Дон и Девица в 15 км юго-западнее г. Воронежа, и занимает площадь около 30 км². В настоящее время на рассматриваемой территории проводятся работы по организации и ведению мониторинга геологической среды [1].

Мониторинг месторождений твердых полезных ископаемых проводится на площади как собственно месторождения полезного ископаемого и техногенных объектов горного производства, так и в зоне возможного влияния недропользования на состояние недр и другие компоненты окружающей природной среды, изменения которых могут быть связаны с изменением геологической среды под влиянием вскрытия и разработки месторождения полезного ископаемого. Защищаемыми объектами, которые потенциально могут быть подвержены техногенному влиянию карьеров: подземные воды восточной части с. Стрелица,

западной части пос. Опытное Поле, с. Орловка, с. Петино, используемые для водоснабжения местным населением с помощью буровых колодцев и скважин централизованного водоснабжения; поверхностные воды рек Девица и Дон. Дополнительно – почвенный покров и грунты, слагающие уступы карьера и горных отвалов. С экологической точки зрения, основным направлением контроля является химический состав водных объектов и почвенного покрова [1].

Район исследований. Река Девица протекает на северо-западе Воронежской области (территория Среднерусской возвышенности). Река является правобережным притоком Дона и впадает в Дон на 1423-м км от устья у г. Семилуки. Водоток от истока до устья на протяжении 80 км течет по землям Нижнедевицкого, Хохольского и Семилукского районов. Исток реке дают многочисленные ключи у с. Кучугуры Нижнедевицкого района на высоте 250 м. Площадь водосбора реки составляет 1520 км², и по размерам бассейновой площади она относится к малым рекам. Суммарная протяженность водотоков в бассейне Девицы – 220 км. Густота речной сети 0,17 км/км². Водосбор Девицы распахан на 70 % и залесен на 5 % [2]. Заболоченность его небольшая – 0,13 % от площади водосбора. Протекает по овражистой местности.

В районе села Девица река врезана в пойму на 3-4 м, поэтому берега в основном обрывистые. Пойма реки высокая, плоская, сплошь распаханная, ширина ее – около 800 м. Пойма Девицы занята лугами, отчасти – древесно-кустарниковой растительностью, местами используется под огороды. Выше города Семилуки пойма становится луговой, на ней появляются небольшие массивы ольшаников, болот и озер-старич. В нижнем течении реки на протяжении последних 100 лет производилась добыча огнеупорной глины, и это полностью изменило её долинный ландшафт.

Район наших исследований находится в приустьевом участке реки выше автодорожного моста, у с. Девица Семилукского района. Берега реки обрывистые (до 1 м), задернованы, по берегу произрастают кустарники: ива, ольха. Глубины в медали составляли 0,7-0,9 м; температура воды в летний период – 22-23 °С. Скорость течения 1 м/с. Основной тип грунта в реке – глина, местами с примесью мела. Прозрачность воды – до дна, во второй половине лета на дне были развиты нитчатые водоросли при очень слабой представленности водных макрофитов.

Материалы и методы исследования. Анализ показателей качества проводили по аттестованным методикам: рН – потенциометрическим методом; общую минерализацию (сухой остаток) – весовым методом; биохимическое потребление кислорода (БПК₅), жесткость, содержание СГ – титриметрически; химическое потребление кислорода (ХПК), PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, содержание железа (Fe_{общ}) – фотометрически; Ca²⁺, Mg²⁺ – спектрометрически (атомно-абсорбционный спектрофотометр «КВАНТ-2»).

Изучение перифитона р. Девицы проводилось с применением метода искусственных субстратов, прикрепленных к модифицированному аналогу ловушки Т.А. Шарповой [3]. Материал для исследований собирали и обрабатывали по стандартным гидробиологическим методикам [4]. При анализе информационной структуры сообщества применялись следующие индексы: индекс Шеннона, индекс Маргалефа, индекс Балашкиной, индекс Гуднайта и Уитлея, индекс сапробности.

Результаты работы их обсуждение. Сравнивая показатели, полученные в течение летних периодов, можно говорить о том, что состояние р. Девицы по химическому составу на протяжении двух лет остается сравнительно стабильным. Показатели качества проб воды в р. Девице (природные воды) по результатам гидрохимических наблюдений приведено в табл. 1.

Водородный показатель (рН) воды – один из важнейших показателей. Содержание ионов водорода в воде р. Девице изменялось незначительно. Вода в р. Девице является

слабощелочной (рН = 7,3), что характерно для областей с мощными залежами известняков или мела [5].

По показателю жесткости воду р. Девицы можно отнести к умеренно жесткой. По степени минерализации, согласно классификации О.А. Алекина [6], вода р. Девицы весной (в период половодья) относится к мало минерализованной. В течение летнего периода вода достигает средней минерализации, а в начале осени она обладает повышенной минерализацией. Содержание в воде ионов кальция и магния возрастает в течение лета и достигает максимального значения в августе.

Таблица 1

Показатели качества проб воды (природной, поверхностной) р. Девицы

Определяемый компонент	ПДК рыб. хоз.	Месяц		
		июнь	июль	август
t, °С	-	+19,5	+23,0	+18,0
рН, ед. рН	6,5-8,5	8,05	7,89	8,36
Жесткость, °Ж	7	3,82	5,61	6,24
БПК ₅ , мг/дм ³	2,0	3,35	3,55	3,75
ХПК, мг/дм ³	15,0	14,10	14,95	16,20
Взвешенные вещества, мг/дм ³	10,0	35,6	36,1	36,9
Ион аммония, мг/дм ³	0,5	0,268	0,375	0,501
Нитрат ион, мг/дм ³	9,1	5,60	5,96	8,71
Фосфат ион, мг/дм ³	0,15	0,185	0,220	0,251
Сульфаты, мг/дм ³	100	91,31	93,75	109,19
Хлориды, мг/дм ³	300	49,58	59,13	62,41
Железо _{общ.} , мг/дм ³	0,1	0,099	0,099	0,100

*Примечание: жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.

Определение БПК₅ в поверхностных водах применяются с целью оценки содержания биохимически окисляемых органических веществ, условий обитания гидробионтов и в качестве интегрального показателя загрязненности воды. По показателю БПК₅ воды р. Девицы характеризуются как загрязненные (уровень БПК₅ находится в пределах 3,0-3,9).

В р. Девице зарегистрировано превышение ПДК по взвешенным веществам и фосфат-ионам в течение всего периода исследования; по ХПК, сульфатам, аммоний-ионам превышения ПДК наблюдались в конце августа.

Поскольку сообщества живых организмов замыкают на себя все процессы, протекающие в экосистеме, ключевым компонентом мониторинга окружающей среды является мониторинг состояния биосферы или биологический мониторинг [7].

Для реализации биотического подхода необходим набор методов получения оценок состояния сообществ, с помощью которых можно было бы отличить экологически благополучную экосистему от экосистемы, в которой произошли существенные изменения, вызванные внешними (в первую очередь – антропогенными) воздействиями [8]. Существуют различные информационные показатели, характеризующие качество поверхностных вод.

Элементарным объектом исследования гидробиологии является организм-гидробионт. Перифитон представляет группировку гидробионтов, одним из основных элементов биотопа для которой является субстрат [9]. В водоемах, испытывающих антропогенную нагрузку, довольно много организмов перифитона. Достаточно ярко выраженные ответные реакции сообществ перифитона на антропогенное загрязнение

позволяют говорить о возможности использования данной группы гидробионтов в качестве индикаторных организмов.

Была проанализирована сезонная и многолетняя динамика информационных индексов макрозооперифитона р. Девицы. Информационные показатели сообществ макрозооперифитона свидетельствуют о благополучном уровне их структуры.

Индекс Маргалефа характеризует высокое видовое разнообразие сообществ в течение всего лета с небольшой пессимизацией в июле. Индекс Вудивисса свидетельствует об ухудшении качества воды в августе, когда тип водоема становится α -мезосапробным.

Анализ значений олигохетного индекса Гуднайта и Уитлея показывает благополучное состояние водоема в июне – класс качества воды I (очень чистые), соответствуют ксеносапробной зоне. В августе значение олигохетного индекса свидетельствуют об ухудшении экологического состояния воды, соответствующей IV классу чистоты (загрязненная), α -мезосапробной зоне. В течение двухлетнего периода исследований происходило увеличение численности олигохет в конце лета, что свидетельствует об ухудшении экологического состояния водоема и находит отражение в значении индекса Гуднайта и Уитлея.

Индекс Вудивисса отражает присутствие индикаторов чистой воды – веснянок, поденок и ручейников. Личинки веснянок в течение в р. Девице обнаружены не были. В качестве индикаторных групп рассматривались поденки и ручейники – типичные представители фауны р. Девицы, число которых снижается в течение летнего периода.

Типичные представители Ephemeroptera в р. Девице – поденки р. *Baetis* и *Caenis*. Представители р. *Baetis* встречаются в июне, когда вода в исследуемой реке оценивается как чистая, поэтому виды данного рода являются индикаторами чистоты воды. При ухудшении качества воды в июле и августе определялись только представители р. *Caenis* – вид *Caenis (Caenis) macrura*, т.е. поденки данного вида являются индикаторами загрязнения вод, что совпадает с литературными данными [3].

Индекс Балушкиной, отражающий соотношение личинок хирономид п/с Chironominae и п/с Orthocladinae, в течение летнего периода характеризует воды р. Девицы как чистые. В июне-июле доминировал вид ортокладиин *Cricotopus bicinctus*, в августе в пробах он не обнаруживался, т.е. данный вид хирономид является индикатором чистоты воды [3].

Проведенные исследования сообществ перифитона искусственных субстратов подтверждают возможность использования данной конкретной группировки гидробионтов для оценки качества воды р. Девицы, которая является холодноводной рекой для данного географического района и характеризуется высокой скоростью течения.

Сформировавшиеся сообщества гидробионтов на уровне макрозооперифитона характеризуют воды р. Девицы на исследуемом участке как β -мезосапробные, класс чистоты воды III (умеренно-загрязненные), с некоторой пессимизацией в конце лета.

Заключение

Проведенные исследования по оценке экологического состояния р. Девицы на основании гидробиологических и гидрохимических показателей показали, что, несмотря на интенсивное антропогенное воздействие, качество воды в районе исследований удовлетворительное (III класс чистоты воды); процессов эвтрофикации не происходит, т.к. высокая скорость течения препятствует заилению дна, способствует насыщению воды кислородом и самоочищению водоема.

Исходя из приведенных параметров, считаем, что для оптимизации контроля состояния природной среды, вод, находящихся в зоне техногенного влияния карьеров, наиболее достоверные сведения дает одновременное проведение гидрохимических анализов и биоиндикации.

Список литературы

1. Зинюков Ю.М., Бартенев В.К., Горюшкин В.В. Мониторинг природно-техногенной системы «Латненское месторождение огнеупорных глин – природная среда» // Вестник ВГУ, Серия: Геология. – 2013. - № 2, Июль-декабрь. – С. 152–161.
2. Дмитриева В.А. Гидрологическая изученность Воронежской области. Каталог водотоков. – Воронеж, ИПР ВГУ, 2008. – 225 с.
3. Шарапова Т.А. Зооперифитон внутренних водоемов Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 2007. – 167 с.
4. Руководство по гидробиологическому мониторингу поверхностных экосистем / Под ред. В. А. Абакумова. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 318 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
6. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 344 с.
7. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Г.С.. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. – Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. – 463 с.
8. Булгаков Н.Г., Левич А.П., Максимов В.Н. Региональный экологический контроль на основе биотических и абиотических данных мониторинга // Экологический мониторинг. Часть 5. Учеб. пособие под ред. проф. Д. Б. Гелашвили. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 2003. – С. 93-259.
9. Протасов, А. А. Перифитон как экотопическая группировка гидробионтов // Журн. Сибир. федер. ун-та. Сер. «Биология». – 2010. – Т. 3, № 3. – С. 228–239.

Молоканова Лариса Витальевна – канд. биол. наук, доцент кафедры инженерной экологии Воронежского государственного университета инженерных технологий. E-mail: larisa280272@yandex.ru. Тел.: (473) 2496024.
Хицова Людмила Николаевна – д-р биол. наук, профессор кафедры зоологии и паразитологии Воронежского государственного университета. E-mail: khitsova.vgu@yandex.ru. Тел. (473) 2208884.
Дорошева Юлия Валерьевна – студентка факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий

УДК 541.11

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

СПОСОБЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ИОНИТОВ, ОБЕССОЛИВАЮЩИХ ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

Приведены данные о последствиях старения обессоливающих ионитов, под которым понимается изменение физико-химических свойств обессоливающих ионообменников, снижение полной обменной емкости, ухудшение кинетических свойств. Это приводит к более частым регенерациям фильтров и, как следствие, возрастанию объема агрессивных сточных вод, что увеличивает экологическое неблагополучие ионообмена. Приведены способы восстановления утраченных ионитами свойств.

Ключевые слова: иониты, обессоливание, старение, восстановление свойств

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

METHODS FOR RECOVERING THE EXCHANGE CAPACITY OF ION EXCHANGERS, NATURAL WATER DESALTING

The effects of aging, desalting ion exchangers, which refers to changes in the physical and chemical properties of ion exchange demineralization, decrease of the total capacity, the deterioration of the kinetic properties are presents. This leads to more frequent regeneration of filters and, consequently, to increase the volume of aggressive waste water, which increases the ecological trouble of ion exchange. The methods of recovering properties, which was lost, are described.

Keywords: ion exchangers, desalting, aging and its causes, recovery of properties

Введение. Самый крупномасштабный потребитель высокоомной обессоленной воды в мире - атомная и теплоэнергетика. От чистоты рабочего тела - воды и водяного пара - в значительной мере зависят эксплуатационная надежность и экономичность работы оборудования атомных и тепловых электростанций, а также теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) [1]. Поэтому многие годы большое количество ионитов (десятками тонн) используется в технологии обессоливания природных вод в этих отраслях, а также в микроэлектронике, что позволяет получать воду высокого качества, отвечающего требованиям каждой отрасли.

В конце 50-х годов прошлого века в Голландии технологи ионообменных обессоливающих установок впервые обнаружили, что сильноионизированные аниониты в процессе обработки воды теряют основность (становятся менее основными) и приобретают амфотерные свойства [2, 3].

Эффективность процессов водоочистки, экологические и экономические показатели сорбционных установок в значительной степени зависят от эксплуатационных характеристик ионообменных материалов, прежде всего от их кинетических характеристик и обменной емкости.

Отмечено, что с увеличением длительности эксплуатации стандартных гелевых (непористых) анионитов она падает, при этом сокращается продолжительность рабочего периода фильтров, требуются более частые регенерации. Изменение физико-химических свойств ионитов и мембран в литературе называют **старением**.

Это приводит к дополнительному расходу кислоты и щелочи, увеличивается количество необходимой воды на отмывку ионитов от избытка реагентов и продуктов десорбции [2-4].

При этом значительно возрастает объем агрессивных сточных вод, что недопустимо с экологических позиций.

Следствие процесса старения ионитов - ухудшение качества деионата: уменьшение удельного сопротивления и рН. Осложнения, вызванные старением ионитов, снижают экономические и экологические характеристики ионообменных процессов как умягчения, так и обессоливания воды.

Возможные причины старения ионообменников. Авторы [5] пришли к выводу, что органические примеси природных вод, существующие в коллоидном состоянии, будучи поглощенными ионитами или мембранами, постепенно стареют, поэтому со временем все с большим трудом вытесняются из него регенерантами. В качестве факторов, вызывающих старение анионитов, называют много компонентов, в том числе планктон, синтетические детергенты, продукты распада катионитов; ионы железа, попадающие в анионитовый фильтр не только с Н-катионированной водой, но и с регенерирующим раствором щелочи; кремниевые кислоты; действие окислителей - свободного хлора и озона; разрушение ионогенных групп бактериями [6-9] и т.д. Имеются данные о потере емкости анионитов за счет необратимой сорбции органических веществ, вымываемых из катионообменных смол высокомолекулярных веществ: 4-фенолсульфоновой кислоты, 4-сульфобензойной кислоты, сульфированных олигомеров и полимеров на основе сульфированного полистирола [10, 11].

Однако большинство исследователей считает основной причиной старения, например, анионитовых смол - их отравление органическими веществами природных вод - гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) [3, 12-14]. Причину быстрой отравляемости именно высокоосновных анионитов авторы [15] видят в том, что сорбенты с функциональными группами четвертичного аммониевого основания $R-N^+(CH_3)_3$ более интенсивно поглощают гумусовые кислоты, чем аниониты с функциональными группами меньшей основности.

Справедливость этого наблюдения подтверждена в [16]: по данным потенциометрического титрования нашли, что до 65 % функциональных групп высокоосновных смол, бывших в эксплуатации, заблокированы гумусовыми соединениями. Естественно, закупорка пор приводит к снижению обменной емкости анионита и затрудняет диффузию сорбтива, то есть удаляемых ионов, к функциональным группам ионита. Возможно поэтому при значительном отравлении анионита в [17] констатировали снижение кинетических свойств анионита и более медленный процесс его отмывки от сульфатов. При исследовании отравляемости анионитов констатировали постоянство содержания азота в гелевых ионитах до и после испытаний. Из чего заключили, что падение обменной емкости происходит не путем деструкции активных групп анионитов.

Практика показала, что высокоосновные аниониты в установках обессоливания воды теряют часть обменной емкости в течение довольно короткого времени [18-20]. Основные изменения происходят в первый год эксплуатации анионита [21- 24].

Установлено, что расхождение между полной и рабочей обменной емкостью со временем возрастает [25]. В [26] показано, что потеря емкости на 30-50 % делает использование анионитов нецелесообразным.

Согласно данным [3, 26], в значительной мере снижение рабочей обменной емкости объясняется ухудшением кинетических свойств обменника. Этот процесс усугубляется уменьшением фактора набухаемости, который характеризует внутрисетчатую проницаемость анионитов гелевой структуры.

Первая в отечественной энергосистеме установка обессоливания воды производительностью 60 м³/ч была пущена в ноябре 1950 г [27]. Уже через пять месяцев после обессоливания 239000 м³ воды р. Кама, что составило ~ 5000 м³/м³ анионита Wofatit MD, его рабочая емкость снизилась с 300 до 125 г-экв/м³, а через два года работы материал совсем перестал обессоливать воду. По заключению экспертов анионит Wofatit MD

подвергся старению предположительно в результате его окисления кислородом, растворенным в воде.

При эксплуатации анионита Duolite A-101Д в фильтре второй ступени Прибалтийской ГРЭС оказалось, что за два года эксплуатации его рабочая обменная емкость упала с 750 до 350 г-экв/м³, содержание кремниевой кислоты в фильтрате возросло с 0,05 до 1,45 мг/л, и на 200 % возрос расход щелочи на регенерацию и воды на отмывку. Отравление высокоосновного полистирольного анионита гумусовыми кислотами отразилось на качестве деионата: повысилось кремнесодержание в питательной воде парогенератора [28, 29].

Заметную сорбцию ФК, но незначительное поглощение ГК на анионите АВ-17-8 отмечали в [30]. Необратимую сорбцию примесей гумусовой природы констатировали в [31], исходя из того, что из сильноосновных анионитов микропористой структуры IRA-904, IRA-900, IRA-1020 удалось извлечь только 10 % органических веществ, поглощенных из имитата речной воды.

Отравление органическими веществами высокоосновных анионитов вынудило эксплуатантов [32] заменять иониты один раз в два года после пропуска 160 л воды через 1 л загрузки при содержании в сырой воде 2-24 мг ООУ/л (общий органический углерод). Отрицательное влияние органических примесей воды на свойства смол высокой основности доказывается тем фактом, что защита анионита поглотителем на фенольной основе сохранила полную обменную емкость смолы в ФСД: в фильтре без такой защиты она упала с 4,4 до 4,0 ммоль/г.

Оказалось, что не только высокоосновные, но и низкоосновные аниониты подвержены отравлению гумусом. Так, отмечено снижение на 45 % обменной емкости анионита АН-22. Это отразилось на кинетике сорбции. Возникновение проблем с кинетическими свойствами анионитов отмечено и в [33].

Данные наблюдений за промышленно использованными анионитами подтверждаются лабораторными испытаниями. Так, в [34] тестированы на отравляемость гумусовыми кислотами смолы разного типа: аниониты стандартной гелевой структуры: АВ-17-8, АН-22, АН-31, Wofatit SBW и Amberlite IRA-402 (аналоги АВ-17), Wofatit J-17; иониты макросетчатые: Wofatit ES (тип АВ-17-2), изопористые (предположительно): АВ-22, АВ-17И, АВ-17ИК, АВ-17Д, Zerolit FFIP, Duolite A-101Д; макропористые: АВ-7-8, АВ-17-12П, Duolite A-171, Duolite A-140, Wofatit EA-60, Amberlite IRA-900 (аналоги АВ-17П, Wofatit AD-41, Duolite A-308 и Amberlite IRA-94S (аналоги АН-18П и АН-221).

Оказалось, что наиболее подвержены процессу отравления аниониты стандартной гелевой структуры: АН-31, АН-22, АВ-17-8, Wofatit SBW, Wofatit J-17, Amberlite IRA-402. Падение рабочей обменной емкости этих сорбентов после пяти циклов сорбции-десорбции гумусовых кислот составило 28, 15, 24, 21, 13 и 20 % соответственно при одновременном увеличении количества воды на отмывку [34].

Аниониты АВ-22 и Duolite A-101Д не являются вполне изопористыми и также подвержены отравлению под действием гумусовых веществ природных вод, как и стандартные гелевые иониты. Устойчивыми к отравлению оказались иониты макропористой структуры типа АВ-17П, Wofatit AD-41, Amberlite IRA-94S, Wofatit ES. Развитая поверхность исследованных макропористых анионитов обуславливает хорошие сорбционные свойства и позволяет рекомендовать эти аниониты для поглощения гумусовых кислот в фильтрах предварительной очистки воды.

Для структуры макропористого анионита Amberlite IRA характерно наличие мелких пор, что затрудняет элюирование сорбированных гумусовых веществ и повышает отравляемость (старение) этого сорбента.

Аниониты АВ-17И, АВ-17ИК, АВ-17Д на основе сополимера стирола и дивинилбензола имеют изопористую структуру, которая обеспечивает высокую степень

десорбции гумусовых веществ и сохранение массовой и объемной емкости после большого количества циклов сорбции-регенерации. Эти аниониты не уступают по своим свойствам аниониту изопористой структуры Zerolit FFIP, и устойчивы к воздействию гумусовых веществ при использовании в процессе деминерализации природных вод.

Хотя многие считают ГК (гуминовые) и ФК (фульвокислоты) основными ответственными за отравление анионитов ионообменных установок, тем не менее, это мнение разделяют далеко не все авторы. Кроме того, встречается информация об ухудшении свойств высокоосновных смол и в отсутствие органических веществ, например, при обессоливании конденсата или очень чистых артезианских вод, практически свободных от соединений гумусового характера [35].

Известно об ухудшении качества анионита при обработке конденсата турбин, которое было вызвано наличием не ГК и ФК, а продуктов коррозии [35]. Для восстановления начальных свойств анионит Lewatit MN выдержали в растворе соляной кислоты, однако емкость восстановить удалось лишь на 80 %. То есть 20 % емкости в отсутствие гумуса и кремниевых кислот утеряны в силу каких-то других причин. Падение емкости ионитов, независимое от загрязненности воды органическими веществами, может быть предположительно объяснено действием окислителей (кислород, активный хлор), разрушением активных групп ионообменников бактериями в связи с присутствием элементов-органогенов (С, N, S), и другими причинами.

Подробное исследование [36] взаимодействия большого числа анионитовых смол с гуминовыми кислотами не показало какой-либо четкой зависимости между количеством необратимо сорбированных гуминовокислот и изменением емкости анионитов по соляной кислоте и хлористому натрию.

Нами [37] исследован анионит АВ-17-8, эксплуатировавшийся 1 год в фильтре смешанного действия. Обессоливанию подвергалась вода, содержащая ~ 15 мг/л кремниевой кислоты и незначительное количество органических веществ (перманганатная окисляемость 0,3 мг O₂/л). Тем не менее, установлено снижение полной обменной емкости анионита на 30 %. Возможная причина - образование ионогенными группами смолы ассоциатов различных типов с кремниевой кислотой [38, 39], ведь ГК и ФК были в очень незначительных количествах.

В [25, 30, 31] обнаружили преждевременный механический износ ионитов в фильтрах, работающих главным образом с высокими скоростями фильтрации. Анализ 15-летних наблюдений показал [18], что физические нагрузки приводят к разрушению 2 % гранул ионита, осмотические - 20 %, а их совместное влияние – 40 %. Оказалось, если гелевые иониты за 25 тестовых циклов разрушаются на 12-13 %, то макропористые - на те же 12-13 %, но уже за 50 циклов. Таким образом, можно отметить, что в этих двух случаях трудно заподозрить гумусовые кислоты в качестве основной причины ухудшения технологических свойств ионитов.

При эксплуатации сильноосновных сорбентов типа АВ-17 для обескремнивания частично обессоленной воды или конденсата с течением времени наблюдается уменьшение рабочего периода анионитового фильтра или фильтра смешанного действия (ФСД) при заданном и даже повышенном расходе щелочи на регенерацию и воды на отмывку смолы. При этом одновременно снижается эффективность обескремнивания воды [40-43].

Проблемы с кинетическими свойствами работавших анионитов отмечены в работе [44]. Установлено, что расхождение между полной и рабочей обменной емкостью со временем возрастает [45]. В работе [46] показано, что потеря 30-50 % обменной емкости делает использование анионитов нецелесообразным.

Стадии отравления ионита авторы работы [47] дифференцировали следующим образом:

1-я стадия. Влияние необратимо поглощенных ионитом органических веществ на его рабочие характеристики при конкретных условиях работы ионитных фильтров еще незаметно и их присутствие можно определить только путем лабораторных исследований кинетики ионного обмена и сопоставления полученных результатов с данными для неотравленных ионитов.

2-я стадия. Поглощенные органические вещества оказывают заметное влияние на процесс десорбции ионов при регенерации ионита. Однако при обеспечении необходимой глубины регенерации не влияют на процесс ионного обмена при обессоливании воды.

3-я стадия. Органические вещества оказывают заметное влияние на процесс ионного обмена как при регенерации ионита, так и при обессоливании воды. На этой стадии увеличение степени регенерации ионита при неизменных условиях фильтрования воды не окажет заметного влияния на величину РОЕ.

4-я стадия. Блокированные макромолекулами органических веществ ионогенные группы совершенно не участвуют в реакциях ионного обмена даже в статических условиях.

Считается, что ухудшение работы ионообменных смол происходит по причине снижения скорости диффузии в ионите и проявляется при внутридиффузионной кинетике. Причем отравление анионита сказывается не только на сорбции, но и на процессе десорбции [47-54].

На наш взгляд, можно полагать, что противоречия в выводах о причинах старения и эффективности попыток восстановления емкости анионитов обусловлена несопоставимыми экспериментальными или эксплуатационными условиями: исходная вода содержала разное количество примесей в произвольных комбинациях, регенерацию смол проводили разными реагентами и т.д. В конечном итоге падение емкости работающих анионитов могло быть результатом действия суммы факторов, присущих каждой конкретной системе, причем не исключена превалирующая роль одного из них.

В связи с этим мы предположили, что в отсутствие ГК, ФК, H_2SiO_3 , Fe(III) такой причиной может быть совместное влияние воды и присутствующего в ней кислорода. В литературе информации о результатах исследования взаимодействия анионита и воды в этом аспекте нами не обнаружено, хотя возможное негативное влияние O_2 предполагалось [40].

Способы восстановления свойств ионообменников. В связи с тем, что в системах водоподготовки для разных отраслей промышленности используется огромное количество ионообменных материалов, которые регенерируются растворами кислот и щелочей, всегда стояла задача сокращения расхода реагентов и отмывочной воды. Старение сорбентов в ионообменных установках приводит к значительным эксплуатационным затратам, в том числе большого расхода воды на собственные нужды установки. Кроме того, возникает необходимость утилизации отработанных ионитов, использование которых при значительном снижении обменной емкости становится нецелесообразным.

Поэтому, как только обнаружился факт ухудшения технологических показателей работы фильтров [2], начался поиск методов, которые позволили бы восстановить утерянную обменную емкость ионообменников. Применением разнообразных реагентов удастся улучшить качество ионитов в фильтрах.

Так как аниониты регенерируют чаще всего растворами щелочей, технологи делали попытки реанимировать загрузку фильтров увеличением объема раствора или уменьшением времени его пропускания через слой. Но эффективность таких приемов невелика, поэтому исследователи идут по пути комбинированных воздействий на иониты.

Весьма часто испытывается действие растворов поваренной соли. Авторы [55] проводили как лабораторные исследования, так и промышленные испытания метода восстановления свойств анионита путем поочередного пропускания раствора щелочи и

подогретого раствора NaCl, что позволило незначительно повысить обменную емкость фильтра.

Применением нагретого до 40 °С раствора щелочи удалось не допустить снижения начальных свойств низкоосновного анионита авторам в [56]. Однако они же пришли к заключению, что сильноосновные аниониты теряют свои свойства при стандартной регенерации щелочным раствором, но при обработке смешанным раствором NaOH и NaCl полностью восстанавливают свои утерянные свойства. Отмечают, что эффективность совместного воздействия этих веществ на аниониты средней основности зависит от соотношения в них доли сильно- и слабоосновных ионогенных групп.

Такой же рецепт использовали в [57], но анионит был загрязнен не только большим количеством гуминовых кислот, но и соединениями железа, которые изначально присутствовали в регенерационном растворе щелочи. Однако раствор для отмычки анионита был довольно концентрированным: содержал 100 кг NaCl и 80 кг 50 %-ного NaOH в 1 м³ и находился в фильтре в течение 12 ч. Для удаления железа из анионита его обрабатывали раствором 10 % HCl из расчета 300-350 кг раствора на 1 м³ анионита.

В работе [58] моделировали загрязнение анионитов органическими примесями природных вод до снижения емкости анионитов на 20 %. Затем исследовали их регенерацию растворами щелочи и сощелочным раствором. Оказалось, что регенерацией раствором NaOH из полистирольного ионита извлекается 16-19 % содержащихся примесных веществ, а из полиакрилатных – 18-29 %. Обработка сощелочным раствором приводит к удалению практически 100 % ранее поглощенных примесей из полиакрилатного анионита, чего не удалось достичь в случае анионита полистирольного.

В качестве регенеранта работавшего сильноосновного анионита предложен горячий раствор KCl [59].

В [12] сообщено, что промывкой сильноосновного анионита 8-10 %-ным раствором NaOH можно восстановить емкость на 40-60 % при его подогреве до 20-40 °С при расходе раствора в количестве 2-3 м³/м³ ионита, но процесс длится 48 ч. Такую процедуру рекомендовано проводить 1 раз в 2-4 месяца. Эти же авторы [7] рекомендовали промывку анионитов раствором хлорида натрия, считая, что таким методом можно увеличить способность анионита поглощать кремниевые кислоты из воды.

Показана возможность эффективного метода, который заключается в том, что высокоосновный анионит погружают в 1 % раствор NaCl и в течение 6-ти часов в емкость подают пар с температурой 116 °С. При этом удалось достичь полной обменной емкости, равной 4,0 мг-экв/г, то есть практически ее исходного значения. В процессе обработки анионит основное время выдерживали в Cl-форме, устойчивой при 90-100 °С, и непродолжительно – при 110-116 °С [60].

Для целенаправленного удаления из сильноосновного анионита Amberlite IRA-402 гуминовых и лигнинсульфоновых кислот, а также синтетических моющих средств, также испытано действие NaCl, но перед восстановительной промывкой анионита раствором соли была проведена обработка образца 5 %-ой HCl в количестве 50-100 г/кг анионита [61].

Старение анионитовой загрузки в [62] констатировали по факту увеличения содержания органических примесей в обессоленной воде, что заставило технологов установки искать способ очистки сорбента от поглощенных веществ. Попытка обновить слой сощелочным раствором не привела к высокому результату – при обработке в течение 20 ч в нагретом до 40 °С растворе обменная емкость восстановилась лишь частично. Тогда предприняли промывку 7,5 % раствором соляной кислоты в течение 15 мин. Двукратный кислотный цикл позволил десорбировать органические вещества. После этого авторы осуществили двойную регенерацию анионита 4,5 %-ным раствором NaOH [62].

Эти же авторы данную методику позже усовершенствовали [62], обрабатывая анионит в фильтре противотоком, применяя дробную регенерацию, в процессе которой после каждого

15 минут настаивания сощелочной раствор сливали, затем то же повторяли, но через 30 мин, и последний – третий раз выдерживали ионит в течение 20 ч. В таком же режиме провели обработку слоя раствором 7,5 % HCl . После такого воздействия авторы заключили, что обработанная проба анионита неотличима от свежего образца.

Отмечая некоторые особенности эксплуатации сильноосновных анионитов, автор [63] рекомендует проводить регенерацию фильтров при малой скорости потока реагента, выдерживать анионит некоторое время в регенеранте. При этом достигается эффективная деполимеризация кремниевых кислот и предупреждается отравление органическими примесями и гумусом.

Известно применение растворов, содержащих вещества - окислители. Например, в [64] очистку анионита проводят раствором пероксида водорода с концентрацией 2,9-6 % в растворе 8-14 %-ной кислоты, а в работе [65] предложено использовать стабилизированный раствор двуоксида хлора – ClO_2 для очистки загрязненных анионообменных мембран.

Для углубления очистки анионитов используют и органические вещества. Считают [66], что в присутствии муравьиной кислоты (1 % в растворе NaCl) происходит увеличение влагосодержания анионита, что приводит к «раскрытию» пор и более легкой десорбции органических примесей из фазы сорбента.

Весьма часто в целях возвращения ионообменниками утерянных свойств используют растворы спиртов. Так, в [67] анионит от лигнина и гуминовых кислот освобождали водно-спиртовыми растворами солей или щелочей с концентрацией спиртов от 1 до 50 %. Авторы отмечают, что по сравнению с водно-солевыми системы спирто-солевые более эффективны в 1,5-2 раза. Спирты – алкил C_{1-4} . При этом наилучший из них – изопропиловый.

Замечено [68], что аниониты претерпевают заметные изменения уже в первый год работы. Причем за несколько лет сильноосновные теряют 10 % общей и до 20 % сильноосновной емкости, то есть по сильным группам. Авторы пришли к выводу, что акриловые образцы более стабильны, чем полистирольные. Поэтому рекомендуют своевременно восстанавливать аниониты, для чего предлагается применять раствор спирта в соотношении 1:1 по объему с водным раствором 5 % -ного NaOH в 10 %-ном NaCl .

Теоретически обосновывают выбор регенерирующего агента в [69]. Органические вещества анионитами могут поглощаться в результате химических реакций по обменному механизму ионов или за счет физической адсорбции матрицей сорбента. Если доминирует первый способ – логично применять растворы электролитов. Если имеет место второй механизм, то авторы считают, что нужны органические растворители, так как в них органическое вещество растворяется лучше. Сильноосновный анионит, отравленный гуминовыми кислотами, они предварительно обрабатывали раствором кислоты, затем – бутанолом. Так как, по их мнению, сильноосновные аниониты со слабосетчатой структурой (типа Asmit-259) обладают значительной обменной емкостью по органическим веществам и маленькой – по электролитам, их и нужно применять в водоподготовке, тем более что они легко регенерируются раствором NaCl .

Оригинальным представляется способ восстановления свойств анионита комплексоном Трилон Б [70]. Аликвоту анионита обрабатывали раствором Трилона Б с концентрацией 5,6 г/л при 20 и 50 °С. Емкость при этом возросла всего на 19 %, но извлечено 97 % соединений железа. После стандартной регенерации фильтра раствором щелочи констатировали, что после указанной обработки комплексоном через промышленный фильтр с анионитом АН-31 (синтезирован на эпихлоргидриновой основе) до проскока анионов пропущено 2400 м³ воды (до этого – всего 850 м³), через анионит Wofatit AD-41 – 3300 и 3600 м³ воды соответственно. Из этого следует, что значительно увеличился межрегенерационный период фильтров.

В перечисленных литературных источниках указывается на частичный возврат утерянных сорбционных характеристик. Но в некоторых работах приводятся сведения о

полной десорбции примесей. Например, путем соле-щелочной промывки анионита Amberlite IRA-402, который за 8 месяцев работы потерял 50 % обменной емкости, удалось увеличить обменную емкость с 4,9 до 8,3 мг-экв/г [71].

К оригинальным способам обработки воды следует отнести метод ультразвуковой метод очистки, который авторы [72] применили для повышения обменной емкости высокоосновного анионита АВ-17-8. Показано, что обработка в воде приводит к повышению емкости в 1,5 раза, а если проводить процесс в щелочном растворе в течение 5 мин при частоте ультразвука 22 кГц и интенсивности 0,6 Вт/см³, то емкость анионита возрастает в 2-2,5 раза по кремниевой кислоте

Таким образом, проведенные разными авторами эксперименты по обработке анионитов и катионитов разными реагентами после и во время их промышленной эксплуатации убеждают в том, что успеха полного практически никому достичь не удалось. Немногочисленные сведения о полном восстановлении физико-химических свойств и технологических показателей вызывают у нас некоторые сомнения, так как нами установлено, что даже поток чистой воды с равновесным количеством кислорода вызывает необратимые изменения состояния ионитов.

Заключение

В данном исследовании дан анализ возможных причин уменьшения технологических показателей работы анионитов и катионитов в промышленных установках обессоливания воды. Если считать доказанным отрицательное влияние гуминовых и фульвокислот на физико-химические и технологические параметры обессоливающих ионообменных материалов, то более рациональным, на наш взгляд, является тщательная предварительная подготовка воды перед ее подачей на ионитные фильтры и мембраны, чем последующие мероприятия по их очистке от загрязнений [1, 4, 73-75]. Падение кинетических свойств обессоливающих ионитов можно в определенной мере компенсировать снижением скорости потока, но тогда нужно смириться с необходимостью уменьшения производительности ионообменной установки.

Список литературы

1. Водоподготовка / Под ред. О.И. Мартыновой.- М.: Атомиздат, 1977. - 352 с.
2. Мартынова О.И., Федосеев Б.С. Научно-технический прогресс в области технологии воды на электростанциях // Теплоэнергетика. - 1987. - № 12. - С. 2-5.
3. Ianssen C. Vollentsatzung und organische Substancen // Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer. - 1959. - Bd. 60. - S. 172 - 178.
4. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами.- М.: Химия, 1980.- 256 с.
5. Saint-Léon R. Pollution des échangeurs d'ions, restauration de leurs propriétés // Erres et eaus. - 1969. - Vol. 22, № 60. - P. 28-30.
6. Мазо А.А., Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. О требованиях к чистоте реагентов для ионообменного обессоливания воды на предприятиях электронной техники // Электронная техника. Серия 7. Технология и организация производства. - М.: ЦНИИ «Электроника». - 1977. - № 6. - С. 47-51.
7. Прохоров. Ф.Г. Опыт применения анионитов на обессоливающих установках электростанций // Теплоэнергетика. - 1963. - № 3. - С. 7-16.
8. Kruithof J.C. Removal of organic contaminants from drinking water // Aqua. - 1985. - № 2. - P. 89-99.

9. Радченко Ю.М., Гребенюк В.Д. Отравление ионообменных мембран при электродиализе водопроводной воды // Химия и технология воды. - 1987. - Т. 9. - № 5. - С. 457-459.
10. Stahlbuch J.R., Strom R.M., Byers R.G. Prediction identification of leachables from cation exchange resins // «Int. Water Conf.:Offic. Proc. 48th Annu Meet., Pittsburgh, Pa, Nov. 2-4, 1987», Pittsburgh, Pa, [1987]. - P. 67-77.
11. Moody C.D., Lozier G.J., Lozier G.L. Juma desalting fest facility: foulant component Study // Desalination. - 1983. - №. 47. - P. 239-253.
12. Прохорова А.М. Технологические показатели сильноосновного анионита АВ-17 при обессоливании воды. - М. 1963. - 35 с.
13. Karl Dickels. Die Beseitigung von Huminsäure, Eisen und Öl aus Ionenaustauschern // Energie (BRD). - 1961. - Bd. 13. - № 9. - S. 391.
14. Kruithof J.C., Hess A.F. Removal of organic contaminants from drinking // Aqua. - 1985. - N 2. - P. 89-99.
15. Bohnsak G. Versuche über das Verhalten von Anionenaustauschern gegenüber Huminsäuren // Mitt.Verein. Grosskesselbesitzer. - 1962. - N 76. - S. 53-58.
16. Мамченко В.А., Вайнман А.Б., Занина Г.В. Технологические характеристики анионитов различных типов при обессоливании воды // Химия и технология воды. - 1997. Т. 19.- № 4. - С. 404-416.
17. Касьяненко Е.И., Салдадзе К.М., Пашков А.Б. Сорбция и десорбция гумусовых веществ природных вод анионитами макропористой, изопористой и гелевой структуры // Ионообменные материалы в народном хозяйстве. Тез. Всесоюз. научно-техн. конференции по применению ионообменных материалов в различных отраслях народного хозяйства. – М.: НИИТЭХИМ. - 1973. - С.10.
18. Ball M. // Effluent and Water Treat. G. - 1976. - Vol. 16. - N 2. - P. 73-75.
19. Каразис Б.Ю., Бучис С.В. // Энергетик. - 1972. - № 2. - С. 18.
20. Гуревич А.Ш., Прохоров Ф.Г. // Теплоэнергетика - 1960. - № 1. - С. 2.
21. Деев И.Т., Бакеев В.А. // Энергетик. - 1960. - № 1. - С. 37.
22. Анохина В.Н., Соколова Л.З. // Энергетик. - 1973. - № 8. - С. 29.
23. Мазо А.А., Зеленева Л.А., Зеленева О.А., Славинская Г.В. Об изменении физико-химических свойств анионита АВ-17 при длительном его использовании в обессоливающих установках // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во ВГУ. - 1976. Вып. 11. - С. 42.
24. Marchevska Witold, Moszynski Jan. Изучение процессов старения анионитов // Przem. Chem. - 1970. - Vol. 49. - N 2. - P. 98-102.
25. Сурасова З.П. Сб. «Исследование свойств ионообменных материалов». М.: 1964. - С. 133.
26. Vašíček Zdeněk // Energetika (ČSSR). - 1966. - Vol. 16. - N 11. - S. 258.
27. Деев И.Т., Бакеев В.А., Косвинцев А.В. Из опыта эксплуатации обессоливающих установок // Теплоэнергетика. - 1960. - № 1. - С. 37-42.
28. Baker B., Davies V.R. Use of acrylic stroong base anion resin in treatment of organic bearing waters // Combustion (USA). - 1979. - Vol. 51, N 2. - P. 18-23.
29. Hallström B. Effektrivitätssteigerung bei der Behandlung von Anionenaustauschern mit alkalischer Kochsalzlösung durch Nachbehandlung mit Salzsäure // VGB Kraftwerkstechn. - 1985. - Vol. 65. - N 8. - S. 745-748.
30. Мелешко В.П., Грановская Г.Л., Мазо А.А. Изучение свойств новых сорбентов для удаления органических веществ из природных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - 1969. - № 8. - С. 4-5.
31. Abrams I.M. Recent studies on the removal of organics from water // Proc. Internat. Water Conf., Pittsburg, Pa, 1965. Pittsburg, Pa, s.n. - P. 155-157.

32. Selann J.F., Rogers M.E. Characterization v.s. identification of organics in boiler feed water treatment // Proc. 47th Int. Water Conf., Pittsburgh, Pa, Oct. 27-29, 1986. - Pittsburgh, Pa., P. 122-128.
33. Fisher S. What Really Happens to Organics in the Water treatment System // Proc. 46th. Lit. Water Conf. Pittsburgh. - Pa, Nov., 4-7. - 1985. Pittsburgh. P.A. s.a.
34. Касьяненко В.И., Вакуленко В.А., Пашков А.Б., Прохорова А.М. и др. Исследование отравляемости анионитов гумусовыми веществами природных вод // Теплоэнергетика. - 1980. - № 6. - С. 25-27.
35. Швецова В.П. // Энергетик. - 1966. - № 11. - С. 26.
36. Bohnsak G. Versuche über das Verhalten von Anionenaustauschern gegenüber Huminsäuren // Mitt.Verein. Grosskesselbesitzer. - 1962. - N 76. - S. 53-58.
37. Славинская Г.В., Зеленева Л.А. Причины “старения” анионита АВ-17 при обессоливании воды // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во ВГУ. - 1980. - № 13. - С. 85 – 88.
38. Высоцкий С.П. // Теплоэнергетика. - 1972. - № 5. - С. 8-10.
39. Шварц Р. // Успехи химии. - 1957. - № 26. - № 5.
40. Мазо А.А., Славинская Г.В. К вопросу о «старении» ионитов // Проблемы получения особо чистой воды. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1971. - С. 65.
41. Прохоров. Ф.Г., Прохорова А.М. // Теплоэнергетика. - 1963. - № 3. - С. 2.
54. Каразис Б.Ю., Бучис С.В. // Энергетик. - 1972. - № 3. - С. 25.
43. Benes P., Steinnes I. Interaction between humus and trace elements in fresh water // Water Res. - 1976. - № 10. - P. 711-716.
44. Fisher S., Otten G. What Really Happens to Organics in the Water treatment System // Proc. 46th. Lit. Water Conf. Pittsburgh. Pa, Nov., 4-7. - 1985. - Pittsburgh. P. A. s.a. - P. 18-24.
45. Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics // J. Amer. Water Works Assoc. - 1983. - Vol. 7. - № 12. - P. 612-616.
46. Бахарев В.Л., Болтов К.Г., Кашинцев В.К. Применение гранулированного активного угля на Тюменском водопроводе // Водоснабжение и санитарная техника. - 1977. - № 9. - С. 5-7.
47. Подготовка воды для тепловых электростанций // Под ред. В.А. Голубцова. М.: Энергия. - 1966. - 456 с.
48. Suzuki Masayuki // Kodao Yosui=Ind. Water. - 1991. - № 393. - S. 45.
49. Randtke S. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinatios // J. Amer. Water Works Assoc. 1988. - Vol. 80, № 5. - P. 40-49.
50. Мазо А.А., Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. О требованиях к чистоте реагентов для ионообменного обессоливания воды на предприятиях электронной техники // Электронная техника. - 1977. - № 6. - С. 47-51.
51. Прохоров. Ф.Г. Опыт применения анионитов на обессоливающих установках электростанций // Теплоэнергетика. - 1963. - № 3. - С. 7-16.
52. Caizo P.R Suffet I.H., James P. Design and operational experiences with activated carbon adsorbers: treatment of delaware river water // Proc. 41st. Innd. Waste Conf. West Lafayette. - 1982. - № 7/8. - P. 289-317.
53. Matsui Yoshihiko, Kamei Tasuku // Mizu kankyo gakkaiishi = J. Jap. Soc. Water Environ. - 1993. - Vol. 16. - № 7. - С. 497-506.
54. Mebek Yiri. Sledovani vyskytu tékavych organickych látek v povrchovyh vodach povodi Labe // Vod. Hosp. - 1990. - Vol. 40. - № 5. - P. 202.
55. Фошко Л.С. Влияние температуры на эффективность восстановления сильноосновного анионита // Теплоэнергетика. - 1973. - № 5. - С. 20-22.
56. Kittel H. //VGB Kraftwerkstechn. - 1977. - Vol. 57. - № 10. - P.684-696.

57. Dickels Karl. Die Beseitigung von Huminsäure, Eisen und Öl aus Ionenaustauschern // Energie (BRD). - 1961. - Bd. 13. - № 9. - S. 391.
58. Overman L. Venderlosch H. Verhalten von organischen Substanzen in Polystyrol Anionenaustauschern // VGB Kraftwerkstechn. - 1981. - Vol. 61. - № 1. - P. 62-63.
59. Maftel M. // Energetico (RSR). - 1974. - Vol. 22. - № 2. - С. 79-84 (Рум.).
60. Мощевитина А.М. Способ очистки сильноосновного анионита от органических примесей. Авт. свид. № 812339. В 01 J41.04. Оpubл. 18.03.83.
61. Восстановительная регенерация сильноосновного анионита Amberlite IRA-402 // Energetika. 1966. - Vol.16, № 11. P. 581-583.
62. Hallström B., Schlizio H. Effektivitäts-steigerung bei der Behandlung von Anionenaustauschern mit alkalischer Kochsalzlösung durch Nachbehandlung mit Salzsäure // VGB Konf. Chem. Kraftwerk. - 1984. - N 4. - S. 81-83.
63. Салашенко И.Г. Некоторые особенности эксплуатации сильно-основных анионитов // Промышленная энергетика. - 1989. - № 10. - С. 26-29.
64. Серебряков Ю.А., Ененко Ю.Н. Способ очистки ионитов. Авт. свид. 525464. В 01 J 1/09.
65. Патент США. № 3787339. В 01 d 15/06. Публ. Т. 918. № 4. 1974.
66. Тягунова В.И., Рожкова М.В., Чикин Г.А. Регенерация обесцвечивающих анионитов как способ предотвращения их старения // Сб. «Ионный обмен и хроматография». Воронеж: Изд-во ВГУ, 1976. - С. 246.
67. Pat. 4496667 USA. Method for cleaning organically foulend anion exchangen resins / D.W. Reichgott, M.I. Leary. – Publ. 29.01.85.
68. Ball M. An ion exchange resin testing service – methods and findings. Effluent and Water Treat. J. - 1966. - Vol. 16. - № 2. - S. 73-75.
69. Jong G.J. ber die Aufnahm. von organischen Substanzen durch Ionenaustauscher // Vom Wasser. - 1959. - Bd. 26. - Weinheim. - 1960. - S. 258-266.
70. Грошева Л.П., Базюкина Т.В. Повышение эффективности работы анионитовых смол // Экспресс-информация. Химическая промышленность по производству минеральных удобрений. Серия «Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов». - М.: НИИТЭХИМ, 1987. - № 1. - С. 38-39.
71. Высоцкий С.П. Определение оптимальных сроков восстановления обменной емкости высокоосновных анионитов // Промышленная энергетика. - 1970. - № 10.
72. Блянкман Л.М., Кострикин Ю.М., Пашков С.И. Ультразвуковой способ восстановления обменной емкости ионитов // Теплоэнергетика. - 1976. - Т. 4. - С. 74-78.
73. Славинская Г.В., Зеленева Л. А., Кузнецова Н.С. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Теория и практика сорбционных процессов. - 1983. - Вып. 16. - С. 101-105.
74. Славинская Г.В., Зеленева Л. А., Школьный А.К. Разработка технологии глубокой очистки речной воды от органических и минеральных веществ // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, № 3. - С. 245-249.
75. Практикум по ионному обмену. Учебное пособие / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов, Г.А. Чикин. - Воронеж: Изд. Воронеж. гос. ун-та, 1999. - 173 с.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@mail.ru.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru.

Вл. П. Подольский, А.А. Быкова, М.Ю. Шевченко, Е.В. Гриднева

ПРИМЕНЕНИЕ ШТАММОВ БАКТЕРИЙ РОДА ACINETOBACTER: A. CALCOACETICUS 134 (B-3780), ACKS-1 (B-2838) И ACINETOBACTER SP. (B-5064) ДЛЯ БИОДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ

Установлена способность штаммов Acinetobacter: A. calcoaceticus 134 (B-3780), ACKS (B-2838) и Acinetobacter sp. (B-5064) к деградации сырой нефти, нефтепродуктов и отдельных углеводородов. Выявлено, что выбранные штаммы эффективно окисляют ароматические и нециклические углеводороды, входящие в состав нефти. Показано, что степень деградации сырой нефти в течение 40 дней в лабораторном опыте составляет 40 – 73 %; при постановке эксперимента в вегетационном опыте деградация нефтепродуктов составила от 40 до 60 %. Согласно полученным данным, возможно использование исследованных штаммов Acinetobacter sp. для рекультивации нефтезагрязненных почв.

Ключевые слова: нефтепродукты, микробное сообщество, микроорганизмы, биопрепараты, рекультивация, штаммы Acinetobacter

VI.P. Podolskii, A.A. Bicova, M.U. Shevchenko, E.V. Gridneva

THE APPLICATION OF ACINETOBACTER STRAINS: A. CALCOACETICUS 134 (B-3780), ACKS-1 (B-2838) AND ACINETOBACTER SP. (B-5064) FOR THE BIODEGRADATION OF CRUDE OIL AND PETROLEUM PRODUCTS IN SOIL

The ability of strains Acinetobacter: A. calcoaceticus 134 (B-3 780), ACKS (B-in 2838) and Acinetobacter sp. (B-5064) to the destruction of crude oil, petroleum products and certain hydrocarbons is detected. Revealed that the selected strains efficiently oxidize aromatic and noncyclic hydrocarbons comprising crude oil. The degree of degradation of crude oil during the 40 days in the laboratory experiments was 40 - 73%; destruction of petroleum products ranged from 40 to 60% in the vegetation experiment. According to finding, the studied strains Acinetobacter sp. are available for remediation of oil contaminated soils.

Keywords: petroleum products, microbial cenosis, microorganisms, biopreparations, remediation, strains, Acinetobacter

Введение. В нашей стране основными источниками загрязнения почвенного покрова нефтью и нефтепродуктами являются аварийные ситуации при добыче, транспортировке и переработке нефти. Большинство российских производств не отвечает современным требованиям безопасности; оборудование физически изношено и морально устарело, имеет низкую надежность. По данным Министерства природных ресурсов Российской Федерации и Российского отделения «Гринпис» потери нефти и нефтепродуктов в России за счет аварийных ситуаций колеблются от 17 до 20 млн. т ежегодно, что составляет порядка 7 % от добычи нефти [12].

Нефтяное загрязнение приводит к негативным изменениям в биоценозе почв [11], а также к коренным изменениям в химическом составе, структуре и свойствах почв [4], резкому снижению продуктивности и ухудшению хозяйственной ценности земель. В нефтезагрязненной почве изменяется структура микробного сообщества [8], подавляется фотосинтетическая активность высших растений, уменьшается численность педофауны [1].

В результате разливов нефти почвы могут превращаться в типичные техногенные

пустыни, в которых практически полностью подавлена жизнедеятельность биоты. Процесс естественного самовосстановления загрязненной среды является очень длительным. Согласно устоявшемуся мнению, ауторемедиация нефтезагрязненных почв при уровне загрязнения 5000 мг/кг идет от 2 до 30 лет и выше. В северных регионах скорость этих процессов еще ниже [5, 14].

В большинстве случаев интродукция микроорганизмов - нефтедеструкторов была признана наиболее эффективным способом рекультивации почв [2].

В Воронежской области нет широкомасштабных разливов нефтепродуктов в связи с отсутствием крупных нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. Однако проблема загрязнения нефтепродуктами стоит не менее остро на территориях, прилегающих к крупным автострадам, заправочным станциям, автомастерским. В настоящее время эти загрязненные территории не подвергаются обработке биопрепаратами. Поэтому актуальным вопросом является разработка эффективных способов биоремедиации нефтезагрязненных почв в условиях местного региона.

На первом этапе исследований нами проводилась подборка активных углеводородокисляющих микроорганизмов. Согласно анализу литературных источников [6,7], бактерии рода *Acinetobacter* являются эффективными деструкторами нефтепродуктов. В связи с этим наш выбор был остановлен на доступных штаммах, имеющихся в коллекции Всероссийской коллекции Промышленных микроорганизмов ФГУП ГосНИИГенетика.

Целью данной работы является изучение способности штаммов *Acinetobacter* В-3780, В-2838, В-5064 к деструкции нефти и нефтепродуктов для оптимизации методики создания биопрепарата углеводородокисляющих микроорганизмов.

1. Объекты и методы исследований. Для изучения биодegradации нефти использовались следующие штаммы *Acinetobacter*: *A. calcoaceticus* 134 (В-3780), АСКС (В-2838) и *Acinetobacter sp.* (В-5064), полученный из ВКПМ ФГУП ГосНИИГенетика.

Для культивирования штаммов *Acinetobacter* использовали модифицированную питательную среду MS [15]. Опыты по изучению окисления углеводов нефти проводили с использованием модифицированной среды Армбрустера [13].

В минеральные среды перед посевом вносили набор витаминов и микроэлементов, рН среды перед посевом доводили до 6,5.

1.1. Методика постановки лабораторного опыта. Для постановки эксперимента использовали гумусовый горизонт серой лесной почвы. Нефтепродукты в почву вносили однократно из расчёта 500 мкл на 200 г воздушно-сухой почвы. Навески подготовленной указанным способом почвы (по 200 г) помещали в вегетационные сосуды объемом 500 мл так, чтобы создать почвенный слой высотой 5 - 7 см. Сосуды с почвой стерилизовали в автоклаве в течение 30 мин. При давлении 1 атм. и температуре 120°C. После этого, почву увлажняли до 60 % от полной влагоёмкости. В течение всего эксперимента влажность почвы поддерживали на указанном уровне. Отобранные образцы анализировали ИК-фотометрическим методом.

Почву инокулировали суспензией микроорганизмов-нефтедеструкторов, создавая стартовую концентрацию нефтедеструкторов в диапазоне $10^8 - 10^{10}$ кл/г почвы. После внесения микробной суспензии почву тщательно перемешивали. Инкубирование почвы с культурой проводили при температуре 27 °С.

1.2. Методика постановки вегетационного опыта. Для проведения опыта использовали гумусовый слой серой лесной почвы. Почву помещали в контейнеры с размерами 1,5×0,2×0,15 м. В каждый контейнер помещали 9 кг почвы слоем 5 см и

увлажняли субстрат на 60 % от максимальной влагоемкости. В качестве загрязнителей использовали следующие нефтепродукты: отработанное масло, дизельное топливо и бензин с примесями масла, которые вносили в концентрации 51,1; 47,8; 42,8 г/кг соответственно, что в среднем составило 5 % от массы почвы. Инокулят вносили в объеме 1,5 л. Количество клеток при этом составило $1,6 \times 10^{14}$ кл/г почвы. Контейнеры инкубировали при температуре 24 °С.

1.3. Методика определения содержания нефтепродуктов в почве ИК-фотометрическим методом. Нефтепродукты из почвы экстрагировали четыреххлористым углеродом, хроматографически отделяли сопутствующие органические соединения других классов, и количественно определяли нефтепродукты по интенсивности поглощения в ИК-области спектра на концентратомере КН-2м («Сибэкоприбор») согласно инструкциям производителя [10].

1.4. Методика учёта численности микроорганизмов. Для учёта численности микроорганизмов в почве, из каждого сосуда с почвой отбирали пробы массой 1 г. Навеску пробы почвы переносили в колбу, содержащую 100 мл стерильной водопроводной воды, и взбалтывали на качалке 10 мин, затем проводили серию 10 кратных разведений. Из полученных разведений делали высеив на агаризованные среды по стандартной методике. Инкубировали при 27° С в термостате. После этого производили подсчёт выросших колоний.

2. Анализ результатов проведения лабораторного и вегетационного экспериментов. При постановке лабораторного опыта в качестве контроля использовали почву, не зараженную бактериями. Концентрацию нефтепродуктов измеряли в динамике, в течение 36 дней. Исходное число клеток составило 10^8 - 10^{10} кл/г почвы. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Степень деградации нефтепродуктов в почве штаммами В-3780, В-2838, В-5064

Культура микроорганизмов	Вид нефтепродукта	Численность клеток, кл/г почвы	Содержание нефтепродуктов, мг/кг		Степень деструкции за 40 суток, %
			начальное	конечное	
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> В-3780	нефть	3×10^{10}	4477,1	2671,1	40,34
	бензин	$2,7 \times 10^{10}$	1233,9	343,5	72,16
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> В-2838	нефть	$1,8 \times 10^{10}$	3468,1	1828,1	47,29
	бензин	$3,1 \times 10^{10}$	514,05	1,6	99,69
<i>Acinetobacter valentis</i> В-5064	нефть	$4,5 \times 10^{10}$	3468,1	915,8	73,59
	бензин	$4,6 \times 10^{10}$	514,05	94,8	81,56

Степень деградации нефти за 40 дней для штамма В-3780 составила 40,34 %, для штамма В-2838 - 47,29 %, для штамма В-5064 - 73,59 %; а бензина 72,16; 99,69 и 81,56 % соответственно. Таким образом, наибольшая активность показана для штамма В-5064.

При постановке эксперимента по деструкции нефтепродуктов в вегетационном опыте использовали штамм В-2838 как средний по эффективности разложения нефтепродуктов по

данным лабораторного опыта. В ходе культивирования в течение 40 дней деструкция нефтепродуктов составила от 40 до 60 %.

Для более детального анализа способности исследуемых бактерий к окислению нефтепродуктов нами был протестирован ряд соединений, входящих в состав нефти на предмет возможности использования их штаммами в качестве единственного источника углерода при росте. В опытах использовались как соединения циклической, так и нециклической природы (табл. 2).

Таблица 2

Использование штаммами *Acinetobacter* В-3780, В-2838 и В -5064 углеводородов, входящих в состав нефти в качестве единственного источника углерода.

Органические соединения, входящие в состав нефти	В-3780	В-2838	В-5064
Нециклические: декан (C10)	+	+	+
гептан (C7)	+	+	+
октан (C8)	+*	+	+
гексадекан (C16)	+	Н.о.	Н.о.
ундекан (C11)	+	+	+
Циклические: циклогексан (C6)	+*	-	+
ксилол (C8)	+	+	+
толуол (C7)	+	+	+
бензол (C7)	+	+	+
этилбензол (C8)	-	-	+
нафталин (C10)	+	+	-
фенантрен (C14)	+	+	+
антрацен (C14)	Н.о.	+	+

Примечание: «+» - рост; «-» - нет роста; «+» - слабый рост; «н.о.» - не определено

В результате удалось выяснить, что выбранные нами штаммы эффективно окисляют ароматические и нециклические компоненты. Особенно важной является способность к росту на ароматических углеводородах, таких как толуол, бензол, ксилол, которые являются трудно разлагаемыми в процессах биоремедиации и рекультивирования нефтезагрязненных почв.

Нам удалось показать, что штаммы способны хорошо расти в диапазоне концентраций NaCl от 0 до 3 %. Солеустойчивость штаммов позволит использовать исследованные штаммы в составе биопрепаратов, которые можно применять на засоленных территориях. Предел pH для развития всех исследованных штаммов *Acinetobacter* составил от 4 до 9 с оптимумом pH 6,5.

Таким образом, проведенные исследования показали, что исследованные нами штаммы микроорганизмов рода *Acinetobacter* эффективно окисляют ароматические и нециклические компоненты нефти, и являются перспективными для дальнейших исследований по созданию биопрепарата для ремедиации нефтяных загрязнений. Преимуществом данных штаммов является способность развиваться в широком диапазоне pH и концентраций NaCl, что позволит эффективно использовать их для биологической очистки почв и почвогрунтов, загрязненных нефтепродуктами.

Список литературы

1. Алиев С.А., Гвозденко Д.В., Бабаев М.П. Рекомендации по рекультивации загрязненных земель. - Баку: Элм, 1981. - 26 с.
2. Андресон Р.К., Калимуллина А.А., Агафарова Я.М. Использование биопрепарата для очистки и рекультивации нефтезагрязнённых почв // Нефтепромысловое дело. - 1995. - № 6. - С. 29-31.
3. Гайнутдинов М.З., Самосова С.М., Артемьева Т.И., Гилязов М.Ю., Храмов И.Т., Гайсин И.А., Фильченкова В.И., Жеребцова А.К. Рекультивация нефтезагрязненных земель лесостепной зоны Татарии // Восст. нефтезаг. почв. экос. - М.: Наука, 1988. - С. 177-197.
4. Гилязов М.Ю. Изменение некоторых агрохимических свойств выщелоченного чернозема при загрязнении его нефтью // Агрохимия. - 1980. - № 2. - С. 72-75.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. - СПб, 2000. - С. 248.
6. Жиркова Н.А., Кобелев В.С., Холоденко В.П. Штамм бактерий *Acinetobacter species* НВ-1, используемый для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов. Патент РФ №2077579, 1997 г.
7. Ильинская Н.В., Ушаков С.Б. Штамм бактерий *Acinetobacter species*, используемый для очистки воды и почвы от нефтяных загрязнений. Патент РФ № 2009595, 20.10.96.
8. Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восст. нефтезаг. почв. экос. - М: Наука, 1988. - С. 42-57.
9. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНДФ 16.1:2.2.22-98. – Москва. – 1998. - 17 с.
10. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А., Базенкова Е.И., Плещева О.В., Оглоблина А.И. Биологическая рекультивация нефтезагрязненных земель в условиях таёжной зоны // Восст. нефтезаг. почв. экос. - М.: Наука, 1988. - С. 140-159.
11. О состоянии промышленной безопасности опасных производственных объектов, рационального использования и охраны недр Российской Федерации в 1999 году. Государственный доклад. Москва, Государственное предприятие НТЦ по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России. - 2000. - 224 с.
12. Arbuster E.H. Improved technique for isolation and identification of *Spaerotilus*. Appl. Microbiol. - 1969. – P. 320-321.
13. Bragg J.R., R.C. Prince, J.B. Wilkinson, R.M. Atlas Bioremediation for Shoreline Cleanup in Alaska (Condensed Version) Exxon Research and Engineering Company, Florham Park // NJ. - 1994. – P.69.
14. Larkin J.M., Williams P.M. Taxonomy of genus *Spirosoma* Oerskof // Intern. J. Syst. Bacteriol. - 1977. - Vol. 27. - P 147-156.

Подольский Владислав Петрович - д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой строительства и эксплуатации автомобильных дорог Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Быкова А.А., канд. техн. наук, доц. кафедры строительства и эксплуатации автомобильных дорог Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Шевченко М. Ю., канд. биол. наук, инженер ООО «ВЕГА-эко».

e-mail: ecodor@bk.ru, *e-mail:* maximlep@mail.ru. *тел.:* + 7 (4732) 36-18-89;

Гриднева Е.В., инженер ООО «ВЕГА-эко» .

e-mail: ecodor@bk.ru, *e-mail:* maximlep@mail.ru. *тел.:* + 7 (4732) 36-18-89;

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ



ПАМЯТИ Ю.М. БОРИСОВА

5 июня 2013 г. ректор Воронежского ГАСУ Борисов Юрий Михайлович после скоропостижной болезни трагически ушел из жизни, находясь в служебной командировке во Вьетнаме.

Борисов Ю.М. родился 12 апреля 1972 г. в г. Воронеже в семье служащих.

В 1989 г. окончил общеобразовательную школу № 33 г. Воронежа, в 1994 г. - Воронежскую государственную архитектурно-строительную академию (ВГАСА) по специальности «Промышленное и гражданское строительство».

В 1998 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» с присвоением ученой степени кандидата технических наук.

В 2004 г. защитил докторскую диссертацию по специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия». В 2005 г. решением ВАК присвоена ученая степень доктора технических наук. В 2007 г. приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки присвоено ученое звание профессора по кафедре железобетонных и каменных конструкций.

Опубликовал около 250 научных работ в отечественных и зарубежных изданиях (из них 17 учебно-методических изданий и монографий), автор 15 патентов на изобретения. Подготовил 5 кандидатов наук. Научный руководитель 7 кандидатских и консультант 2 докторских работ.

Сфера научных интересов – фундаментальные основы строительного материаловедения, развитие научно-практических основ управления процессами структурообразования композиционных материалов, разработка и исследование новых видов строительных материалов и конструкций специального назначения.

Научно-исследовательские работы, выполненные под его непосредственным руководством, его административная, педагогическая и инженерная деятельность были неоднократно отмечены грантами Правительства РФ, дипломами первой степени Ассоциации высших учебных заведений, грамотами Министерства образования и науки РФ. В 2002 г. одна из работ, посвященная исследованию высокоэффективных коррозионно-стойких бетонов, удостоена премии Госстроя РФ. Как один из авторов творческого коллектива, за разработки в области строительных материалов и конструкций специального назначения награждён бронзовой и золотой медалями II и VIII Международных салонов «Инновации и инвестиции».

Борисов Ю.М. неоднократно был отмечен почетными грамотами администрации Воронежской области, городского округа г. Воронеж; имеет благодарности МЧС РФ, руководства университета, награжден медалью Министерства транспорта РФ, медалью общества Российско-Вьетнамской дружбы и т.д.

По его инициативе университет стал участником и победителем крупных федеральных конкурсов и программ по развитию инновационной инфраструктуры университетов РФ. Реализация этих программ под непосредственным руководством Борисова Ю.М. за последние 5 лет позволила привлечь в университет финансирование из бюджетных и внебюджетных ассигнований, благодаря чему впервые в истории вуза произошла реальная модернизация его материально-технической базы, построены и укомплектованы высокотехнологичным оборудованием здания бизнес-инкубатора и центра коллективного пользования.

В 2003 г. Юрий Михайлович выступил с инициативой организации при университете специализированного центра экспертизы промышленной безопасности. Под его непосредственным руководством выполнялись работы по техническому освидетельствованию зданий и сооружений промышленных предприятий и объектов в различных регионах РФ; разработаны и внедрены в практику проекты административно-промышленных зданий, торговых комплексов, аэродрома, олимпийских объектов г. Сочи и многое другое.

В Воронежском ГАСУ Борисов Ю.М. работал с 1994 г. (преподаватель-стажер, инженер-программист, ассистент, старший преподаватель, доцент, профессор, заведующий кафедрой железобетонных и каменных конструкций, заведующий кафедрой строительных конструкций, оснований и фундаментов, заведующий отделом развития научной и инновационной деятельности, начальник управления по научной и инновационной работе университета; первый проректор по научной и инновационной работе). Входил в состав Совета УМО-АСВ по развитию дополнительного профессионального образования, был в составе трех советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, являлся членом аттестационных комиссий администрации городского округа г. Воронеж и правительства Воронежской области.

В 2013 году стал ректором Воронежского ГАСУ.

В память о Ю.М. Борисове бизнес-инкубатор, центр коллективного пользования и кафедра строительных конструкций, оснований и фундаментов названы его именем.

Колодяжный С.А., Потапов Ю.Б., Панфилов Д.В.

Рецензия

на книгу А.М. Долгоносова, О.Б.Рудакова, И.С. Суровцева, А.Г. Прудковского
«Колоночная аналитическая хроматография как объект математического
моделирования»

Книга является обобщением серии статей, обзоров и продолжением ранее написанных монографий авторов, посвященных общетеоретическим и практическим аспектам колоночной хроматографии, а так же теоретическому моделированию хроматографических процессов.

В монографии приведены основные положения хроматографии, дано описание хроматографов различного типа, применяемых для химического анализа в объеме достаточном для понимания последующего материала. Рассмотрены вопросы теории высокоэффективной хроматографии применительно к методам жидкостной, ионной и газовой хроматографии. Особое внимание уделено физико-химическому описанию и моделированию аналитической хроматографии.

Актуальность книги определяется, прежде всего, актуальностью самого хроматографического метода анализа. Известно, что при инструментальном анализе промышленной продукции доля методик с применением хроматографии – 40%. В то же время, несмотря на ряд преимуществ, современная хроматография отличается высокой себестоимостью единичного анализа, дорогостоящими колонками. Для минимизации расходов, трудозатрат и в целях повышения эффективности работы чрезвычайно актуален переход на новый уровень интеллектуализации химического анализа методами хроматографии. Достичь подобного перехода позволяют компьютерные программы, построенные на адекватном математическом моделировании, основанном на фундаментальных теориях механизмов хроматографического удерживания, кинетики и динамики сорбции. Поэтому, предложенные авторами алгоритмы применения хроматографического эксперимента в анализе и особенности создания информационно-экспертных систем с включенными в них математическими моделями по хроматографическому анализу смесей, представляют собой необходимый и крайне полезный материал для хроматографиста. Моделирование хроматографической системы позволяет избежать грубых ошибок при идентификации аналитов и снизить систематическую составляющую экспериментальной ошибки. Авторами описаны эффективные теоретические разработки в этом направлении.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов, занимающихся хроматографией, аналитической химией, химией, физикой и механикой материалов, может быть использована в качестве учебного пособия при подготовке кадров высшей квалификации в университетах Министерства образования и науки и академических институтах естественнонаучного и инженерного профиля. Несомненное достоинство книги в том, что она написана ясным языком, содержит богатый справочный и библиографический материал.

Е.Г. Давыдова

Памятка авторам Научного Вестника ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения», вып. 9.

Редколлегия журнала просит авторов при оформлении статей выполнять следующие правила.

1. Статьи представляются в электронном и печатном виде (1 экз.).
 2. Основной текст набирается в Word версии 2010, 2007 (2003) г, шрифтом TimesNewRomanСут, 12 пт., 1 межстрочный интервал. Поля слева 2 см, справа 2 см, сверху 2 см, снизу 3 см. **Без переносов!**
 3. Полужирным шрифтом указываются: слева в абзац 1,27 см - **УДК**, строкой ниже – **инициалы и фамилии авторов**, ниже – **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ** прописными буквами по центру страницы.
 5. Через 1 пробел - аннотация объемом 3-5 строк *курсивом* с отступом слева и справа по 1,27 см.
 6. Через 1 пробел – **ключевые слова** - *не более двух строк (10 пт., курсив)*.
 7. Через 1 пробел - текст статьи.
 8. Статья должна быть хорошо структурирована. Желательно использовать подзаголовки, например: **Введение. Теоретическая часть. Экспериментальная часть. Обсуждение результатов. Заключение. Список литературы** и т.д. Подзаголовки располагаются слева с отступом 1,27 см.
 9. Слово «Таблица» пишется справа с указанием номера. Если таблица одна – номер не ставится. Название таблицы располагается по центру, точка не ставится, **без отступа**. После таблицы оставить 1 пробел. В таблицах выравнивание цифр и текста по центру ячейки. Указывать только значащие цифры, а не все десять, которые дает калькулятор.
 10. Математические формулы набираются с помощью **встроенного** редактора формул. Формулы располагаются по центру, их номер – в круглых скобках строго по правому краю страницы и отделяются от текста сверху и снизу одним пробелом.
 11. Рисунки располагаются после их первого упоминания в тексте. Название рисунка (10 пт, обычный) дается по центру (без отступа) после слова «**Рис.**» (10 пт., полужирный) с указанием его порядкового номера. Если рисунок в тексте один, его не нумеруют. Точка после названия рисунка не ставится. На рис. не должно быть цветных линий. Толщина линий – не менее 0,2 мм. Между рисунком и его названием – 1 пробел.
 12. Ссылки на литературные источники указываются в квадратных скобках.
 13. После слов «**Список литературы**» следует пробел в один интервал. Выравнивание по ширине страницы. После текста через пробел даются сведения обо всех авторах (10 пт.) **без абзаца**.
 14. Пишите: 2, 2222 (запятая, не точка); 23 % (с интервалом).
 15. Аннотацию и ключевые слова перевести на английский язык.
 16. Пример оформления статьи ниже.
- УДК 666.3.03**

А.М. Усачев

**ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННЫЙ СПОСОБ СУШКИ**

Предложен новый контактно-диффузионный способ высушивания сырца керамического кирпича. Получены значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги при различных вариантах и режимах контактно-диффузионной сушки.

Ключевые слова:.....

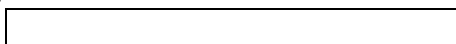


Рис. 1. Варианты контактно-диффузионной сушки:

Таблица 1

Основные параметры контактно-диффузионной сушки сырца керамического кирпича

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Список литературы (в абзац, пожалуйста, не список)

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
2. Лященко А.К., Петров В.В. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора // Журн. структур. химии. - 1968. - Т. 9, № 3. - С. 760-768.

Ковалев Петр Владимирович - д.т.н., профессор кафедры.....Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail:kotiv23@rambler.ru. Тел.: (473) 2-22-22-22

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Усачев С.М., Перцев В.Т., Мебония Р.И., Мачулка Н.В. Основные научные подходы к получению высококачественных бетонов на основе минеральных вяжущих веществ.....	3
Ткаченко В.С., Перцев В.Т. Материало- и энергосберегающие проблемы в технологии неавтоклавных пенобетонов.....	10
А.М. Усачев, А.М. Хорохордин, М.М. Абдурашидов. Оценка механических свойств полимерной композиционной арматуры.....	16
Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., Суров И.А. Влияние суперпластификатора С-3 на фазовый состав продуктов гидратации и механические свойства цементного камня многолетнего твердения.....	21

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Жидко Е.А., Муштенко В.С. Использование отходов ТЭЦ в строительной промышленности.....	26
Дмитренков А.И., Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Влияние модифицированной нефтеполимерной смолы на свойства древесины осины и древесно-волоконистых плит.....	32
Уколова А.В., Чернушкин О.А., Турченко А.Е. Исследование возможности использования стеклотхода минераловатного производства при получении силикатного кирпича.....	36
Прудков Е.Н., Закуражнов М.С., Перцев В.Т. Модифицирование мелкозернистого бетона нанокремнеземом.....	44
Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А. Конструкционные свойства и энергетические параметры разрушения стали 20 при различных температурах и скоростях нагружения.....	49
Леденев А.А., Перцев В.Т., Джафар Рамадан аль Судани. Комплексные модификаторы полифункционального действия для придания бетонам специальных свойств.....	56

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Павлов Б.Л., Белко В.Н., Никишина А.И. Термодинамические характеристики вырожденных твёрдых тел.....	64
Глазков С.С., Пожидаева А.Е., Анучин А.И., Измайлов А.А. Особенности физико-химического взаимодействия на межфазной границе в композиционных материалах (обзор).....	71

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Рудаков О.Б. Хроматография в России.....	81
Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг. Методы экстракции фенольных экотоксикантов и их определения в материалах и объектах окружающей среды (обзор).....	93
Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Бедарев А.А. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии.....	106
Подолина Е.А., О.Б. Рудаков. Применение гидрофобных экстракционных систем при определении фенолов в различных объектах.....	114
Давыдова Е.Г., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Исследование термохимических характеристик сорбции некоторых гетероциклических аминокислот сульфокатионообменником КУ-2х8.....	122

Подольский Вл.П., Кукина О.Б., Слепцова О.В. Анализ химико-минералогического состава отвальных сталеплавильных конвертерных шлаков. . . . 126

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Замерина О.С., Кулинич К.С. Экологическая опасность применения метода гидроразрыва пласта при добыче сланцевого газа. 131

Преображенский М.П., Рудаков О.Б., Черепахин А.М. Применение сигмоидных функций для оценки пожарной опасности водно-органических смесей. 135

Славинская Г.В., Куренкова О.В. Влияние озона на органические примеси природных вод. 142

Молоканова Л.В., Хицова Л.Н., Дорошева Ю.В. Мониторинг качества поверхностных вод, находящихся в зоне воздействия предприятий, добывающих и перерабатывающих огнеупорные глины и песок (на примере малой реки Девицы бассейна верхнего Дона) 157

Славинская Г.В., Куренкова О.В. Способы восстановления обменной емкости ионитов, обессоливающих природные воды (обзор). 162

Подольский Вл. П., Быкова А.А., Шевченко М.Ю., Гриднева Е.В. Применение штаммов бактерий рода *acinetobacter*: *a. Calcoaceticus* 134 (*b-3780*), *acks-1* (*b-2838*) и *acinetobacter sp.* (*b-5064*) для биодеструкции нефти и нефтепродуктов в почве. 173

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Памяти Ю.М. Борисова. 178

Давыдова Е.Г. Рецензия-обзор книги авторов Долгоносова А.М., Рудакова О.Б., Суровцева И.С., Прудковского А.Г. «Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования». 180

Памятка авторам Научного Вестника ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения» 181

Лаборатория строительных материалов и технологий



ОБОРУДОВАНИЕ

Тепловизор FLIR B425 (Швеция)
Гидравлическая испытательная система INSTRON Satec 1500HDX (Великобритания)
Универсальная напольная электромеханическая испытательная система INSTRON 5982 (Великобритания)
Эмиссионный спектрометр СПАС-02 (Россия)
Испытательная система для динамических и статических испытаний INSTRON 8802 (Великобритания)
Маятниковый электромеханический копер (Великобритания)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Обследования в строительстве и энергетике
Проведение испытаний материалов на растяжение, сжатие и изгиб с усилиями до 1500 кН
Испытания на сжатие, изгиб в статическом и динамическом режимах
Анализ химического состава металлов и сплавов
Испытание на удар образцов Шарпи и Менаже.
Определение морозостойкости и теплопроводности строительных материалов

Дорожная лаборатория

ОБОРУДОВАНИЕ

Вибростол ВСА, прибор CRT-IND Соорег, плотномер динамический КП-150 (Россия)
Анализатор асфальта выжиганием АВА 7/35, смеситель МЛА-30 (Россия)
Дуктилометр ДАФ-980, аппарат Фрааса, пенетрометр ПН-10Б (Россия)
Термокриостат ТКС-20, аппарат АТВО-20, прибор КИШ-20 (Россия)
Пресс Uniframe 70-T0108/E, полочный барабан КП 123Ф, печь, морозильный ларь, комплект весов, комплект сит (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Испытание вяжущих и заполнителей для асфальтобетонов
Определение физико-механических свойств асфальтобетона

Лаборатория испытаний строительных конструкций



ОБОРУДОВАНИЕ

Ферроскан PS 200 HILTI (Швейцария)
Испытательная система INSTRON 600 KN (Великобритания)
Силовой пол с домкратом 200 т (Россия)
Стенды для исследования напряженно-деформированного состояния оснований и фундаментов (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Определение расположения арматуры в конструкциях
Испытание строительных конструкций на изгиб с усилием до 60 т
Исследование напряженно-деформированного состояния строительных конструкций
Измерение перемещений и напряжений в основаниях и фундаментах

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного
университета

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
выпуск 1(8), 2014**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

*Подписано в печать. 4.07.2014г. Формат 60x84 1/16. Уч. - изд. л. 22,7 Усл. - печ. л. 22,8.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № 312 (р)*

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы и
учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84