

ISSN 2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ХИМИЯ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
- ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

Выпуск № 2 (29), 2021

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ****Выходит 4 раза в год**

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»
Адрес учредителя и издателя: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77 - 77347 от 05.12.2019).

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин
Ответственный секретарь – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

Редакционная коллегия:

Д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. **С.С. Глазков** (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.Я. Мищенко (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Г.В. Несветаев (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, Воронежский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова); 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. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. А.А.Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии, физики и механики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности.

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: (473) 2369350, (473)2717617
E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Славинская Г.В., Куренкова О.В.

Выбор анионитов для обессоливания воды по кинетическим и сорбционным характеристикам..... 4

Шабловский Я.О.

Структурный анализ кристаллических материалов в контексте обратной задачи кристаллохимии..... 22

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Артамонова О.В., Шведова М.А., Лядова А.Ю., Нечаева Д.В.

Особенности рентгенодифрактометрических исследований модифицированных цементных систем твердения..... 43

Золотухин С.Н., Гаврикова Р.Ю., Шуваев Д.И.

Безобжиговые технологии получения строительного композита из отходов, возникших при поэлементном демонтаже зданий и сооружений..... 55

Шведова М.А.

Исследование процессов схватывания и набора прочности цементных систем твердения при микро- и наномодифицировании..... 78

Хорохордин А.М., Рудаков Я.О., Перцев В.Т., Черпахина Р.Г., Рудаков О.Б.

Применение шлам-лигнина гашеного известью в качестве добавки в бетон..... 89

ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Рудаков О.Б.

День химика. Роль учителя в профессиональном становлении..... 97

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

Шалимов Ю.Н., Ступин В.И., Брысенкова Н.В., Бирюков М.И., Цивенко К.А.

Экологические аспекты безопасной жизнедеятельности человека..... 114

УДК 543.5

**ВЫБОР АНИОНИТОВ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ
ПО КИНЕТИЧЕСКИМ И СОРБЦИОННЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ**

Г.В. Славинская^{1}, О.В. Куренкова²*

¹Воронежский государственный технический университет,

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

²Кадетский корпус (инженерная школа) Военный учебно-научный центр

Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени

профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а

**Адрес для переписки: Славинская Галина Владимировна, E-mail:slavgv@mail.ru*

Эффективность ионообменных процессов определяется природой поглощаемого вещества, комплексом свойств ионообменника, основными из которых являются обменная емкость и кинетические характеристики. Емкость обмена (ОЕ) может быть значительной в статическом режиме. Однако процессы ионного обмена осуществляются в большинстве технологий в динамических условиях. Поэтому реализуется только часть ОЕ ионита. С целью выбора оптимального режима ионообмена изучены сорбционные и кинетические характеристики ряда анионитов. На основании полученных результатов рекомендован наиболее эффективный из них.

Ключевые слова: *ионный обмен, аниониты, обменная емкость, кинетика, коэффициенты диффузии, десорбция, расход десорбента*

**SELECTION OF ANIONITES FOR WATER DESALINATION
BY THEIR KINETIC AND SORPTION CHARACTERISTICS**

G.V. Slavinskaya^{1}, O.V. Kurenkova²*

¹*Voronezh State Technical University,*

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84

²*Cadet School (Engineering School) Military Training and Research*

Center of the Air Force «Air Force Academy Professor

N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin» (Voronezh),

Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevikov, 54a

**Corresponding author: G.V. Slavinskaya, E-mail: slavgv@mail.ru*

The efficiency of ion-exchange processes is determined by the nature of the absorbed substance, the complex of properties of the ion-exchanger, the main of which are the exchange capacity and kinetic characteristics. The exchange capacity (OE) can be significant in static mode. However, ion exchange processes are carried out in most technologies under dynamic conditions. Therefore, only a part of the OE of the ion exchanger is realized. In order to select the optimal mode of ion exchange, the sorption and kinetic characteristics of a number of anionites have been studied. Based on the results obtained, the most effective of them is recommended.

Keywords: ion exchange, anionites, exchange capacity, kinetics, diffusion coefficients, desorption, desorbent consumption

Введение. Вода является самым распространенным материалом, применяемым в большинстве отраслей промышленности. Практически ни одно производство не использует природную воду без какой-либо предварительной обработки. Глубина очистки определяется спецификой выпускаемой предприятием продукции.

Многие виды производств используют высокоомную обессоленную воду, которую получают кондиционированием воды природных источников методами ионного обмена, электродиализа, обратного осмоса и др. [1-5]. Самый крупномасштабный потребитель высокоомной обессоленной воды - атомная и теплоэнергетика. От чистоты рабочего тела - воды и водяного пара – в значительной мере зависят эксплуатационная надежность и экономичность работы оборудования АЭС, ТЭС и ТЭЦ, хотя они определяются и другими факторами [1, 2].

Вторая по масштабам использования ультрачистой воды отрасль - радио- и электронная промышленность. В технологических процессах микроэлектронных производств, особенно при изготовлении кремниевых элементов памяти, к воде предъявляются предельно высокие требования [6-10]. Анализ литературы показал, что электрофизические характеристики деталей полупроводниковых приборов и их надежность в значительной мере зависят от того, насколько качественно подготовлены пластины подложки, промывку которых после разного вида химических воздействий осуществляют обессоленной водой [9].

Во всех этих технологиях обессоливания воды для удаления анионов кислот предполагается использование анионообменников. При практически полном освобождении воды от кислот сильных, слабые извлекаются из H-катионированной воды лишь частично. Глубокое удаление слабодиссоциированных кислот – кремниевых, карбоновой и др. достигается пропусканием жидкости через фильтры смешанного действия, загрузка которых состоит из смеси сильноионизированных катионита и анионита. В них происходит окончательная доочистка воды, как от анионов, так и от катионов независимо от способа первичной обработки воды (электродиализ, обратный осмос, ионный обмен, дистилляция и др.).

Ионообменная реакция происходит во времени. Скорость процесса в значительной мере определяет технологические характеристики ионообменных материалов. К ионитам, применяемым для получения ультрачистой воды, предъявляется ряд требований, среди которых высокая механическая прочность, химическая стойкость, большая обменная емкость, высокие кинетические свойства и др., а также эффективная регенерация при ограниченном расходе реагентов.

В предварительных испытаниях ряда анионитов (Амберлит ИРА-400, Ионак А-540, Дуолит А-101, Варион АДМ, Вофатит АД-41, АВ-16, АВ-17-8 и др.) выяснили, что в большей степени этим требованиям удовлетворяют полимеризационные аниониты на основе сополимера стирола и дивинилбензола: АВ-17-8 и Варион АДМ. В качестве функциональных, у них имеются группы

четвертичного аммониевого основания (до 77 % [11]). В АВ-17 это – $N(CH_3)_3$, в АДМ: две (CH_3) -группы и одна C_2H_4OH . То есть это высокоионизированные материалы, пригодные для обессоливания воды, так как наличие групп высокой основности предполагает сорбцию кислот из воды в широком интервале рН.

Исходя из этих требований, образцы указанных анионитов были использованы для исследования кинетических свойств с целью выбора наиболее эффективного для применения в промышленных установках глубокого обессоливания природной воды. В качестве раствора электролита выбрана соляная кислота в связи с тем, что в установках деминерализации воды фильтры с анионитами располагаются после Н-катионитовых фильтров, поэтому вода представляет собой слабый раствор кислот. При этом большая доля анионов представлена хлорид-ионами, так как именно они чаще всего преобладают в природных водах [2]. Еще одно требование, предъявляемое к ионитам – минимальный расход регенеранта для восстановления истощенной обменной емкости.

Экспериментальная часть. Скорость ионного обмена на ионообменниках в подавляющем большинстве систем обусловлена механизмом диффузии. Лимитировать массоперенос может как пленка воды на гранулах ионита, так и процесс распределения поглощенного иона в твердой фазе сорбента.

Диффузия вещества к зерну ионита через удерживаемый силами адгезии слой воды является внешней диффузией. Эта водная пленка остается неподвижной даже при условии относительного перемещения зерен ионита и раствора. Перенос вещества вблизи поверхности ионита затруднен вязкими силами, возникающими при движении жидкости у границы с твердым телом, и существенно замедляют этот процесс [12].

Внутренняя диффузия – диффузия ионов внутри зерна ионита. Она зависит от влагосодержания ионита, размера пор, степени сшитости, количества функциональных групп и др. [13].

Установлено, что состав ионита и другие свойства оказывают большое влияние на кинетику ионообменного процесса, в том числе радиус зерна ионита, число поперечных связей, количество ионогенных групп и т. д. Отмечено,

что скорость обменной реакции увеличивается с уменьшением диаметра частиц ионита. Поэтому для оценки кинетических показателей анионитов и правомерности сопоставления показателей нами произведен мокрый рассев образцов этих анионитов. Для опытов использована фракция диаметром 0,5...0,7 мм.

Кинетическими характеристиками, позволяющими обосновать преимущества ионообменника, могут служить, например, время полуобмена, время достижения состояния равновесия, числа переноса, коэффициенты диффузии в данном конкретном случае и др. Время полуобмена ($\tau_{1/2}$, мин.) показывает, за сколько минут будет достигнуто превращение 50 % сорбента в солевую форму в условиях данной концентрации сорбтива, скорости потока жидкости при пропускании через сорбент.

Под коэффициентом диффузии (D , см²/с) понимается количество вещества m , диффундирующего через площадь в 1 см² за единицу времени ($\tau=1$ с) при градиенте концентрации $(dc/dK)=1$. Здесь c – концентрация, K – коэффициент распределения [13].

Ход эксперимента. Аликвоту анионита регенерировали стократным избытком 4%-ного раствора NaOH против стехиометрии, омывали от избытка щелочи и продуктов регенерации обескремненной водой. Таким образом, аниониты были переведены в гидроксидную ионную форму.

После отделения центрифугированием избыточной влаги были взяты точные навески влажных ионитов для кинетических опытов, а также для определения их влагосодержания.

Определение влагосодержания анионитов. Навески набухших анионитов переносили в центрифужные стаканчики с пористым дном для удаления адгезионной жидкости, центрифугировали 5 мин. при числе оборотов 1500/мин в течение разного времени и взвешивали.

Для определения влагоемкости навески набухших анионитов, взятые на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г, помещали в предварительно высушенные до постоянной массы бюксы (минимум два). Затем помещали их в сушильный шкаф и выдерживали в нем при 100°C.

Высушивание ионитов и взвешивание бюксов с навесками повторяли до достижения постоянства их массы. Влагосодержание рассчитывали по уравнению:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}, \quad (1)$$

где m_1 – масса бюкса с набухшим ионитом до высушивания, m_2 – то же, после высушивания, m_0 – масса пустого бюкса. Основные характеристики определения влагосодержания представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели набухания анионитов

Анионит	Влагоемкость, г H ₂ O/г ионита	Удельный объем, см ³ /г		Коэффициент набухания
		в набухшем состоянии	в ненабухшем состоянии	
АВ-17-8	1,41	2,28	1,45	1,42
Варион АДМ	1,46	2,30	1,50	1,44

Из данных табл. 1 можно сделать заключение о практически равном содержании воды в набухших образцах. В дальнейшем эксперименте массу сухой навески рассчитывали, основываясь на влагосодержании навески влажной: $g = g_{\text{вл}} \cdot (1 - w)$, г., где w – влагосодержание ионита.

Исследование кинетики сорбции. 500 см³ раствора кислоты из мерной колбы переносили в стеклянный стакан объемом ≈ 1000 см³ и помещали его на столикмагнитной мешалки. При работающей мешалке струей этого же раствора кислоты, набранной в пипетку из стакана, смывали в него точную ($\pm 0,0002$ г) навеску ионита с часового стекла и включали секундомер.

Чтобы оценивать кинетические параметры ионообмена при сорбции хлорид-ионов ОН-анионитами по реакции: $R-OH + HCl \rightleftharpoons R-Cl + H_2O$, использованы растворы HCl с концентрацией $1 \cdot 10^{-3} \dots 10 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

В кинетическом опыте в статических условиях нужно соблюдать постоянство объема раствора, и подбирать такое соотношение «количество вещества в растворе - обменная емкость навески ионита», чтобы концентрация сорбтива

изменилась к концу эксперимента не более чем на 10 % [14]. В этом случае можно обоснованно полученный результат отнести к раствору именно данной концентрации. Чтобы выполнить требование неизменности объема, нельзя отбирать аликвоты раствора для анализа.

Поэтому контроль остаточного содержания кислоты в растворе осуществляли путем измерения его удельного электрического сопротивления в течение всего эксперимента. С этой целью в жидкость были помещены платиновые электроды площадью 1 см^2 , закрепленные стеклянными струнами на расстоянии друг от друга в 1 см, соединенные с кондуктометром ММЗЧ-04. Через фиксированные промежутки времени измеряли удельное электрическое сопротивление ρ (Ом·см) раствора.

По полученным значениям ρ рассчитывали электропроводность (κ) раствора. Напомним, что κ величина, обратная значению удельного электрического сопротивления (ρ), т. е. $\kappa=1/\rho$ (Ом⁻¹·см⁻¹). Следовательно, при уменьшении концентрации HCl в процессе ионного обмена удельное электрическое сопротивление раствора возрастает, в то время как электропроводность уменьшается.

Удельная электропроводность раствора электролита (κ) – электропроводность столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения в 1 см^2 (См/м или Ом⁻¹·см⁻¹). То есть условия измерения ρ в данном эксперименте допускают считать полученные значения удельным электрическим сопротивлением.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность объема электролита, содержащего 1 моль-эquiv растворенного вещества, заключенного между параллельными инертными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга (См·м²/моль или Ом⁻¹·г-эquiv⁻¹·см²) [15, 16].

При расчете удельной электропроводности учитываются все присутствующие в растворе ионы, поэтому:

$$\kappa = \sum \lambda_i c_i / 1000, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (2)$$

В соответствие с теорией Аррениуса, электрические заряды может переносить только ионная форма вещества [15]. Поэтому при расчетах величины κ нужно учитывать степень диссоциации соединений, так как эквивалентная электропроводность $\lambda_i = \lambda_0 \cdot \alpha$.

Здесь λ_0 – предельная ионная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и температуре 25°C ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$); α – степень диссоциации вещества.

Так как HCl является кислотой сильной (константа диссоциации 1·107) [17], то приняли, что в указанном интервале концентраций степень ее диссоциации $\alpha=1$, поэтому в данном случае $\lambda_i = \lambda_0$.

В растворе HCl присутствуют OH^- , Cl^- и H^+ – ионы. Концентрация двух последних равна концентрации сорбтива. Количество гидроксид-ионов рассчитывали, исходя из ионного произведения воды: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Концентрация гидроксид-ионов равна: $[\text{OH}^-] = K_w / c_{\text{HCl}}$, где c_{HCl} исходных растворов изменяется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В этих растворах концентрация OH^- – ионов равна $1 \cdot 10^{-11} \div 1.5 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³. Электропроводность системы κ равна:

$$\kappa = \left(\lambda_0^{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} + \lambda_0^{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \right) \cdot 10^{-3}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (3)$$

Так как концентрация OH^- – ионов меньше концентрации других ионов на несколько порядков, при расчете удельной электропроводности этими значениями, несопоставимыми с концентрацией исходных растворов кислоты, можно пренебречь. Кроме того, так как $c_{\text{H}^+} = c_{\text{Cl}^-}$, то выражение (3) преобразуется в уравнение (4):

$$\kappa = c_{\text{HCl}} \cdot \left(\lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-} \right) \cdot 10^{-3}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (4)$$

$$\lambda_0^{\text{H}^+} = 349,8 \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \lambda_0^{\text{Cl}^-} = 76,3 \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} [17]$$

$$c_{HCl} = \frac{\chi \cdot 10^3}{\lambda_o^{H^+} + \lambda_o^{Cl^-}} = \frac{\chi \cdot 10^3}{426,1}, \text{ экв} / \text{дм}^3. \quad (5)$$

Для определения остаточной концентрации HCl в реакционной среде были построены градуировочные графики в координатах «κ - c_{HCl}». Затем, рассчитав по величине измеренного удельного электрического сопротивления ρ значение κ, по графику находили искомую c_{HCl}.

Количество сорбированных хлорид-ионов рассчитывали по уравнению: $a = (c_1 - c_2) \cdot V / g$, моль-экв/г, где c₁ и c₂ – концентрация кислоты в растворе исходная и остаточная, моль-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; g – сухая навеска, г. Кинетические кривые сорбции показаны на рис. 1.

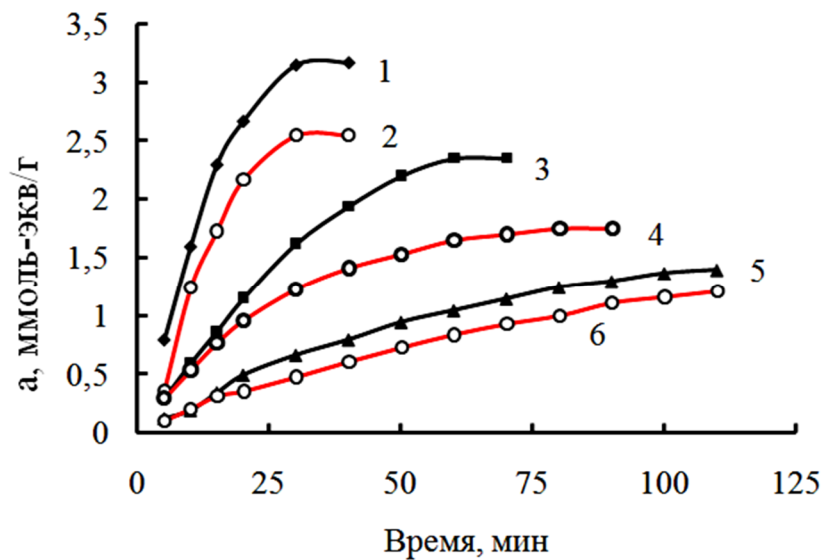


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции хлорид-ионов анионитами Варион АДМ (1,3,5) и АВ-17-8 (2,4,6) из растворов HCl сконцентрацией 2,0 (1,2); 1,0 (3,4) и 0,6 (5,6) ммоль-экв/дм³

Эксперименты продолжались до достижения состояния равновесия, при котором концентрация кислоты не изменялась. Положение кривых на рис. 1 свидетельствует о более высокой емкости поглощения хлорид-ионов анионитом Варион АДМ. При этом в процессе сорбции хлорид-ионов из раствора с концентрацией 0,6 ммоль-экв/дм³ равновесие не достигнуто (табл. 2).

Сорбция хлорид-ионов анионитами из растворов HCl

Марка анионитов	Концентрация соляной кислоты, ммоль-экв/дм ³			
	0,6*	1,0	2,0	3,0
	Сорбция Cl-ионов, моль-экв/г			
Варион АДМ	1,40	2,35	3,15	3,40
АВ-17-2П	1,25	1,75	2,55	3,20
Разница в сорбции, %	12	25	19	8

*Состояние равновесия не достигнуто в связи с низкой скоростью процесса

Разница в эффективности сорбции хлорид-ионов возрастает при снижении концентрации кислоты. То есть в сильно разбавленных растворах анионит Варион АДМ предпочтительнее к использованию при обессоливания воды на второй ступени ее обработки, когда концентрация анионов после Н-катионирования по второй ступени невелика.

Однако в динамических условиях важны кинетические характеристики. Время достижения равновесия меньше для анионита Варион АДМ. Особенно существенна разница в растворах с концентрацией $c_i < 1$ ммоль-экв/дм³.

Наиболее информативны коэффициенты диффузии D_i иона. Для оценки величины D_i используются разные способы расчета, выбор которого определяется механизмом ионообменной реакции [18]. В [19] предложено приближенное уравнение для оценки механизма диффузии:

$$F = \left(\frac{9\bar{D}}{r^2} \right) \cdot \frac{t}{F} - 3H, \quad (6)$$

где F – степень превращения анионита в солевую форму; r – радиус зерна ионита, см; t – время, соответствующее степени превращения анионита; D – коэффициент диффузии, см²/с.

То есть это уравнение прямой в координатах $F - t/F$. При этом $(9D/r^2)$ – тангенс угла наклона прямой зависимости $F - t/F$ к оси абсцисс. Тогда $D = \text{tg}\varphi \cdot r^2/9$. Пример графической зависимости $F - t/F$ представлен на рис. 2.

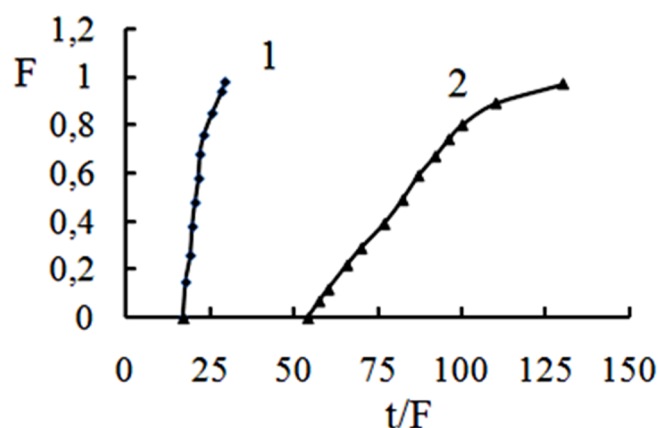


Рис. 2. Вид кинетических кривых сорбции хлорид-ионов анионитом АВ 17-8 из растворов HCl с концентрацией 1,0 (1) и 0,6 (2) ммоль-экв/дм³

Параметр Н – отрезок, отсекаемый прямой на оси t/F. Величина Н может служить характеристикой кинетического режима процесса. Параметр Н, тем больше, чем меньше концентрация раствора кислоты. Для обоих анионитов зависимость Н от концентрации практически одинакова.

Согласно [19], если величина $H \neq 0$, т. е. прямая не выходит из начала координат, это значит, что чисто внутренняя диффузия отсутствует. Так как параметр Н увеличивается с разбавлением, следовательно, увеличивается вклад внешней диффузии в массоперенос. Эти обстоятельства свидетельствуют о смешанно-диффузионном характере кинетики. Поэтому коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению (6) [19]. Результаты расчета показаны в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии (см²/с) хлорид-ионов анионитами из растворов соляной кислоты

Анионит	Концентрация HCl, ммоль-экв/дм ³		
	0,6	1,0	2,0
Варион АДМ	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$3,12 \cdot 10^{-7}$	$5,18 \cdot 10^{-7}$
АВ-17-8	$0,45 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$

Данные табл. 3 свидетельствуют о безусловном преимуществе анионита Варион АДМ по кинетическим параметрам. При сорбции хлорид-ионов коэффициенты диффузии в этот анионит больше чем в реакции обмена с анионитом

АВ-17-8 от 1,6 до 2-х раз. Причем в данной системе коэффициенты диффузии возрастают с концентрацией HCl. Это возможно только в случае пленочной, т. е. внешнедиффузионной кинетики. При внутридиффузионной лимитирующей стадии массопереноса коэффициент диффузии не зависит от концентрации поглощаемого иона [13].

При практической реализации сорбционного процесса в рабочем цикле это означает, что через фильтр с анионитом Варион АДМ очищаемую воду можно пропускать с большей линейной скоростью, чем через почти аналогичный анионит АВ-17-8. Из чего следует, что производительность установки может быть увеличена без снижения эффективности обессоливания, что способствует более надежной работе всей системы, потому что такой фильтр может обеспечить необходимый ресурс в форсмажорных ситуациях.

Десорбция хлорид-ионов из анионитов. Способность ионитов к регенерации – один из важных факторов, который учитывается на практике при выборе ионообменника. Глубина десорбции зависит от расхода регенеранта, его концентрации, скорости пропускания раствора через фильтр. Лучшие результаты регенерации получены при использовании 4 %-ного раствора NaOH [1]. Эта концентрация признана наиболее оптимальной. Применение более концентрированного раствора вызывает сильное сжатие гранул ионита, что затрудняет диффузию вытесненного иона из твердой фазы и снижает эффективность процесса восстановления сорбционной способности фильтра. Менее концентрированные растворы требуют применения большого объема жидкости, что в технологическом плане нерационально, так как возрастает сброс агрессивных сточных вод.

Аниониты были подготовлены к проведению эксперимента следующим образом. В динамических условиях через слой анионита пропускали раствор HCl с концентрацией 0,5 моль-экв/дм³ до выравнивания содержания кислоты в исходном и пропущенном через анионит растворе. Отмытая от избытка хлорид-ионов загрузка лабораторного фильтра была высушена на воздухе. Далее одинаковые навески анионитов выдерживали в воде в течение суток для набуха-

ния, после чего переносили их в хроматографические колонки, и затем со скоростью потока 2,5 м/ч пропускали раствор щелочи в количестве 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 объемов, кратных объему анионита в колонке. Полная обменная емкость (ПОЕ) в динамических условиях обоих анионитов равна 1,35 ммоль-экв/см³ набухшего образца, то есть одинаковая.

После удаления дистиллированной водой избытков регенерационного раствора и продуктов десорбции, через слои анионита пропускали раствор соляной кислоты с концентрацией 3 ммоль-экв/дм³. Таким способом были получены выходные кривые сорбции хлорид-ионов и определена восстановленная обменная емкость (ВОЕ) анионита в каждой колонке. Ее зависимость от количества израсходованного реагента отражает рис. 3.

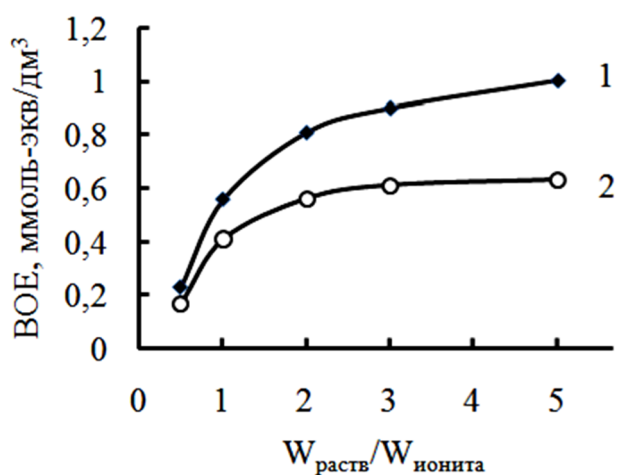


Рис. 3. Зависимость восстановленной обменной емкости анионитов от расхода раствора щелочи на регенерацию. Варион АДМ АВ-17-8

Из положения кривых следует, что обменная емкость анионита Варион АДМ эффективнее восстанавливается, чем таковая у АВ-17-8 при любых затратах щелочного раствора. Кроме того, судя по кривым, достаточно трех приведенных объемов раствора для десорбции хлорид-ионов из анионита. Дальнейшее увеличение расхода щелочного раствора приводит к незначительному возрастанию обменной емкости, что нерационально как с экономических, так и с экологических позиций.

При расходе раствора в количестве $3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ионита восстановленная емкость анионита Варион АДМ составляет 67 % от ПОЕ, а АВ-17-8 – всего 44%. По нашим предположениям такая же тенденция должна прослеживаться и при оценке рабочей обменной емкости анионитов.

Согласно принятым нормам, промышленный фильтр считается отработавшим и выводится на регенерацию, если в фильтрате обнаруживается 0,1 моль-экв/дм³ удаляемых анионов [1], так как в этом случае защитная функция анионообменника исчерпана. Обменная емкость до достижения «проскока» сорбтива – рабочая обменная емкость (РОЕ), зависит от скорости потока, концентрации анионов в растворе, ряда других параметров, в том числе кинетических свойств анионита [1].

Массоперенос хлорид-ионов обеспечен в ионитах равными возможностями, так как они содержат практически одинаковое количество воды (табл. 1). Но, так как кинетические показатели анионита Варион АДМ выше, резонно предположить у него более высокую рабочую обменную емкость, что и подтвердили опыты в динамических условиях (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость рабочей обменной емкости анионитов от расхода раствора щелочи на регенерацию. Варион АДМ 2 - АВ-17-8

При расходе раствора $3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ионита рабочая обменная емкость анионита Варион АДМ составляет 60 % от ВОЕ, а АВ-17-8 – всего 45%.

То есть преимущество анионита Варион АДМ очевидно и по величине обменной емкости, и по кинетическим данным, что является экспериментально

обоснованной рекомендацией для его использования в системе ионитного обессоливания природных вод.

Заключение. Выбор оптимального режима любого технологического процесса предполагает осуществление предварительных испытаний. В работе в результате изучения кинетических характеристик сорбции хлорид-ионов из растворов соляной кислоты разной концентрации установлена целесообразность использования в установках обессоливания воды анионита Варион АДМ, который в сравнении с анионитом АВ-17-8 обеспечивает большую сорбционную емкость при одинаковой линейной скорости потока.

Механизм ионообмена смешанный, но с преобладанием доли внешне-диффузионного этапа массопереноса. Преимущество анионита Варион АДМ обусловлено более высокими значениями коэффициентов диффузии (в 1,6 – 2 раза). Кроме того, при одинаковых затратах щелочного раствора на десорбцию поглощенных хлорид-ионов, восстановленная обменная емкость больше на 23 %, а рабочая – на 15 %, чем таковые у анионита АВ-17-8. Быстрое поглощение сорбтива позволяет использовать адсорбер при высоких скоростях потока очищаемой среды без снижения качества фильтрата. От этого зависят производительность оборудования и, следовательно, габариты фильтра. Очевидное преимущество рекомендованного анионита проявляется также с экологических позиций, так как меньше удельный расход NaOH на обессоливание 1 м³ воды.

Список литературы

1. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа, 1986. 352 с.
3. Водоподготовка / Под ред. О.И. Мартыновой. М.: Атомиздат, 1977. 352 с.
4. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техніка, 1976. 159 с.

5. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 350 с.
6. ОСТ 11 029.003-80. Изделия электронной техники. Вода, применяемая в производстве. 1981. 68 с.
7. Komeda Tadao. Ультрачистая вода для полупроводниковой промышленности и ее применение // Канкё гидзюцу, Environ. Conserv. Eng. 1985. Vol. 14, № 4. С. 353-358.
8. Ода Кэндзуки. Установка получения особо чистой воды // Denshizairyo. Electron. Parts and Mater. 1991. Vol. 30, № 11. Suppl. С. 108-113.
9. Луфт Б.Д., Шустина Б.Д. Очистка деталей электронных приборов. М.: Энергия, 1968. 320 с.
10. Иваневич Е.Б., Сиволов В.А., Цветкова Л.Ю. Анализ состава жидких технологических сред, применяемых в технологии БИС и СБИС // Электронная техника. Сер. Управление качеством, стандартизация, метрология, испытания. 1988. № 4. С. 131-136.
11. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 1. С. 102-110.
12. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
13. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
14. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская. Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
15. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
16. Практикум по физической химии / под. ред. Буданова В.В., Воробьева Н.К. М.: Высш. шк., 1986. 351 с.
17. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
18. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматография. Метод разделения ионов. М.: ИИЛ, 1949. 333 с.

19. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. Неизбирательный обмен в динамических условиях // Журн. физ. химии. 1980. Т. LI, № 4. С. 49-53.

References

1. Grebenyuk V.D., Mazo A.A. Water demineralization with ion exchangers. Moscow: Chemistry, 1980. 256 p.
2. Kulsky L.A., Strokach P.P. Technology of natural water purification Kiev: Vishcha school. 1986. 352 p.
3. Water treatment / Ed. O.I. Martynova. M: Atomizdat, 1977. 352 p.
4. Grebenyuk V.D. Electrodialysis. Kiev: Technika, 1976. 159 p.
5. Dytnerky Yu.I. Reverse osmosis and ultrafiltration. M: Chemistry, 1978. 350 p.
6. OST 11 029.003-80. Electronic products. Water used in production. 1981. 68 p.
7. Komeda Tadao. Ultrapure water for the semiconductor industry and its application / Tadao Komeda // Kankē gijutsu, Environ. Conserv. Eng. 1985. Vol. 14, No. 4. P. 353-358.
8. Oda Kenzuki. Installation of obtaining ultrapure water // Denshi zairyo. Electron. Parts and Mater. 1991. Vol. 30, N. 11. Suppl. P. 108-113.
9. Luft B.D., Shustina B.D. Cleaning of electronic parts. M: Energiya, 1968. 320 p.
10. Ivanevich E.B., Sivovolov V.A., Tsvetkova L.Yu. Analysis of the composition of liquid technological media used in LSI and VLSI technology // Electronic engineering. Ser. Quality management, standardization, metrology, testing. 1988. No. 4. P. 131-136.
11. Slavinskaya G.V., Kurenkova O.V. Sorption and chromatographic processes. 2019. Vol. 19. No. 1. P. 102-110.
12. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Chemistry, 1970. 336 p.

13. Gelferich F. Ionites: Fundamentals of ion exchange. M.: Publishing house of foreign. lit., 1962. 490 p.
14. Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya. N.L. Research methods of ion exchangers. M.: Chemistry, 1976. 208 p.
15. Izmailov N.A. Electrochemistry of solutions. M: Chemistry, 1976. 488 p.
16. Workshop on physical chemistry / under. ed. V.V. Budanova, N.K. Vorobyova M.: Higher. shk., 1986. 351 p.
17. A quick reference book of physical and chemical quantities / Under. ed. A.A. Ravdel and A.M. Ponomareva. L.: Chemistry, 1983. 232 p.
18. Boyd D.E., Adamson A.V., Myers L.S. Chromatography. Ion separation method. M: IIL, 1949. 333 p.
19. Kuzminykh V.A., Meleshko V.P. Non-selective exchange in dynamic conditions // Zh. physical chemistry. 1980. T. L1, No. 4. P. 49-53.

Славинская Галина Владимировна – д-р хим. наук, профессор Воронежского государственного технического университета

Куренкова Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, преподаватель химии кадетского корпуса (инженерная школа) Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КОНТЕКСТЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

*Я.О. Шабловский**

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

**Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Структурная чувствительность свойств материала обуславливается характером анизотропии его строения и, в особенности, уровнем проявления анизотропии – молекулярным, мезоскопическим либо макроскопическим. Поликристалличность большинства технически значимых материалов отнюдь не нивелирует анизотропию зёрен, составляющих материал. Напротив, хорошо известно, что текстурированный поликристалл анизотропен и во многих аспектах сравним с монокристаллом. Наряду с анизотропией, ещё одним фундаментальным свойством кристаллического состояния вещества является его полиморфизм. Обычно полиморфизм материала серьёзно затрудняет его получение и в ещё бóльшей степени – его практическое применение, поэтому в материаловедении полиморфизм расценивается как нежелательное явление. Сущность выдвигаемого подхода заключается в том, чтобы использовать закономерности этого явления для решения обратной задачи кристаллохимии. А именно, предлагается руководствоваться преемственностью кристаллических структур, анализируя их на основе результатов экспериментального исследования индикативных свойств. Нами рассмотрены индикативные кристаллохимические свойства для разных типов материалов. Особое внимание уделено первичным и средним ферроикам.

Ключевые слова: кристаллический материал, анизотропия, структурная чувствительность

STRUCTURAL ANALYSIS OF CRYSTALLINE MATERIALS WHILE SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF CRYSTAL CHEMISTRY

*Ya.O. Shablowsky**

*Gomel State Technical University,
Belorussia, 246746, Gomel, prosp. Oktiabria, 48*

**Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,*

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

The notions of structure and anisotropy are the fundamental ones both for crystal chemistry and for material science. Crystal anisotropy is due to crystalline materials consisting of periodically repeating arrays of structural units. This article deals with cases when a crystal structure cannot be determined univocally from a three-dimensional diffraction pattern. Structural sensitivity of material properties is determined by the structure anisotropy and in particular by the specific level of the anisotropy manifestation. Another fundamental property of crystalline state is polymorphism. As a rule it is regarded as an undesirable phenomenon since it usually inhibits synthesis of a material and so much the worse it encumbers practical applications of materials. The essence of the approach we advance in the paper is including analysis of the crystal polymorphism while solving the reverse problem of crystal chemistry. Namely, we propose to use the regular succession of crystal structures when analyzing the results of its indicative properties experimental study. We have explored indicative crystallochemical properties for various types of crystalline materials with special attention paid to primary and intermediate ferroics.

Keywords: crystalline material, anisotropy, structural sensitivity

Введение. Корректный учёт анизотропии имеет важное значение не только для воспроизводимости функционально значимых свойств материала при его получении [1], но и для его эффективного использования [2]. Предмет нашего исследования – анизотропия кристаллических материалов как проявление структурной чувствительности их свойств.

До настоящего времени теоретические исследования в указанном направлении ограничивались систематизацией экспериментальных данных и их эмпирическими обобщениями [3, 4].*) Авторы [6] обратили внимание на эффект регуляризации структуры: при изменении регулярности в строении вещества со-

*) Существует мнение [5], что проблему структурной чувствительности кристаллической анизотропии невозможно решить на основе фундаментальных принципов

размерно изменяются его структурно-чувствительные свойства, причём изменения свойств обратимы в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Регулярность структуры означает наличие закономерной пространственной повторяемости конфигураций структурных единиц, а потому ограничивает вариативность таких конфигураций. Присущий всем кристаллическим фазам полиморфизм делает «многомерной» прямую задачу кристаллохимии, но в то же время существенно расширяет возможности выбора аналитических средств решения обратной задачи кристаллохимии – структурного анализа кристаллического материала на основе результатов экспериментального исследования его свойств. Полиморфные превращения, как и всякий рекристаллизационный процесс, обнаруживают закономерную преемственность структур [7]. Об их взаимном соотношении для смежных модификаций кристаллической фазы можно судить по характеру изменений совокупности свойств кристаллического образца при его полиморфном превращении. Благодаря этому решение обратной задачи кристаллохимии для конкретной структуры удаётся свести к анализу набора индикативных свойств, совокупность которых выявляет специфические черты этой структуры и присущих ей трансформаций. Далее мы рассмотрим индикативные кристаллохимические свойства разных типов материалов.

Моноферроики и смешанные ферроики

Полиморфному превращению кристалла естественно сопоставить конечное множество \mathcal{F} элементов группы Гесселя, утрачиваемых (либо приобретаемых) его структурой при этом превращении:

$$\mathcal{F} = g^{\bullet} \setminus g, \quad (1)$$

где g^{\bullet} – группа Гесселя высокотемпературной модификации (ВТМ), g – группа Гесселя низкотемпературной модификации (НТМ). Кристаллы, полиморфным превращениям которых соответствуют непустые множества \mathcal{F} , разделяют на ферроики различных рангов [8]. По определению, ранг \mathcal{R} ферроика равен тен-

зорному рангу основного кристаллографического инварианта множества \mathcal{F} . При этом выделяют первичные ферроики ($\mathfrak{R}=1$ либо 2), средние ферроики ($\mathfrak{R}=3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathfrak{R} \geq 5$).

В силу общего принципа Кюри диссимметрия, появляющаяся в системе, должна наличествовать в причинах, обусловивших эту диссимметрию. Полиморфные превращения индуцируются изотропными воздействиями – охлаждением/нагревом и (или) гидростатическим сжатием. Понижение симметрии анизотропной структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропия внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счёт того, что при переходе в НТМ кристаллы разбиваются на домены. Симметрия структуры отдельного домена ниже симметрии структуры ВТМ, но расположение доменов в кристалле НТМ подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе, вследствие чего симметрия кристалла в целом до и после перехода неизменна: структура отдельного домена имеет симметрию группы g , тогда как симметрия полидоменного кристалла НТМ в целом соответствует группе g^* .

Явление доменизации хорошо известно, однако обычно подразумевается, что оно свойственно сегнетоэлектрикам и магнетикам. В действительности доменизация имеет место у всех ферроиков [8]. При этом существует определённое внешнее воздействие, способное монодоменизировать кристалл НТМ, а при своей инверсии – «переключать» (реориентировать) упорядоченную конфигурацию структурных единиц НТМ из одного стабильного состояния в другое, энергетически эквивалентное стабильное состояние.

У первичных ферроиков с полярной НТМ, часто называемых сегнетоэлектриками, такая бистабильность структуры проявляется в способности к реполяризации, благодаря чему процессы их монодоменизации и переключения хорошо изучены. Воздействия, обеспечивающие монодоменизацию и последующее переключение бистабильной структуры полиморфных кристаллов с неполярной НТМ, указаны в табл. 1 и 2, где приняты следующие обозначения: E_i

($i = 1, 2, 3$) – напряжённость электрического поля, X_v ($v = 1, 2, \dots, 6$) – механическое напряжение, \dot{M}_i – момент кручения.

В табл. 1 перечислены полиморфные превращения неполярных первичных ферроиков. Монодоменизация структуры их НТМ обеспечивается одиночным механическим воздействием. Кристаллы, испытывающие такие переходы, являются ферроиками второго ранга, а точнее, моноферроиками второго ранга. Уточнение необходимо ввиду того, что кристаллы, монодоменизируемые механическим напряжением, также встречаются среди первичных ферроиков с полярной НТМ. В последнем случае имеет место сочетание признаков ферроиков первого и второго рангов, т.е. кристаллы являются смешанными первичными ферроиками. В табл. 2 перечислены полиморфные превращения неполярных средних ферроиков. При таких переходах монодоменизация структуры НТМ обеспечивается парным воздействием.

Таблица 1

Неполярные моноферроики второго ранга

Группа симметрии НТМ	Группа симметрии ВТМ	Монодоменизирующее воздействие
$\bar{3}$	$\bar{3}m; m\bar{3}; m\bar{3}m; 6/m; 6/mmm$	\dot{M}_3
$\bar{4}$	$422; \bar{4}3m; \bar{4}2m; 4/mmm; m\bar{3}m$	
$6/m$	$6/mmm$	
$4/m$	$m\bar{3}m; 4/mmm$	
$2/m$	$m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/mmm; 4/mmm; mmm$	X_6
	$6/m; 4/m$	$\dot{M}_3; X_6$

Вернёмся к соотношению (1). Множеству \mathcal{F} соответствует набор кристаллографических инвариантов \mathcal{J}_n ($n = 1, 2, \dots$), описывающих тензорные свойства, которыми обладает НТМ, но не обладает ВТМ в силу того, что эти свойства запрещены симметрией структуры ВТМ:

$$\mathcal{J}_n \in (\hat{\mathcal{S}} \setminus \hat{\mathcal{S}}^\bullet), \quad (2)$$

где $\hat{\mathfrak{S}}$ и $\hat{\mathfrak{S}}^*$ – множества инвариантов групп g и g^* соответственно. Инвариант низшего ранга в наборе (2) – основной инвариант – характеризует главный эффект, обусловленный понижением симметрии структуры, и таким образом определяет кристаллохимическую природу соответствующего полиморфного превращения. При полиморфных превращениях ферроиков первого ранга основным инвариантом является поляризация решётки, а при полиморфных превращениях ферроиков второго ранга – её упругая деформация. Смешанным ферроикам свойственны несколько (не менее двух) кристаллохимически эквивалентных основных инвариантов. Все инварианты J_m обусловлены одним и тем же искажением структуры $g^* \rightarrow g$, поэтому при любой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону. Следовательно, температурные зависимости инвариантов J_m совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей.

Таблица 2

Неполярные средние ферроики

Переход	Монодоменизирующие воздействия	Соотношения прямой пропорциональности тензорных величин
1	2	3
$m\bar{3}m - 32^*$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$	$d_{11} \sim d_{14} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 32^*$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	
$6/mmm - 32^*$	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	
432 – 32*	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim d_{14} \sim c_{14}$
622 – 32*	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim c_{14}$
$\bar{3}m - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{11} \sim d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$\bar{6}2m - 32^*$	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - \bar{6}2m$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	–

Продолжение табл. 2

1	2	3
$m\bar{3} - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;$	$d_{14} \sim \wp_{11}$
$m\bar{3}m - 23$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6$	$d_{14} \sim d_{36} \sim \wp_{11}$
$4/mmm - \bar{4}2m$	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	
$m\bar{3}m - 422$	$E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 422$		
$6/mmm - 622$		
$6/mmm - 222$	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6$ $E_1\dot{M}_1; E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{14} \sim d_{25} \sim d_{36} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{22} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 222$		
$mmm - 222$		
$m\bar{3} - 222$		
$m\bar{3}m - 222$		
$\bar{4}3m - 222$		
$4/m - \bar{4}$		
$422 - 222$	E_3X_6	—
$622 - 222$		
$432 - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$	—
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$		
$m\bar{3}m - 432$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	—
$\bar{4}3m - 23$		
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	—
$\bar{4}2m - 222$	$E_3\dot{M}_3$	—
$m\bar{3}m - \bar{3}m$	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	—
$m\bar{3} - \bar{3}m$		
$6/mmm - \bar{3}m$		

В частности, для кристаллов, испытывающих переходы из модификаций со структурами, отвечающими группам $m\bar{3}m$ либо $4/mmm$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 422, а также для кристаллов, испытывающих переходы из модификации со структурой, отвечающей группе $6/mmm$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 622, имеет место взаимосвязь

$$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}, \quad (3)$$

где d_{iv} – пьезокоэффициент, \wp_{ij} – компонента псевдотензора гирации. Волна \sim обозначает прямую пропорциональность между величинами, т.е. совпадение их температурных и барических зависимостей с точностью до постоянного множителя:

$$\frac{d_{14}}{\wp_{11}} = \text{const}, \quad \frac{\wp_{11}}{\wp_{33}} = \text{const}. \quad (4)$$

Такое совпадение позволяет прогнозировать температурную (либо барическую) зависимость пьезокоэффициента по известной температурной (либо, соответственно, барической) зависимости гиротропии. Примером может служить оценка температурной зависимости пьезокоэффициента d_{14} трихлорокупрата (II) цезия CsCuCl_3 , испытывающего при температуре $T \approx 423\text{K}$ полиморфный переход 622 – 6/mmm (точнее, $P6_322$ – $P63/mmc$). Представленная на рис. 1 зависимость $d_{14}(T)$ рассчитана нами на основе результатов измерений гиротропии CsCuCl_3 , выполненных в работе [9]. Ограниченный объем имеющихся в литературе данных не позволил определить для CsCuCl_3 численные значения коэффициентов пропорциональности, отвечающих линейным корреляциям (4). По этой причине зависимость $d_{14}(T)$ представлена на рис. 1 в относительных единицах.

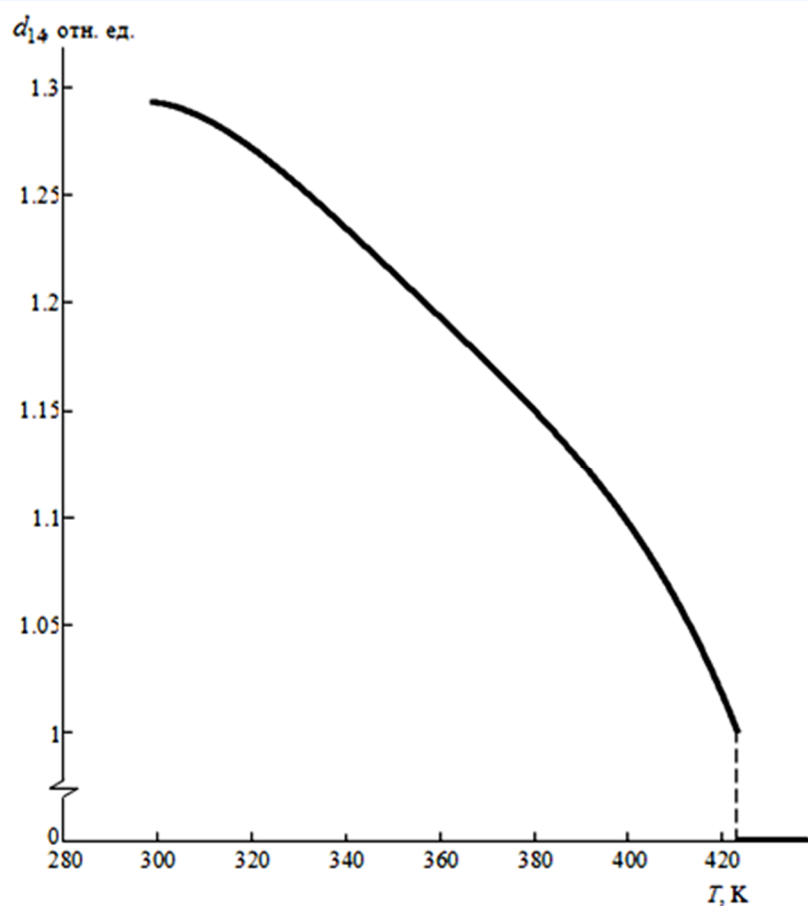


Рис. 1. Температурная зависимость пьезокоэффициента трихлорокупрата (II) цезия CsCuCl_3

Для средних ферроиков соотношения типа (3) между пьезокоэффициентом d_{iv} , модулем упругости $c_{\mu\nu}$ и/или компонентами φ_{ij} псевдотензора гирации приведены в последнем столбце табл. 2. Прочерк означает отсутствие таких взаимосвязей.

Основное практическое значение указанных в табл. 2 линейных корреляций – прогнозирование температурных и барических зависимостей величин, прямое измерение которых может быть затруднительным или даже невозможным. Проиллюстрируем сказанное соотношением $d_{11} \sim c_{14}$ для НТМ диоксида кремния SiO_2 (α -кварц). Экспериментальные значения d_{11} и c_{14} [10], соответствующие одной и той же температуре ($293^\circ\text{K} \leq T \leq 846^\circ\text{K}$), были использованы нами в качестве координат точек, наносимых на плоскость $(d_{11}; c_{14})$. Зависимость $d_{11}(c_{14})$, полученная таким построением, представлена на рис. 2.

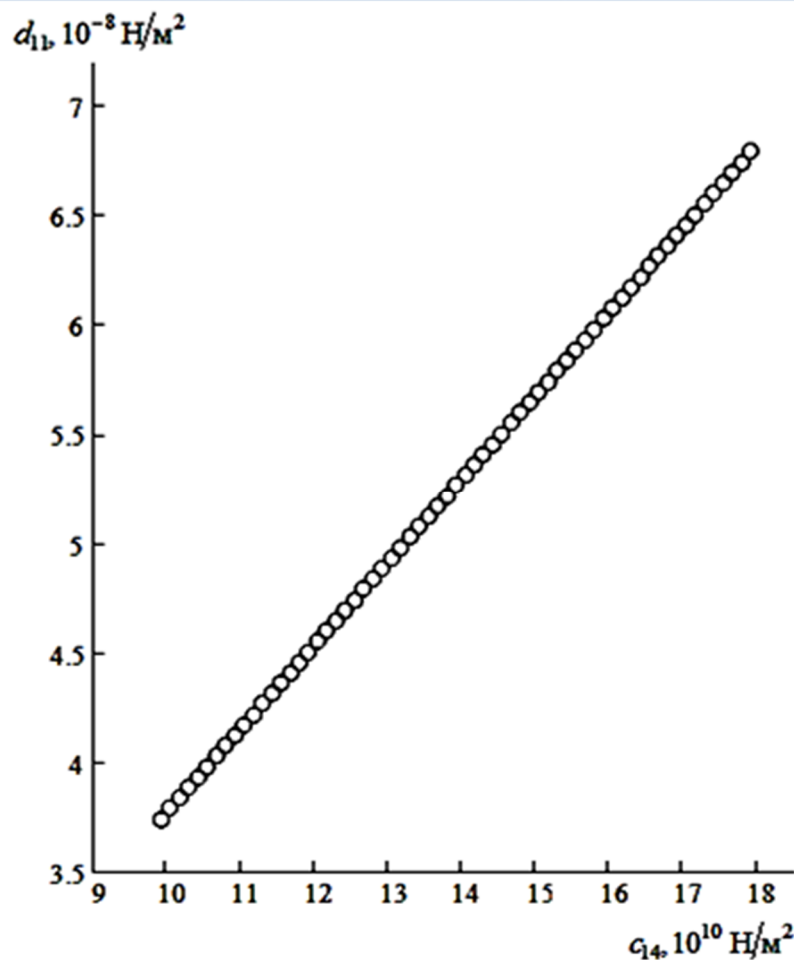


Рис. 2. Взаимная корреляция модуля упругости c_{14} и пьезокоэффициента d_{11} монокристаллического диоксида кремния SiO_2

Большинство первичных ферроиков являются смешанными, тогда как в классе средних ферроиков, наоборот, преобладают моноферроики. Полиморфные превращения моноферроиков четвертого ранга указаны в нижних ячейках табл. 2, отделённых двойной горизонтальной линией от основной части, посвящённой ферроикам третьего ранга. Полиморфные превращения смешанных средних ферроиков в табл. 2 отмечены звёздочкой. Класс высших ферроиков исчерпывается семью переходами: $23 - 222$, $m\bar{3}m - m\bar{3}$, $m\bar{3}m - 4/mmm$, $m\bar{3}m - mmm$, $m\bar{3} - mmm$, $4/mmm - mmm$, $6/mmm - mmm$. Монодоменизация структуры НТМ высших ферроиков, по-видимому, практически невозможна, поскольку при названных переходах различия между ВТМ и НТМ проявляются в анизотропных эффектах третьего и более высоких порядков.

Полярные кристаллы

Для полярных структур определяющим фактором служит наличие электрической поляризации P , которая может иметь пироэлектрическую либо сегнетоэлектрическую природу. Многие авторы не разграничивают эти два вида поляризации и рассматривают сегнетоэлектрики как разновидность пироэлектриков [11], хотя «типичные» полярные структуры, обнаруживаемые в подавляющем большинстве случаев, оказываются сегнетоэлектрическими. Истинные (несегнетоэлектрические) пироэлектрики встречаются сравнительно редко.*). С сегнетоэлектриками их роднит наличие пироэлектрических свойств, сходство которых усиливается в области сверхнизких температур, в которой все полярные кристаллы обнаруживают выраженное термодинамическое подобие температурного поведения пироэлектрического коэффициента Π . Термодинамический анализ, основанный на геометрической формализации однокомпонентных фазовых равновесий [12], показал:

$$P|_{T=0} = 0; \quad \Pi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

В то же время, с кристаллохимической точки зрения пироэлектрическая поляризация структуры существенно отличается от сегнетоэлектрической.

Благодаря способности сегнетоэлектриков к доменизации их поляризация может под действием внешнего электрического поля реориентироваться у полярной (сегнетоэлектрической) модификации и индуцироваться у неполярной (параэлектрической) модификации того же кристалла. В то же время, у пироэлектриков поляризация под действием внешнего электрического поля изменяется линейно, сохраняя направление. В свете результатов проведённого выше

*) Истинными пироэлектриками являются иодат лития LiIO_3 , тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, селенат лития Li_2SeO_4 , сульфат лития Li_2SO_4 и его моногидрат $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сульфат лития-калия LiKSO_4 , гидрат $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ тартрата калия, нитрат цезия CsNO_3 , пирониобат кальция $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, оксиды и халькогениды со структурой вюрцита (BeO , ZnO , ZnS , CdS , CdSe), минералы турмалин и канкринит, а также некоторые органические кристаллы (этилендиаминтартрат, сахароза, резорцин, циклические производные аминодифенила).

кристаллохимического анализа полиморфизма ферроиков сказанное означает, что структуры модификаций истинного пироэлектрика, смежные с его полярной модификацией, не могут находиться в мероздрическом соотношении со структурой этой модификации. По указанной причине полиморфные превращения истинных пироэлектриков могут быть только реконструктивными.

Сегнетоэлектрические модификации кристаллов, наоборот, находятся в мероздрическом соотношении со структурами параэлектрических модификаций. Вытекающая из принципа Кюри подчинённость расположения доменов кристалла элементам симметрии, утрачиваемым его структурой при полиморфном превращении, требует неизменности симметрии кристалла в целом до и после превращения. Т.к. сегнетоэлектрические домены полярны, это требование может быть выполнено только при мероздрическом соотношении структур сегнетоэлектрической и параэлектрической модификаций.

Неполярные пьезоактивные кристаллы

Пьезоактивные кристаллические структуры поляризуются при анизотропной механической деформации. Поскольку с пьезоэлектрическим эффектом принято связывать любое деформационно-индуцированное изменение поляризации структуры [11], к пьезоактивным относят также кристаллические фазы, обладающие естественной поляризацией, т.е. пироэлектрики и сегнетоэлектрики. Однако с точки зрения кристаллохимии основной интерес представляют неполярные пьезоактивные структуры, т.к. пьезоэффект, наряду с генерацией второй гармоники и гиротропией, возможен только в ацентричных кристаллах [13]. Пьезоэлектрическое исследование малоизученных кристаллических структур этого класса особенно информативно в случаях, когда у дифракционной картины нет закономерных погасаний. Рассмотрим пример.

В системе $PbO-GeO_2$ наибольший практический интерес представляет полиморфный германат свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$, являющийся перспективным оптическим и акустическим материалом. Структура его ВТМ имеет инверсионно-планальную симметрию (пр.гр. $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}m2$ либо их гемисимморфные аналоги),

но многие авторы до сих пор руководствуются старыми данными [14], согласно которым эта структура имеет инверсионно-примитивную симметрию $\bar{P}6$. Между тем, если допустить, что ВТМ германата свинца действительно имеет такую структуру, то при её полиморфном превращении должны оставаться инвариантными пьезоэлектрические коэффициенты d_{11} и d_{22} (см. [13]). Вопреки этому, при детальном пьезоэлектрическом исследовании [15] у германата свинца был выявлен только инвариантный коэффициент d_{22} , а коэффициент d_{11} никак не проявился, что и должно иметь место в случае, когда структура кристалла имеет инверсионно-планальную гексагональную симметрию.

Аналогичную возможность корректировки структурных данных даёт изучение генерации второй гармоники в пьезоактивных кристаллах. Авторы [16] провели нелинейнооптическое исследование полученной ими ВТМ карбоната лития-натрия LiNaCO_3 , но отнесли структуру этой модификации к фёдоровской группе $\bar{P}6$. Если бы эта структура действительно имела симметрию $\bar{P}6$ то величина δ_{eff} коэффициента генерации второй гармоники выражалась бы равенствами [13, с. 515–517]

$$\delta_{eff} = \cos^2\theta(\Delta_{11}\sin 3\varphi + \Delta_{22}\cos 3\varphi); \quad \delta_{eff} = \cos\theta(\Delta_{22}\sin 3\varphi - \Delta_{11}\cos 3\varphi).$$

{где θ и φ – зенитный и азимутальный углы сферической системы координат}, т.е. зависимость $\delta_{eff}(\varphi)$ имела бы при $\varphi = 0$ отчётливо выраженный максимум. Между тем, у измеренной в работе [16] зависимости $\delta_{eff}(\varphi)$ отсутствует экстремум при $\varphi = 0$.

Гиротропные кристаллы

По определению, свойства гиротропной среды неинвариантны относительно зеркальных отражений. Гиротропные кристаллы ацентричны и потому пьезоактивны (за исключением аксиального класса 432), но пьезоактивные кристаллы классов $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{6}m2$ и $\bar{4}3m$ негиротропны [13]. В контексте об-

ратной задачи кристаллохимии помимо отмеченного несовпадения множеств пьезоактивных и гиротропных структур важное значение приобретают геометрические особенности указательных поверхностей тензора гирации [17], которые у структур разных кристаллографических классов качественно различны. При структурном анализе гиротропных кристаллических фаз необходимо учитывать следующие признаки.

1. В кристаллах классов 23 и 432 гирация проявляется при любом направлении распространения света.

2. В кристаллах классов $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ отсутствует гирация вдоль оптической оси.

3. В кристаллах классов 2 , m , $mm2$ и 222 параллельный пучок циркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль оптической оси, преобразуется в конус лучей.

4. В кристаллах класса 222 гирация вдоль обеих оптических осей одинакова как по величине, так и по знаку.

5. В кристаллах классов m и $mm2$ гирация вдоль оптических осей одинакова по величине, но противоположна по знаку.

6. В кристаллах класса 2 гирация вдоль обеих оптических осей одинакова, если полярная ось лежит в плоскости оптических осей, и различна, если полярная ось перпендикулярна плоскости оптических осей.

Особенно информативно изучение переключения гирации под действием анизотропного поля: природа переключающего поля определяет ранг ферроичности кристаллической фазы и характер соотношения симметрии структур её модификаций. Проиллюстрируем сказанное примером.

Развернувшуюся в середине прошлого века острую дискуссию о кристаллохимических особенностях пропионата дикальция-стронция $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ завершил аналитический обзор [18], авторы которого заключили: при стандартных условиях структуре $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ соответствует пр.гр. $P4_12_12$ или $P4_32_12$, а при $T < 281,5$ К – пр.гр. $P4_1$ или $P4_3$. НТМ пропионата дикальция-стронция, бесспорно, является сегнетоэлектрической. Однако если, следуя [18],

допустить, что переход пропионата дикальция-стронция в эту модификацию есть превращение $422 - 4$, то в таком случае $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_6$ – моноферроик первого ранга и должен обнаруживать изменение гирации сегнетоэлектрической модификации при её переполаризации. Между тем, в действительности такое изменение не наблюдается, что отметили сами авторы [18]. Указанное противоречие устраняется, если принять во внимание результаты [19] – [22], свидетельствующие о том, что структура НТМ пропионата дикальция-стронция – примитивная аксиальная моноклинная (пр.гр. $P2_1$). В самом деле, структурное превращение $422 - 2$ соответствует смешанным ферроикам первого–второго ранга, и если полярная ось сегнетоэлектрической модификации лежит в плоскости оптических осей (так что гирация вдоль обеих оптических осей одинакова), то одновременно с переполаризацией этой модификации "поменяются местами" её оптические оси. Внешне такой результат переполаризации выглядит как отсутствие изменения гирации.

Примечательно, что, в отличие от других известных гиротропных ферроиков, в том числе, собственных изоморфов (бариевого и свинцового), пропионат дикальция-стронция допускает переключение гирации ВТМ [23]. Этот экспериментальный факт указывает на наличие у пропионата дикальция-стронция голоэдрической тетрагональной "структурной прафазы".

В завершение данного раздела уместно отметить, что гиротропные эффекты в кристаллических материалах имеют не только прикладное (структурно-аналитическое), но и фундаментальное значение. Речь идёт о расширении возможностей проведения реакций абсолютного асимметрического синтеза.

Известно [24], что осуществление таких реакций требует наличия в реакционной системе гиротропии, симметрически тождественной естественной гиротропии. Необходимую для стереоселекции энантиомерных форм хиральность реакционной системы обеспечивают, проводя реакции на поверхности гиротропного (обычно кварцевого) катализатора [24]. Хиральность, равноценную хиральности такого катализатора, создаёт лазерное облучение фоторефрактивных материалов – Al_2O_3 , BaTiO_3 , CdS , LiIO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$,

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и т.п. Это подтверждают результаты изучения фотоэлектрогирации и магнитогирации [25].

Заключение. Изменение регулярности структуры вещества, вызванное изменением физических условий его образования или существования либо вариацией его химического состава, ведёт к соразмерным изменениям его анизотропии и структурно-чувствительных свойств, обратимым в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. В качестве индикативных кристаллохимических свойств анизотропных материалов целесообразно рассматривать электрическую поляризацию, пьезоактивность и гиротропию. Особенно информативен сопоставительный анализ названных свойств в естественном и в индуцированном состояниях. При этом индуцирование гиротропии в кристаллическом материале (фотоэлектрогирация и магнитогирация) делает принципиально возможным проведение контролируемых реакций абсолютного асимметрического синтеза на поверхности такого материала.

Структуры модификаций истинного пироэлектрика, смежные с его полярной модификацией, не могут находиться в мероздрическом соотношении со структурой этой модификации. Сегнетоэлектрические модификации кристаллов, наоборот, находятся в мероздрическом соотношении со структурами параэлектрических модификаций этих кристаллов.

Смешанным ферроикам свойственны несколько (не менее двух) кристаллохимически эквивалентных основных инвариантов. Т.к. все они обусловлены одним и тем же искажением структуры, при любой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону, т.е. их температурные зависимости совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей. Основное практическое значение этот результат имеет для средних ферроиков (табл. 2), у которых прямое измерение практически значимых анизотропных характеристик может быть затруднительным или даже невозможным.

Список литературы

1. Небольсин В.А., Дунаев А.И., Воробьёв А.Ю., Самофалова А.С., Зенин В.В. Формирование «отрицательных» нитевидных кристаллов кремния // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 789-795.
2. Глазков С.С., Пожидаева А.Е., Тарханов А.К., Рудаков О.Б. Влияние анизотропии материала на краевой угол смачивания и энергетические характеристики поверхности древесины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 11-16.
3. Кидяров Б.И., Атучин В.В., Первухина Н.В. Эмпирические взаимосвязи «структура – свойство» и дизайн ацентричных оксидных кристаллов для оптоэлектроники // Рост монокристаллов и тепломассоперенос. В 4-х т. Под ред. В.П. Гинкина. Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. 2005. Т. 3. С. 701-710.
4. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. I. Симметричные ограничения и статистика // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 4. С. 21-26.
5. Thakur T. S., Dubey R., Desiraju G. R. Crystal structure and prediction // Annual Review of Physical Chemistry. 2015. Vol. 66, № 1. P. 21-42.
6. Зайцев А.В., Лукин А.В., Трефилов Н.В. Закономерности полей структуры двухфазных однонаправленно армированных волокнистых композитов // Вестник Пермского национального политехнического университета. Механика. 2003. № 11. С. 29-37.
7. Шабловский Я.О. Преемственность структур при топохимическом синтезе кристаллических материалов // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 2 (25). С. 48-78.
8. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in ferroic crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010. 822 p.
9. Hirotsu S. Some optical and thermal properties of CsCuCl₃ and its phase transition near 423 K // Journal of Physics. C: Solid State Physics. 1975. Vol. 8, № 1. P. L12-L16.

10. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца. М.: Энергия, 1970. 488 с.
11. Буш А.А. Пироэлектрический эффект и его применения. М.: МИРЭА, 2005. 212 с.
12. Шабловский Я.О. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл – пар и равновесий в гелиевых системах // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 6. С. 1039-1045.
13. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
14. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $Pb_5Ge_3O_{11}$ // Journal of Solid State Chemistry. 1973. Vol. 6, № 3. P. 378-383.
15. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5PbO \cdot 3GeO_2$ crystals // Journal of Applied Physics. 1972. Vol. 43, № 3. P. 771-775.
16. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of $LiNaCO_3$ single crystal // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 1999. Vol. 3734. P. 415-419.
17. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 211 с.
18. Glazer A.M., Stadnicka K., Singh S. The structure and optical activity of the paraelectric phase of dicalcium strontium propionate // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1981. Vol. 14, № 33. P. 5011-5029.
19. Kobayashi J., Bouillot J., Kinoshita K. Optical activity of ferroelectric dicalcium strontium propionate // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 1971. Vol. 47, № 2. P. 619-628.
20. Dvořák V., Ishibashi Y. Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions // Journal of the Physical Society of Japan. 1976. Vol. 41, № 2. P. 548-557.
21. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y., Miyazaki H. Crystal symmetry of $Ca_2Sr(C_2H_5CO_2)_6$ in the low temperature phase // Ferroelectrics. 1978. Vol. 20, № 1. P. 201-202.

22. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y. Direct optical visibility of ferroelectric domains of dicalcium strontium propionate $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ // Applied Physics Letters. 1980. Vol. 36, № 11. P. 907-909.

23. Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. Ferroelasticity and the origin of optical activity of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP) // Journal of the Physical Society of Japan. 1977. Vol. 43, № 1. P. 195-203.

24. Klabunovsky E. I. Enantiomorphic crystals like quartz play a role in the origin of homochirality on Earth // Astrobiology. 2001. Vol. 1, № 2. P. 127-131.

25. Шабловский Я.О. Фотоиндуцированные свойства монокристаллов ниобата, танталата и иодата лития // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 5. С. 600-607.

References

1. Nebol'sin V.A., Dunaev A.I., Vorob'yev A.Y., Samofalova A.S., Zenin V.V. Formation of «negative» silicon whiskers. Inorganic Materials, 2017, vol. 53, no 8. P. 775-780.

2. Glazkov S.S., Pozhidaeva A.Y., Tarchanov A.K., Rudakov O.B. [Influence of anisotropy of the material on the corner of wetting and power characteristics of the surface of wood]. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol.16, no. 1, P. 11-16.

3. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. Systematics and relationship between physical properties and micro- and macrostructure of noncentrosymmetric oxide crystals. I. Symmetry relations and statistics. Nano- & microsystem technics. 2006, no. 4, P. 21-26.

4. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. Systematics and relationship between physical properties and micro- and macrostructure of noncentrosymmetric oxide crystals. II. Nonlinear optical properties of binary oxide crystals. Nano- & microsystem technics, 2006, no. 5, P. 20-25.

5. Thakur T.S., Dubey R., Desiraju G.R. Crystal structure and prediction // Annual Review of Physical Chemistry, 2015, vol. 66, no. 1, P. 21-42.

6. Zajcev A.V., Lukin A.V., Trefilov N.V. Zakonomernosti polej struktury dvuhfaznyh odnonapravlenno armirovannyh voloknistyh kompozitov. Vestnik Permskogo nacional'nogo politehnicheskogo universiteta. Mehanika, 2003, no. 11, P. 29-37. (in Russian).

7. Shablovsky Ya.O. [Succession of structures at topochemical synthesis of crystalline materials]. Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2020, no. 2, P. 48-78. (in Russian).

8. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in Ferroic Crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010. 822 p.

9. Hirotsu S. Some optical and thermal properties of CsCuCl_3 and its phase transition near 423 K. Journal of Physics. C: Solid State Physics. 1975, vol. 8, no. 1, P. L12-L16.

10. Smagin A.G., Jaroslavskij M.I. P'ezojelektrichestvo kvarca [Piezoelectricity of quartz]. M.: Energija, 1970. 488 p. (in Russian).

11. Bush A.A. Pirojelektricheskiy jeffekt i ego primenenija [Pyroelectricity and its applications]. M.: MIREA, 2005. 212 p. (in Russian).

12. Shablovsky Ya.O. Geometrical interpretation of crystal-vapor phase equilibria and equilibria in helium systems. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2009, vol. 83, no. 6, P. 907-912.

13. Sirotin Ju.I., Shaskol'skaja M.P. Osnovy kristallofiziki [Fundamentals of crystal physics]. M.: Nauka, 1979. 640 p. (in Russian).

14. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Journal of Solid State Chemistry, 1973, vol. 6, no. 3, P. 378-383.

15. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ crystals. Journal of Applied Physics, 1972, vol. 43, no. 3. P. 771-775.

16. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of LiNaCO_3 single crystal. Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 1999, vol. 3734, pp. 415-419.

17. Shubnikov A.V. Osnovy opticheskoy kristallografii [Fundamentals of optical crystallography]. M.: Izd-vo AN SSSR, 1958. 211 p. (in Russian).
18. Glazer A.M., Stadnicka K., Singh S. The structure and optical activity of the paraelectric phase of dicalcium strontium propionate. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, vol. 14, no. 33, P. 5011-5029.
19. Kobayashi J., Bouillot J., Kinoshita K. Optical activity of ferroelectric dicalcium strontium propionate. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, 1971, vol. 47, no. 2, P. 619-628.
20. Dvořák V., Ishibashi Y. Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1976, vol. 41, no. 2, P. 548-557.
21. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y., Miyazaki H. Crystal symmetry of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ in the low temperature phase. *Ferroelectrics*, 1978, vol. 20, no. 1, P. 201-202.
22. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y. Direct optical visibility of ferroelectric domains of dicalcium strontium propionate $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ // *Applied Physics Letters*, 1980, vol. 36, no. 11, P. 907-909.
23. Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. Ferroelasticity and the origin of optical activity of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP). *Journal of the Physical Society of Japan*, 1977, vol. 43, no. 1, P. 195-203.
24. Klabunovsky E.I. Enantiomorphic crystals like quartz play a role in the origin of homochirality on Earth. *Astrobiology*, 2001, vol. 1, no. 2, P. 127-131.
25. Shablovsky Ya.O. Photoinduced properties of lithium niobate, tantalite and iodate single crystals. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 5, P. 600-607.

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и электротехники Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

УДК 620.179.152:696

**ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ
ТВЕРДЕНИЯ**

О.В. Артамонова, М.А. Шведова, А.Ю. Лядова, Д.В. Нечаева*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Лядова Анастасия Юрьевна,*

E-mail: anastasiyaladova7@gmail.com

В работе рассмотрены теоретические основы и особенности рентгенодифрактометрических исследований. С помощью данного метода изучены процессы фазообразования и гидратации модифицированных цементных систем, а также рассчитаны размеры кристаллитов новообразований полученного цементного камня. Установлено, что фазовый состав модифицированных цементных систем представлен низко- и высокоосновными гидросиликатами кальция различного состава, размеры кристаллитов новообразований цементного камня составляют 50 – 70 нм.

Ключевые слова: цементные системы твердения, модифицирование, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав, степень гидратации, размер кристаллитов

**THE FEATURES OF X-RAY DIFFRACTOMETRIC STUDIES OF THE
NANOMODIFIED CEMENT HARDENING SYSTEMS**

O.V. Artamonova, M.A. Shvedova, A.Y. Lyadova, D.V. Nechaeva*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84*

**Corresponding author: Anastasia Y. Lyadova,*

E-mail: anastasiyaladova7@gmail.com

The paper considers the theoretical foundations and features of X-ray diffractometric studies. Using this method, the processes of phase formation and hydration of modified cement systems were studied, and the sizes of crystallites of new formations of the obtained cement hardening systems were calculated. It is established that the phase composition of the modified cement hardening systems is represented by low- and high-base calcium hydrosilicates of various compositions, the sizes of crystallites of new formations of cement stone are 50-70 nm.

Keywords: cement hardening systems, modification, X-ray diffractometry, phase composition, degree of hydration, crystallite size

Введение. Одним из наиболее универсальных методов идентификации фазового состава и структуры материалов является метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Спектр задач, которые позволяет решать данный метод, чрезвычайно широк и включает в себя качественную идентификацию фаз в смеси, количественный фазовый анализ (в том числе определение содержания аморфной составляющей, текстурный анализ, определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР), оценку микро- и макронапряжений, кинетики твердофазных процессов [1, 2]. В данной работе в качестве объекта исследования выбраны модифицированные цементные системы, для которых на практике необходимо оценить степень процесса гидратации цемента, фазовый состав и размер образующихся новообразований.

Стоит отметить, что применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке

кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой [3]. Суть данного метода анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов. Измерением углов дифракции определяется межатомное расстояние материала, которое используется для распознавания кристаллографических структур материалов.

Метод порошковой рентгеновской дифракции подходит для распознавания и определения поликристаллических фаз, то есть для *качественного фазового анализа*, например, цемента и цементных систем твердения. Этот метод основан на принципах кристаллографии. Основная задача порошковой дифракции – идентификация компонентов в пробе методом поиска/сравнения. Данный вид анализа – это идентификация вещества по межплоскостным расстояниям. В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если известны аналогичные данные для компонентов смеси [4, 5].

Методы *количественного фазового анализа* основаны на том, что каждое вещество дает определенный набор интерференционных линий, который не зависит от других веществ. Соотношение интенсивностей линий данной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе [4]. В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз.

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит фундаментальное уравнение [5]:

$$I_i = K_i \cdot \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i}, \quad (1)$$

где I_i – интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ; K_i – экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, структу-

ры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i – массовый коэффициент поглощения фазы i ; x_i – содержание фазы i в пробе, %; ρ_i – плотность фазы i .

Уравнение (1) в представленной форме обычно не используется для определения концентраций фаз i в поликомпонентной системе. В каждом методе количественного фазового анализа используются аналитические зависимости, полученные при преобразовании формулы (1).

Известно, что механические и физико-химические свойства твердых тел зависят от размеров кристаллитов. Размер кристаллитов можно определить, в том числе, методом рентгеновской дифракции. При малых (меньше 100 нм) величинах кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает проявляться заметное расширение линий на рентгенограммах. Шириной линии называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т.е. $\beta = I_{\text{ист}}/I_{\text{макс}}$ – отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах) [5, 6].

Величина истинного дифракционного уширения β , полученная методом аппроксимации, используется для определения величины кристаллитов или блоков когерентного рассеяния, если дифракционное уширение обусловлено только малым размером. Формулу, связывающую величину блоков с дифракционным уширением, получил П. Шеррер:

$$\Delta(2\Theta)_{1/2} = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\Theta} \quad (2)$$

Откуда

$$L = \frac{\lambda}{\cos\Theta \cdot \Delta(2\Theta)_{1/2}}, \quad (3)$$

где L – размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости; $\Delta(2\Theta)_{1/2}$ – полуширина линии ($\beta_{1/2}$), которая измеряется на половине высоты.

Цель данной работы состояла в исследовании процессов фазообразования и гидратации модифицированных цементных систем, а также в определении размеров кристаллитов гидратных новообразований данных систем рентгенодифрактометрическим методом.

Экспериментальная часть

Для получения модифицированных цементных систем использовали портландцемент (Ц) СЕМ I 42.5 (ГОСТ 30515 – 2016), техническую воду (В) (ГОСТ 23732 – 2011), суперпластификатор (СП) Sika[®]ViscoCreate[®]T100 на основе поликарбоксилатных эфиров, который вводили в цементную смесь в количестве 0,2 % от массы цемента; комплексную наноразмерную добавку (КНД) состава SiO₂ – СП Sika[®]ViscoCreate[®]T100 с содержанием НРЧ SiO₂(5–10 нм) 0.01 % от массы цемента. Синтез КНД осуществляли согласно методике, подробно изложенной в работе [7].

В экспериментальных исследованиях методом рентгеновской дифракции были изучены исходный цемент, а также системы состава Ц – В – СП и Ц – КНД. Для этого использовали дифрактометр ARL X'TRA с CuK_α-излучением ($\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$), обработку дифрактометрических данных осуществляли автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0.

Степень гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию фазы алита 3CaO·SiO₂ (C₃S) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца из цементного клинкера [7]:

$$C_r(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100\%, \quad (4)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы 3CaO·SiO₂ образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы 3CaO·SiO₂ исходного цемента.

Средний размер кристаллитов оценивали по дифракционным линиям на рентгенограмме по формуле Селякова–Шеррера, определяя размеры областей когерентного рассеяния [6]:

$$D_{cp} = \frac{k \cdot \lambda \cdot 0.1}{w \cdot \cos \Theta}, \quad (5)$$

где k – поправочный коэффициент (в данном случае равен 1); λ – длина волны рентгеновской трубки (1,54178 Å); 0.1 – поправочный коэффициент для получения размера в нанометрах; w – полуширина, рад.; $\cos \Theta$ – величина равная $\cos(2Tc\theta/2)$, рад.

Для уменьшения погрешностей, связанных с инструментальным уширением дифракционных максимумов, расчет размеров частиц проводили с соблюдением условия $2\Theta > 45$.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенодифрактометрических исследований (рис. 1) состав цемента представлен характерными фазами алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), белита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

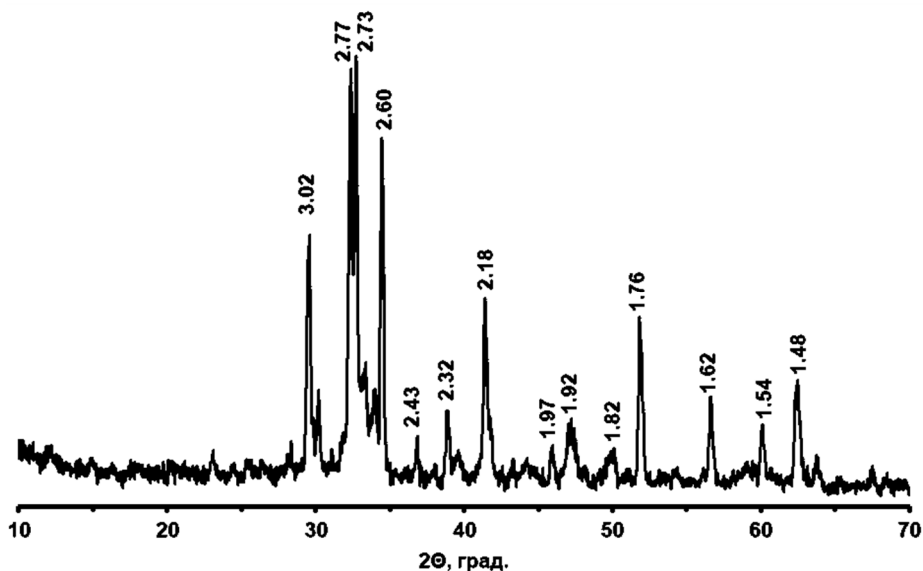


Рис. 1. Рентгенограмма исходного цемента
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 4.32; 3.80; 3.01; 2.74; 1.80; 1.63$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 4.08; 2.68; 2.19; 1.90; 1.55; 1.34$)

К 28 суткам твердения основными фазами, образующимися в системе Ц – В – СП (рис. 2, табл. 1) являются низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция состава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

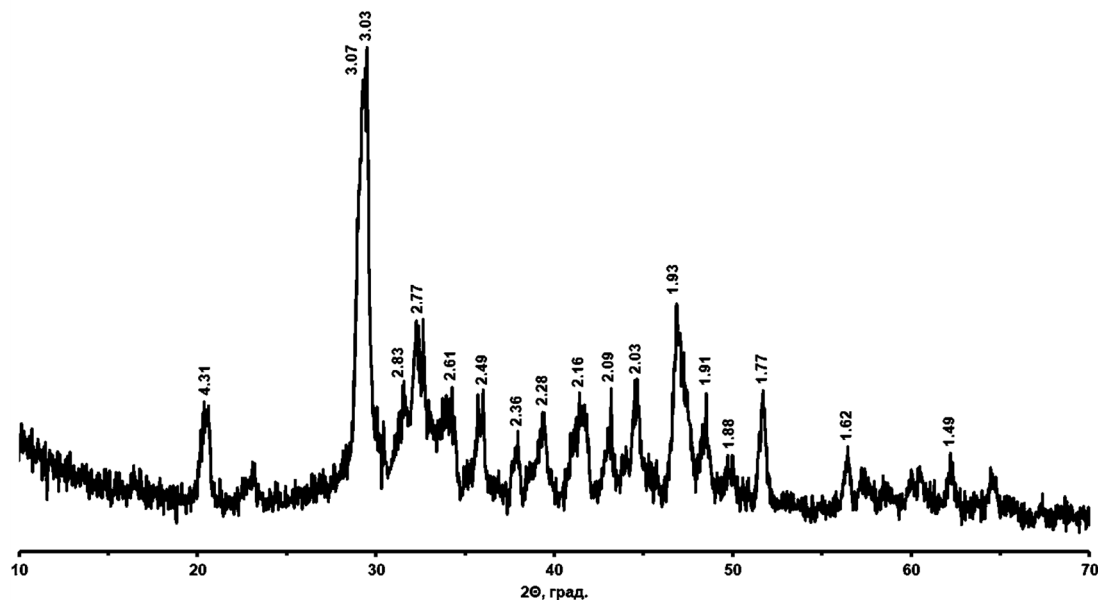


Рис. 2. Рентгенограмма системы Ц – В – СП (продолжительность твердения 28 суток)
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48$); $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06; 2.97; 2.80; 1.83; 1.67$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24; 3.01; 2.78; 2.50; 1.89; 1.77$); $6\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.31; 3.11; 2.26; 2.07; 1.95; 1.76$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4.93; 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69$)

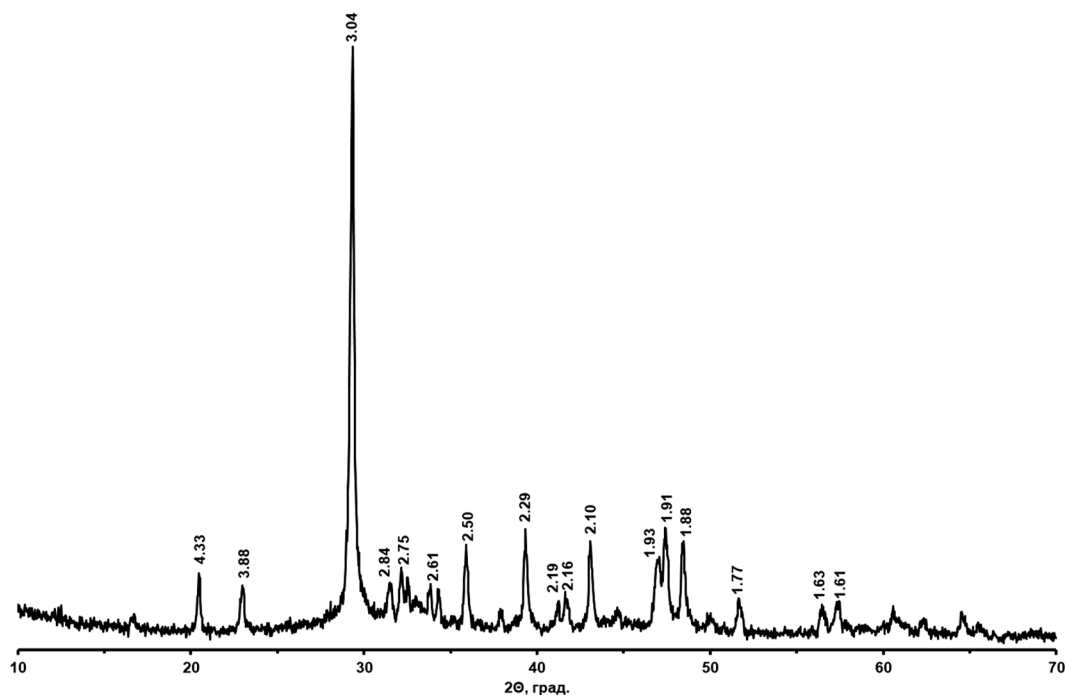


Рис. 3. Рентгенограмма системы Ц – КНД (продолжительность твердения 28 суток)
 $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.92; 3.05; 2.93; 2.31; 1.83; 1.67$); $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($3.06; 2.97; 2.80; 2.14; 1.83; 1.67$); $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.18; 3.06; 2.75; 2.60; 2.16; 1.87$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48$)

Качественный состав системы Ц – КНД (рис. 3, табл. 2) представлен тоберморитоподобными гидросиликатами кальция переменного состава $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$, а также высокоосновным гидросиликатом кальция состава $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (афвиллитом).

Стоит отметить, что в обеих модифицированных системах присутствует небольшое количество фазы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), которая представляет собой остаточные непрогидратировавшие зерна цемента.

Таблица 1

Фазовый состав системы Ц – В – СП по данным рентгенодифрактометрических исследований (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные			Эталонные данные			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.58	146.2	20	20.95	40	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
			20.60	60	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
29.04	502.2	69	28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			29.57	44	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
			28.70	100	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
29.42	727	100	29.18	100	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
			29.67	100	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
31.52	155.8	21	31.16	40	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
32.20	258.9	36	32.19	60	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
			31.96	80	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
32.63	287.7	39	32.56	100	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
33.94	169.3	23	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
35.95	98	13	35.92	60	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
39.42	93.1	13	40.44	80	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
			39.88	80	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
41.62	162.4	22	41.41	50	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
			42.22	30	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
43.09	109.6	15	43.95	20	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
44.57	170.7	23	44.40	40	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
46.84	294.5	41	45.58	30	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
			46.57	60	6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O	3 – 548
47.34	129.4	18	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
48.41	117.5	16	48.14	80	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
51.40	120.0	17	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
51.63	190.9	26	51.95	38	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
			51.63	60	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
56.47	117.3	16	56.45	31	3CaO·SiO ₂	1 – 1024
62.18	74.7	10	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO·SiO ₂	1 – 1024

Таблица 2

Фазовый состав системы Ц – КНД по данным рентгенодифрактометрических исследований (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные					Эталонные данные			
2 Θ	I	I _{отн}	2Тсg	w	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.487	266.3	10	20.4621	0.189	21.20	40	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510
22.955	164.9	6	22.9901	0.36	23.54	50	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
29.324	2567.2	100	29.3281	0.281	29.28	100	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
					29.18	100	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
					29.58	44	3CaO·SiO ₂	1-1024
31.468	155.4	6	31.4319	0.272	31.96	80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
32.367	164.3	6	32.207	0.92	31.62	100	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510
					31.97	80	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
					32.56	100	3CaO·SiO ₂	1-1024
34.309	157.7	6	34.2635	0.139	34.50	40	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510
					34.36	75	3CaO·SiO ₂	1-1024
35.88	296.7	12	35.9392	0.36	35.48	30	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
39.290	443	17	39.3661	0.224	38.99	50	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
					39.52	20	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510
41.657	158.7	6	41.6791	0.27	41.42	50	3CaO·SiO ₂	1-1024
					42.23	30	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
43.067	335.5	13	43.1501	0.36	43.95	20	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
46.940	292.4	11	47.0322	0.36	45.58	30	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
47.415	401.3	16	47.4721	0.36	47.09	40	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510
48.424	345.9	13	48.4259	0.36	49.82	70	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
51.638	164.3	6	51.7061	0.256	51.95	38	3CaO·SiO ₂	1-1024
					52.60	20	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3-510

На основании результатов рентгенодифрактометрических исследований были рассчитаны степени гидратации модифицированных цементных систем (табл. 3). Для расчета значения C_T в качестве сравнения выбирали дифракционный максимум при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы алита $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с интегральной интенсивностью равной 1913.89.

Таблица 3

Кинетика гидратации модифицированных систем твердения

№ п/п	Название системы	$\omega_{\text{НРЧ}}(\text{SiO}_2)$, %	Степень гидратации, % (по C_3S)				
			1 сут	3сут	7сут	14сут	28сут
1	Ц – В – СП	0	55	61	65	68	74
2	Ц – В – КНД	0.01	62	68	76	78	90

Согласно полученным данным системы Ц – КНД имеет наибольшие значения степени гидратации на протяжении всего времени твердения, причем максимальное значение C_T достигается к 28 суткам и составляет 90 %. В связи с

этим можно предположить, что в наномодифицированной системе к этому времени происходит формирование плотной мелкокристаллической структуры, размер зерен которой можно рассчитать по формуле Селякова–Шеррера (5).

Для системы Ц – КНД рассчитывали размеры кристаллитов основных гидратных новообразований следующим образом:

1) Для тоберморитоподобных гидросиликатов кальция переменного состава: $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

$$D_{cp} = \frac{1 \cdot 1.54178 \cdot 0.1}{\frac{\pi}{360} \cdot 0.36 \cdot \cos(48.4259 \cdot \frac{\pi}{360})} = 49.1 \text{ нм}$$

$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

$$D_{cp} = \frac{1 \cdot 1.54178 \cdot 0.1}{\frac{\pi}{360} \cdot 0.36 \cdot \cos(47.0322 \cdot \frac{\pi}{360})} = 49.1 \text{ нм}$$

2) Для высокоосновного гидросиликата кальция состава $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$D_{cp} = \frac{1 \cdot 1.54178 \cdot 0.1}{\frac{\pi}{360} \cdot 0.256 \cdot \cos(51.7061 \cdot \frac{\pi}{360})} = 70.4 \text{ нм.}$$

Таким образом, можно предположить, что наноразмерные частицы SiO_2 за счет повышенных значений поверхностной энергии выполняют каталитическую роль, ускоряя процессы гидратации цемента (особенно в ранние сроки твердения). Кроме того, благодаря родственной кристаллохимической природе к минералам цементного клинкера частицы SiO_2 являются центрами кристаллизации и принимают непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, что способствует формированию структуры цементного камня с более мелким размером зерна.

Заключение. Рентгенодифрактометрическим методом изучены процессы фазообразования и гидратации цементных систем, модифицированных СП и КНД на основе SiO_2 . Для наномодифицированной системы выявлено изменение фазового состава и ускорение процессов гидратации цемента. Установлено изменение структуры системы Ц – КНД: образуются гидросиликаты кальция состава $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с размером кристаллитов 49,1, 49,1 и 70,4 нм соответственно.

Список литературы

1. Artamonova O.V. Slavcheva G.S. Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. *Inorganic Materials*. 2017. 53. No 10. P. 1080-1085.
2. Jenkins R. Snyder Robert L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry: collection of scientific papers. New York: Wiley. 1996. 415 p.
3. Chung F.H. Smith D.K. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. New York: BASEL. Marcel Dekker Inc. 2000. 1010 p.
4. Buhrke V.E. Jenkins R. Smith D.K. A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis. New York: Wiley-VCH. 1998. 333 p.
5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ. Москва. 1991. 255 с.
6. Артамонова О.В..Славчева Г.С. Метод рентгеновской дифракции в материаловедении строительных материалов и наноматериалов: учеб. пособие. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». 2018. 104 с.
7. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ. 2016. 100 с.

References

1. Artamonova O.V. Slavcheva G.S. Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. *Inorganic Materials*. 2017. 53. No 10. P. 1080-1085.
2. Jenkins R., Snyder Robert L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry: collection of scientific papers. New York: Wiley. 1996. 415 p.
3. Chung F.H., Smith D.K. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. New York: BASEL. Marcel Dekker Inc. 2000. 1010 p.
4. Buhrke V. E. Jenkins R., Smith D.K. A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis. New York: Wiley-VCH. 1998. 333 p.
5. Kovba L.M. Rentgenografiya v neorganicheskoy khimii [X-ray diffraction in inorganic chemistry]. Moscow: MGU. 1991. 255 p. (in Russian).
6. Artamonova O.V. Slavcheva G.S. Metod rentgenovskoy difrakcii v materialovedeni i stroitel'nykh materialov i nanomaterialov [X-ray diffraction method in materials science of building materials and nanomaterials]: ucheb. Posobie. Voronezh: FGBOU VO «Voronezhskiy gosudarstvennyy tekhnicheskij universitet». 2018. 104 p. (in Russian).
7. Artamonova O.V. Sintez nanomodifitsiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nykh kompozitov [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voronezh. Voronezhskiy GASU. 2016. 100 p. (in Russian).

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Шведова Мария Александровна – инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Лядова Анастасия Юрьевна – студентка 2-го курса, группа БСМ-192, строительный факультет Воронежского государственного технического университета

Нечаева Дарья Владимировна – студентка 2-го курса, группа БСМ-192, строительный факультет Воронежского государственного технического университета

УДК 691.335

БЕЗОБЖИГОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТА ИЗ ОТХОДОВ, ВОЗНИКШИХ ПРИ ПОЭЛЕМЕНТНОМ ДЕМОНТАЖЕ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

С.Н. Золотухин, Р.Ю. Гаврикова, Д.И. Шуваев*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Гаврикова Регина Юрьевна,*

E-mail: gavrikova.regina@bk.ru

В статье рассматриваются вопросы экологического воздействия строительной отрасли на вопросы загрязнения воздушной среды и использование водных ресурсов. Показан наносимый вред и опасность в перспективе. С выбросом CO₂ борются на государственном уровне, а значит, как проблема эта, так и наша разработка, являются актуальными. Свалки твёрдых бытовых отходов занимают значительную площадь, а изготовление таких материалов, как цемент, известь и кирпичи, выбрасывает в атмосферу огромное количество CO₂. Решение - поэлементный демонтаж зданий и сооружений, и переработка полученных материалов в строительные композиты по безобжиговой технологии. Прочностные показатели - удовлетворительные. Использование таких композитов - рентабельно. Заявленная технология позволяет: во-первых, уменьшить объём свалок ТБО; во-вторых, уменьшить выброс CO₂ за счёт безобжиговых технологий; в-третьих, экономить на строительстве за счёт эксплуатации отходов строительства и сноса зданий и сооружений.

Ключевые слова: строительство, экология, проблемы и методы их решения, повторное использование строительных материалов, безобжиговые технологии

INCINERATION-FREE TECHNOLOGIES FOR OBTAINING A CONSTRUCTION COMPOSITE FROM WASTE GENERATED DURING THEIR PIECEMEAL DISMANTLING OF BUILDINGS AND STRUCTURES

S.N. Zolotukhin, R.Yu. Gavrikova, D.I. Shuvaev*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84*

**Corresponding author: Gavrikova Regina Yurievna,*

E-mail: gavrikova.regina@bk.ru

The article deals with the environmental impact of the construction industry on air pollution and the use of water resources. It shows the harm and danger in perspective. CO₂ emissions are being combated at the state level, which means that both this problem and our development are relevant. Solid waste dumps occupy a significant area, and the production of materials such as cement, lime and bricks emits huge amounts of CO₂ into the atmosphere. The solution is the piecemeal dismantling of buildings and structures, and the processing of the resulting materials into building composites using a non-firing technology. The strength indicators are satisfactory. The use of such composites is cost-effective. The claimed technology allows: firstly, to reduce the volume of landfills of solid waste; secondly, to reduce the emission of CO₂ due to non-incineration technologies; thirdly, to save on construction due to the use of construction waste and demolition of buildings and structures.

Keywords: construction, ecology, problems and methods of their solution, reuse of building materials, non-firing technologies

Введение. В настоящее время перед человечеством стоит проблема глобального потепления. Наша зависимость от сжигания ископаемого топлива и связанных с этих выбросов парниковых газов приводит к нагреванию вод мирового океана. Чем выше концентрация CO₂, тем теплее становится атмосфера и тем больше морская вода поглощает тепло и углекислый газ. Нагревание оке-

ана происходит быстрее, чем ожидалось, сегодня уже более половины его толщи может быть подвергнута негативному влиянию климатического кризиса. Климатический кризис провоцирует потерю кислорода и закисление океана, меняет его циркуляцию и химический состав, усиливает интенсивность морских волн и штормов, увеличивая частоту и продолжительность океанических волн тепла. Главный способ снизить содержание CO₂ в океане и смягчить последствия изменения климата заключается в резком сокращении выбросов парниковых газов. Существует международное соглашение, заключенное с целью сокращения выбросов парниковых газов в атмосферу земли – Киотский протокол [1]. Так же в целях реализации Российской Федерации Парижского соглашения [2] был издан Указ президента РФ от 04 ноября 2020г.

Указ гласит о том, что в 2030 году необходимо обеспечить сокращение выбросов парниковых газов до 70 процентов относительно 1990 года с учетом максимально возможной поглощающей способности лесов и иных экосистем и при условии устойчивого и сбалансированного социально-экономического развития РФ.

Общий объем выбросов углекислого газа, вызванных человеческой деятельностью, составляет от 80 до 100 млрд. тонн углекислого газа ежегодно.

Цементная промышленность дает около 7% мировых выбросов CO₂. Заводы для уменьшения углеродного следа меняют «рецепт» цемента и очищают «парниковый выхлоп» предприятия.

Люди в настоящее время используют 4 миллиарда тонн цемента и объемы производство цемента ежегодно растут. Производители считают, что радикальное уменьшение углеродного следа от цементной промышленности требует множества шагов – от сокращения выбросов в атмосферу до пересмотра нормативов, определяющих потребность строящихся объектов в цементе.

Представить себе полный отказ от бетона в ближайшее время невозможно. Особенно в странах, переживающих бурный рост (Китай, Индия, Нигерия). Поэтому передучеными специалистами в сфере производства строительных материалов стоит задача разработка технологии и производства, которые поз-

волят сделать строительную отрасль экологичнее и перестать приносить такой колоссальный вред нашей планете [3].

Постановка проблемы

Сокращение выбросов CO₂ в атмосферу за счет отказа от использования цемента и поэлементного демонтажа зданий с дальнейшей эксплуатацией полученных материалов в строительстве. И, как следствие – за счёт сокращения свалок ТБО этим же методом.

Задачи исследования:

- 1) Подробно проанализировать объемы загрязнений за которые ответственна строительная отрасль.
- 2) Обозначить важность использования технологии поэлементного демонтажа для решения данной проблемы.
- 3) Определить основные пути решения проблемы посредством использования строительных технологий устойчивого развития с минимальными выбросами.

Методика исследований включает: анализ литературных и статистических данных (аналитический обзор), теоретические и экспериментальные исследования.

Основная часть

Основными источниками загрязнений в мире являются автомобильный транспорт, промышленные предприятия, тепловые и атомные электростанции.

Автомобильный транспорт выбрасывает в атмосферу городов окиси углерода, азота, углеводородов и ряда других вредных компонентов. Ежегодные выбросы автомобилей в России в начале 90-х годов составили 36 млн. т или 37% от общего объема выбросов (около 100 млн. т/год), в том числе: оксиды азота – 22%, углеводороды – 42%, окиси углерода – около 46% (наибольший объем выбросов от автомобилей отмечен в Москве – более 840 тыс. т/год) [4].

Разберемся, какой вклад вносит в загрязнение атмосферы строительная отрасль. В 2018 году объем грузоперевозок (тоннаж перевезенных грузов) в

России составил 8,3 млрд. т. Наибольшая доля традиционно приходится на автомобильный транспорт (67,1% в 2018 году) [5].

При этом, только промышленность строительных материалов формирует до 25% перевозок грузов в общем объеме российских грузоперевозок железнодорожным, автомобильным и водным транспортом.

Таким образом, более миллиарда тонн перевозок приходится на строительную отрасль, и уменьшение объема грузоперевозок является одной из задач, которая должна решаться при разработке технологии устойчивого развития строительной отрасли.

На строительство приходится более 70% объемов производства стали в России. За пять лет потребление строительной балки в России выросло почти на 30% до 900 000 т. в 2019 г.

При этом, выбросы мартеновских печей содержат пыль из триоксида железа (76%) и триоксида алюминия (8,7%). При бескислородном процессе на 1 т. мартеновской стали выделяется 3000-4000 м³ газов с концентрацией пыли около 0,6-0,8 г/м³. При подаче кислорода в зону расплавленного металла образование пыли значительно увеличивается, достигая 15-52 г/м³. Одновременно происходит выгорание углеводорода и серы, в связи с чем в выбросах мартеновских печей содержится до 60 кг. окиси углерода и до 3 кг. сернистого газа в расчете на 1 т. выдаваемой стали [6].

Черная металлургия – один из крупнейших потребителей воды. Её водопотребление составляет 15-20% общего потребления воды промышленными предприятиями страны. Современное металлургическое предприятие на производство 1 т. стального проката расходует 180-200 м³ воды. Около 60-70% сточных вод относятся к «условно-чистым» стокам, т.е. имеющим только повышенную температуру. Остальные сточные воды (30-40%) загрязнены различными примесями и вредными соединениями.

Цемент вместе с бетоном является вторым после воды наиболее употребляемым ресурсом на земле. Производство цемента в мире в 1990 году составляло 1160 млн. т., то уже в 2018 году производство составляет 4100 млн. т.

На сегодняшний день в России насчитывается 58 цементных заводов с суммарной производственной мощностью порядка 106 млн. тонн цемента в год. Цементная промышленность неизбежно приводит к выбросам углекислого газа. При обжиге одной тонны сырьевой массы необходимой для производства цемента в воздух выбрасывается 250 кг. отработанных газов.

Не сложно посчитать, что в России ежегодно выбрасывается более 25 млн. тонн продуктов, загрязняющих атмосферу, в мире эта цифра составляет более 1 млрд. тонн [7].

Производство цементных растворов и бетонов требует огромное количество воды. Следовательно, в 1990 году для производства цементных бетонов и раствора было использовано порядка 600 млн. куб. метр чистой воды, то в 2018 году этой чистой воды было использовано более 2 млн. тонн. При этом нехватка воды в ряде стран уже начинает приводить к конфликтным ситуациям.

Объемы строительства в РФ ежегодно растут, что требует роста производства цемента и стали, которые ответственны за загрязнение нашей атмосферы и за потребление огромных объемов чистой воды. Поэтому разработка новых технологий, которые снизят потребление цемента и стали является одной из важных задач современной строительной науки.

Еще одной из экологических проблем нашей страны является постоянно растущие объемы свалок ТБО. В настоящее время свалки ТБО занимают около 4 миллионов гектаров, что сопоставимо с территорией небольшой европейской страны, при этом свалки ТБО занимают территории в непосредственной близости с большими городами, что усугубляет экологические проблемы загрязнения окружающей среды рядом с ними [8-16].

При этом строительный мусор, который составляет почти треть всех отходов, образующихся в большинстве развитых стран и до 70% объёмов ТБО в РФ [17-22].

Основными причинами появления строительного мусора является снос зданий. Снос зданий вызван:

- аварийным состоянием несущей способности строительных конструкций;

- физическим износом зданий и сооружений;
- когда существует реальная опасность пребывания людей в здании в связи возможностью их обрушения [23-26];
- моральный износ здания [27, 28];
- при незаконном строительстве зданий (ч. 5 ст. 55.30 Градостроительного кодекса РФ).

В Российской Федерации в настоящее время действует несколько программ, таких как: реновация и аварийное жильё.

По данным главы наблюдательного совета Фонда содействия реформированию ЖКХ Сергея Степашина в России на 1 января 2017 года аварийный фонд составляет 11,9 млн. кв. метров [29]. Известно, что при сносе одного квадратного метра общей площади жилья образуется 1 куб метр строительного мусора.

Проанализировав выше приведенные данные можно сделать следующие выводы, что снос зданий и сооружений приводит к образованию строительного мусора, который попадая на свалки ТБО занимает огромные территории, и перевозка этих объемов вносит значительный вклад в загрязнение нашей атмосферы. Выходом из создавшейся ситуации должно стать появление новых технологии повторного использования строительных конструкций и сооружений, образующихся при сносе зданий.

Выводы: На данный момент новое направление поэлементного сноса зданий и сооружений пользуется спросом, это связано с тем, что развитые страны Европы уже давно отошли от складирования строительного мусора, потому что они занимают большие территории и его хранение является нецелесообразным. Нерациональное хранение отходов строительной деятельности является экологически небезопасным и приводит к резкому увеличению объема грязных отходов на свалках ТБО.

Решением проблемы в этих странах на данный момент является ужесточение законов, которые регулируют условия захоронения отходов.

Так же повышаются требования, при которых вывозка отходов на полигоны становится маловыгодной. Это позволяет людям более ответственно относиться к экологии своей страны.

Поэтому переработка становится не просто экологически выгодной, но и экономически эффективной [30-38].

При производстве цемента традиционным способом, сырье обычно добывается из земли в больших количествах и трансформируется в цементирующий материал через обжиг, спекание или плавление и помол. Данные процессы являются чрезвычайно энергоемкими и оказывают негативное влияние на окружающую среду. Помимо добычи сырья, выброс в атмосферу отработанных газов и загрязнение атмосферы пылью, также отрицательно сказываются на состоянии окружающей среды.

Для снижения вредного воздействия строительной отрасли на экологию, рациональным является разработка новых технологий, где в качестве вяжущего применяются материалы с малым углеродным следом. Это приведет к снижению производства цемента, следовательно, снизит выделение CO_2 в атмосферу.

Экперементальная часть

В данном исследовании применялись отходы строительства и сноса зданий и сооружений. Данные об этих материалах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики материалов

Название пробы	рН при комнатной температуре	рН при 70°C	Минералогический состав	Водопоглощение(%)
Шлакоблок (ШБ)	10	11	CaCO_3 –Кальцит $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - лниойт	9
Керамзитобетон (КБ)	11	12	SiO_2 -кварц CaCO_3 –Кальцит $\text{K}_0,2\text{Na}_0,8\text{Cl}$ -Галит	17,8
Пенобетон (ПБ)	11	10	SiO_2 -кварц CaCO_3 – Кальцит ZnO - оксид цинка Co_2CuS_4 - карролит	89,2
Цементный камень (ЗБ)	12	12	SiO_2 - кварц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Портландит С - графит	5,9
Гл1 – глина од- носуточная с циклом замо- розки	9	9	SiO_2 -кварц CaCO_3 –Кальцит	-

Опираясь на полученные ранее знания, изученную литературу и статьи, проконсультировавшись со специалистами в области укрепления глины, было принято использовать определенные каменные отходы, образовавшиеся при поэлементном демонтаже сноса зданий и сооружений, перечисленные выше в материалах.

Далее применяемые заполнители подвергались измельчению, предварительно высушенные в климатической камере. Материалы поочередно помещались в шаровую мельницу и подвергались помолу в течении времени от 40 – 60 мин. После материалы просеивались через сито фракцией 0,08 мм.

Глина подвергалась диспергированию путём циклов замораживания-оттаивания. Согласно идее, лёд, образовавшийся из воды в глиняной смеси, должен был разрывать и без того маленькие частицы, образуя более мелкие.

Соответственно, мелких частиц в системе будет больше, улучшится слипаемость водных плёнок в процессе их агрегации. Так же, мелкие частицы могут заполнить поры в используемых нами заполнителях, следовательно, улучшится сцепление между ними.

Образцы подготавливались следующим образом:

Использовалась глина, заполнители и известь-пушонка в определенных пропорциях, представленных в табл. 2, добавлялась вода в проценте от сухого замеса, объем которой определялся количеством заполнителя, его водопоглощением, процентным содержанием извести и временем прессования. В данном эксперименте применялись и другие композиционные составы, но по итогу они дали неудовлетворительный результат.

Таблица 2

Составы композитов

№ состава Нагрузка/время	Состав	Общая масса (М) и массовые доли компонентов	Масса компонентов, г
№1 40кН/3мин.	Глина - Гл1 Шлакоблок – ШБ Известь	М = 228г Глина - 65% Изв. – 5% Влажность – 14% Шлакоблок – 30%	130 10 28 60

№2 40кН/3мин.	Глина - Гл1 Цементный камень – ЗБ Известь	М = 228г Глина - 65% Изв. – 5% Влажность – 14% Цементный камень – 30%	130 10 28 60
№3 40кН/3мин.	Глина - Гл1 Пенобетон - ПБ Известь	М = 240г Глина - 65% Изв. – 5% Влажность – 20% Пенобетон – 30%	130 10 40 60
№4 40кН/5мин.	Глина - Гл1 Шлакоблок – ШБ Це- ментный камень - ЗБ Известь	М = 240г Глина - 65% Изв. – 5% Влажность – 20% Шлакоблок – 15% Цементный камень - 15%	130 10 40 30 30
№5 40кН/5мин.	Глина - Гл1 Керамзитобетон- КБ Известь	М = 240г Глина - 65% Изв. – 5% Влажность – 20% КБ - 30%	130 10 40 60
№6 40кН/5мин.	Глина - Гл1 Керамзитобетон- КБ Цементный камень - ЗБ Шлакоблок – ШБ Известь	М = 240г Глина - 50% Изв. – 10% Влажность – 20% КБ - 10% Цементный камень - 10% Шлакоблок – 20%	100 20 40 20 20 40

В последующем смесь забивалась в подготовленную заранее форму (рис. 1).



Рис. 1. Формы для подготовки и прессования образцов

Готовые формы помещались под пресс и подвергались нагрузке 40 кН, в течение 3 мин. или 5 мин. Полученные образцы маркировались и накрывались пленкой для избегания появления трещин и складывались. Спустя 28 суток образцы подвергались испытанию на прочность при сжатии на универсальной электромеханической системе INSTRON 5982 (рис. 2). Полученные графики представлены в результатах.



Рис. 2. Универсальная электромеханическая система INSTRON 5982

Испытуемые образцы показали следующие результаты (табл. 3).

Таблица 3

Средние результаты испытуемых образцов

Метка состава	Диаметр [мм]	Площадь [мм ²]	Максимум Нагрузки [кН]	Напряжение при сжатии [МПа]	Деформация при сжатии [%]	Модуль (Автоматический) [МПа]
1	50,00	1963,50	4,46	2,27	2,10	274,22
2	50,00	1963,50	10,54	5,37	29,79	22,80
3	50,00	1963,50	13,31	6,78	2,52	327,98
4	50,00	1963,50	7,00	3,56	2,16	262,83
5	50,00	1963,50	9,96	5,07	2,67	248,37
6	50,00	1963,50	6,72	3,42	2,84	179,98

Заключение. Аналитический обзор, проведенный нами показывает, что одними из основных причин загрязнения атмосферы и воды является строительная отрасль. Многие используемые в настоящее время технологии получения строительных материалов, непосредственно строительства сопряжены с огромного выброса вредных газов, дают, значительны вклад в углеродный след нашей планеты. Низкая эффективность при перевозке материалов, так же приводит к появлению экологических проблем [27, 28, 39-43]. В настоящее время в ВГТУ ведутся разработки по созданию строительных технологий устойчивого развития, которые предполагают следующие направления:

- отказ от применения цементных бетонов при устройстве фундаментов под малоэтажное здание и сооружение за счет создания безобжиговых технологии укрепления глинистых грунтов.

- переход к технологиям поэлементной разборки зданий и сооружений, используемые в различных странах с повторным применением строительных материалов, изделий и конструкций.

Проведенное исследование доказало, что в настоящее время являются наиболее экологически и экономически эффективными [10-15, 17-22, 43-49]. Наиболее эффективным необходимо считать опыт строительства малоэтажных зданий и сооружений в Канаде, Финляндии, России [10-15, 17-22, 43-49], где используются новые технологии, предполагающие повторное использование строительных материалов, изделий и конструкций, образующихся при поэлементном сносе зданий, приводит к значительному снижению стоимости возводимых сооружений и дает значительный экологический эффект.

Полученные в ходе экспериментов данные показывают, что изготовленные по безобжиговой технологии из отходов строительства и сноса зданий и сооружений композиты, по своим прочностным характеристикам соответствуют, а некоторые, даже превосходят альтернативно используемые строительные материалы. Таким образом, можно сделать вывод о том, что они пригодны для эксплуатации. За счёт своих характеристик и относительной дешевизны. Эту же технологию можно применить и для укрепления грунтов оснований зданий и сооружений.

Необходимо привлечение большего числа ученых-строителей для развития новых технологий поэтапного сноса зданий. Это позволит грамотно, повторно использовать полученные строительные материалы при строительстве малоэтажных зданий, что значительно снизит их стоимость.

Список литературы

1. Киотский протокол к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата. [Электронный ресурс]: <http://docs.cntd.ru/document/901880645> (дата обращения 25.11.2020).
2. Парижское соглашение. [Электронный ресурс]: <https://www.un.org/ru/climatechange/paris-agreement> (дата обращения 03.12.2020).
3. Производители цемента сокращают выбросы CO₂ и «озеленяют» бетон. [Электронный ресурс]: [https://sdpl.ru/1051-proizvoditeli-cementa-sokraschayut-vybrosy-CO₂-i-ozelenyayut-beton.html](https://sdpl.ru/1051-proizvoditeli-cementa-sokraschayut-vybrosy-CO2-i-ozelenyayut-beton.html) (дата обращения 06.12.2020).
4. Основные источники загрязнения атмосферы. [Электронный ресурс]: <https://helpiks.org/2-119838.html> (дата обращения 07.12.2020).
5. Тузов Константин, Сабельников Игорь. Грузовые перевозки в России: обзор текущей статистики //Бюллетень о текущих тенденциях российской экономики. 2019. Т. 53. 22 с.
6. Ибадова С.Я., Салимова Н.А. Инженерная экология. Вена:Premier Publishing, 2016. 236 с.
7. Чомаева М.Н. Экология производства цемента //International Journal of Humanities and Natural Sciences.2019. Т. 1. С. 8-10.
8. Letelier V., Henríquez-Jara B.I., Manosalva M., Moriconi G. Combined use of waste concrete and glass as a replacement for mortar raw materials // Waste Management. 2019. V. 94. P. 107-119.
9. Pavlu T., Pesta J., Volf M., Lupisek A. Catalogue of Construction Products with Recycled Content from Construction and Demolition Waste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 290.

10. Charytonowicz J., Skowronski M. Reuse of Building Materials // *Procedia Manufacturing*. 2015. V. 3. P. 1633-1637.
11. Honic M., Kovacic I., Rechberger H. Improving the recycling potential of buildings through Material Passports (MP): An Austrian case study // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 217. P. 787-797.
12. Johansson N., Corvellec H. Waste policies gone soft: An analysis of European and Swedish waste prevention plans // *Waste Management*. 2018. V. 77. P. 322-332.
13. Huuhka S., Kaasalainen T., Hakanen J. H., Lahdensivu J. Reusing concrete panels from buildings for building: Potential in Finnish 1970s mass housing // *Resources, Conservation and Recycling*. 2015. V. 101. P. 105-121.
14. Arm M., Wik O., Engelsen C.J., Erlandsson M., et al. How Does the European Recovery Target for Construction & Demolition Waste Affect Resource Management? // *Waste and Biomass Valorization*. 2017. V. 8. P. 1491-1504.
15. Yazdanbakhsh A. A bi-level environmental impact assessment framework for comparing construction and demolition waste management strategies // *Waste Management*. 2018. V. 77. P. 401-412.
16. Blengini G.A. Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: a case study in Turin // *Building and Environment*. 2009. V. 44 (2). P. 319-330.
17. Eberhardt L.C.M., Birgisdottir H., Birkved M. Potential of Circular Economy in Sustainable Buildings // *Materials Science and Engineering*. 2019. V. 471. no. 092051.
18. Hossain M.U., Thomas Ng S. Influence of waste materials on buildings' life cycle environmental impacts: Adopting resource recovery principle// *Resources, Conservation and Recycling*. 2019. V. 142. P. 10-23.
19. Sakai S., Poudel R., Asari M., Kirikawa T. Disaster waste management after the 2016 Kumamoto Earthquake: A mini-review of earthquake waste management and the Kumamoto experience// *Waste Management and Research*. 2019. V. 37. P. 247-260.
20. Rosado L.P., Vitale P., Penteadó C.S.G., Arena U. Life cycle assessment of construction and demolition waste management in a large area of São Paulo State // *Waste Management*. 2019. V. 85. P. 477-489.

21. Hu K., Chen Y., Naz F., Zeng C., Cao S. Separation studies of concrete and brick from construction and demolition waste// *Waste Management*. 2019. V. 85. P. 396-404.
22. Гурфов А.О. Анализ зарубежного опыта утилизации строительных отходов // Сборник статей II Международного научно-практического конкурса. 2016. С. 18-22.
23. Фахратов М.А., Сулейманов Х.А., Болотин О.А. Особенности бетонирования и демонтажа зданий в рамках поэлементной системы // *Инновации и инвестиции*. 2018. №4. С. 341-344.
24. Jesus S., Maia C., BrazãoFarinha C., de Brito J., Veiga R. Rendering mortars with incorporation of very fine aggregates from construction and demolition waste// *Construction and Building Materials*. 2019. V. 229.
25. Jimenez J.R., Ayuso J., Lopez M., Fernandez J.M., De Brito J. Use of fine recycled aggregates from ceramic waste in masonry mortar manufacturing// *Construction and Building Materials*. 2013. V. 40. P. 679-690.
26. Solís-Guzman J., Marrero M., Montes-Delgado M.V., Ramírez-de-Arellano A. A Spanish model for quantification and management of construction waste// *Waste Management*. 2009. V. 29. P. 2542-2548.
27. Grigoriadis K., Whittaker M., Soutsos M., Sha W., et al. Improving the recycling rate of the construction industry // *Sustainable Construction Materials and Technologies*. 5th International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. 2019. V. 1.
28. Chen J., Su Y., Si H., Chen J. Managerial areas of construction and demolition waste: A scientometric review// *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. V. 15.
29. Золотухин С.Н., Луганский В.И., Назаренко Н.Г., Демиденко А.И., и др. Повторноеиспользованиежелезобетонныхэлементовзданий в конструкциях фундаментов// *Химия, физика и механика материалов*. 2019. №1 (20). С. 72-91.
30. Слаутина К.А., Жуков М.М. Вторичное использование и утилизация строительных материалов на примере бетона с легким заполнителем// *Сборник*

статей по материалам XXIII международной научно-практической конференции. Технические науки: проблемы и решения. 2019. С. 100-103.

31. Андриенко В.В., Галаева Д.Х. Область применения отработанных строительных материалов// Сборник научных трудов по материалам I международной научно-практической конференции молодых учёных. Безопасный и комфортный город. 2017. С. 179-182.

32. Лукашевич Д.С., Туров А.В. Строительные материалы на основе промышленных отходов// Сборник статей XXI Международной научно-практической конференции. Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии. 2019. С. 70-72.

33. Лукаш А. А., Лукутцова Н. П. Эффективные строительные материалы и изделия из техногенных отходов для жилищного строительства // Вестник поволжского государственного технологического университета. Серия: материалы. Конструкции. Технологии. 2017. №2. С. 26-37.

34. Тихонова И.Н., Лега С.Н. Экологические проблемы образования и утилизации ТБО и строительных отходов в регионе КМВ// Электронный научно-образовательный вестник здоровье и образование в XXI веке. 2017. Т. 19. № 7. С. 49-53.

35. Кудряшова Т. В., Баланина А. А., Свеженцева М. А. Проблемы утилизации строительных отходов и перспективы их решения // Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции. Актуальные проблемы и перспективы социально-экономического развития современной России. 2017. С. 57-61.

36. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Волков В.В и др. Безобжиговые строительные материалы из отвального фосфогипса. Saarbrucken, 2020.

37. Kukina O.B., Eremin A.V., Shuvaev D.I., Belov V.V. Analysis of structure-forming role of phosphogypsum in the production of nonfired cementless building composites// International Scientific Practical Conference «Materials science, shape-generating technologies and equipment 2020». 2020. P. 07001.

38. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Artemova E.A., Eremin A., et al. New approaches to the development of construction technologies// International Conference on Efficient Production and Processing. 2021. P. 01014.

39. Iacovidou E., Purnell P., Lim M.K. The use of smart technologies in enabling construction components reuse: A viable method or a problem creating solution? // Journal of Environmental Management. 2018. V. 216. P. 214-223.

40. Rose T.M., Manley K., Agdas D. A conceptual framework to investigate the adoption of on-site waste management innovation in Australian building projects// PICMET 2016 - Portland International Conference on Management of Engineering and Technology: Technology Management for Social Innovation. 2017. P. 1830-1837.

41. Guignot S., Touze S., Von der Weid F., Menard Y., et al. Recycling Construction and Demolition Wastes as Building Materials: A Life Cycle Assessment// Journal of Industrial Ecology. 2015. V. 19. P. 1030-1043.

42. Pittau F., Amato C., Cuffari S., Iannaccone G., et al. Environmental consequences of refurbishment vs. demolition and reconstruction: A comparative life cycle assessment of an Italian case study// Earth and Environmental Science. International Sustainable Built Environment Conference on Resilient Built Environment for Sustainable Mediterranean Countries. 2019. V. 296.

43. Islam R., Nazifa T.H., Yuniarto A., Shanawaz Uddin A.S.M., et al. An empirical study of construction and demolition waste generation and implication of recycling// Waste Management. V. 95. 2019. P. 10-21.

44. Blengini G.A. Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: a case study in Turin // Building and Environment. 2009. V. 44 (2). P. 319-330.

45. Aras F. Monitoring the dynamic properties of a nine-story reinforced concrete building during its demolition // Structural control & health monitoring. 2019. no. e2456.

46. Бухарова О. Глава наблюдательного совета Фонда содействия реформированию ЖКХ Сергей Степашин рассказывает о программе переселения//Российская газета. №7724 (261).

47. Yu B., Wang J., Li J., Zhang J., Lai Y., Xu X. Prediction of large-scale demolition waste generation during urban renewal: A hybrid trilogy method// Waste Management. V. 89. 2019. P. 1-9.

48. Nubholz J.L.K., Nygaard Rasmussen F., Milios L. Circular building materials: Carbon saving potential and the role of business model innovation and public policy// Resources, Conservation and Recycling. 2019. V. 141. P. 308-316.

49. Kukina O.B., Volkov V.V., Volokitina O.A. Transformation of non-firing technology issues for construction composite production from particulates using phosphogypsum// Materials Science and Engineering. 2020. No 2. P. 022029. (in Russian).

References

1. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on climate change. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/901880645> (Accessed 25 November 2020).

2. The Paris agreement. Available at: <https://www.un.org/ru/climatechange/paris-agreement> (Accessed 03 December 2020).

3. Cement manufacturers are reducing CO₂ emissions and «greening» concrete. Available at: [https://sdpl.ru/1051-proizvoditeli-cementa-sokraschayut-vybrosy-CO₂-i-ozelenyayut-beton.html](https://sdpl.ru/1051-proizvoditeli-cementa-sokraschayut-vybrosy-CO2-i-ozelenyayut-beton.html) (Accessed 06 December 2020).

4. The main sources of atmospheric pollution. Available at: <https://helpiks.org/2-119838.html> (Accessed 07 December 2020).

5. Tuzov Konstantin, Sabelnikov Igor. [Cargo transportation in Russia: overview of current statistics]. Byulleten' o tekushchih tendenciayah rossijskoj ekonomiki [Bulletin on current trends in the Russian economy.] 2019. V. 53. 22 p. (in Russian).

6. Ibadova S.Ya., Salimova N.A. Inzhenernaya ekologiya [Engineering ecology]. Vienna, Premier Publishing, 2016, 236 p. (in Russian).

7. Chomaev N.N. Ekologiya products tvat sementa // International Journal of Humanities and Natural Sciences. 2019. Vol. 1. P. 8-10.

8. Letelier V., Henríquez-Jara B.I., Manosalva M., Moriconi G. Combined use of waste concrete and glass as a replacement for mortar raw materials // *Waste Management*. 2019. V. 94. P. 107-119.
9. Pavlu T., Pesta J., Volf M., Lupisek A. Catalogue of Construction Products with Recycled Content from Construction and Demolition Waste // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. V. 290.
10. Charytonowicz J., Skowronski M. Reuse of Building Materials // *Procedia Manufacturing*. 2015. V. 3. P. 1633-1637.
11. Honic M., Kovacic I., Rechberger H. Improving the recycling potential of buildings through Material Passports (MP): An Austrian case study // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 217. P. 787-797.
12. Johansson N., Corvellec H. Waste policies gone soft: An analysis of European and Swedish waste prevention plans // *Waste Management*. 2018. V. 77. P. 322-332.
13. Huuhka S., Kaasalainen T., Hakanen J. H., Lahdensivu J. Reusing concrete panels from buildings for building: Potential in Finnish 1970s mass housing // *Resources, Conservation and Recycling*. 2015. V. 101. P. 105-121.
14. Arm M., Wik O., Engelsen C.J., Erlandsson M., et al. How Does the European Recovery Target for Construction & Demolition Waste Affect Resource Management? // *Waste and Biomass Valorization*. 2017. V. 8. P. 1491-1504.
15. Yazdanbakhsh A. A bi-level environmental impact assessment framework for comparing construction and demolition waste management strategies // *Waste Management*. 2018. V. 77. P. 401-412.
16. Blengini G.A. Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: a case study in Turin // *Building and Environment*. 2009. V. 44 (2). P. 319-330.
17. Eberhardt L.C.M., Birgisdottir H., Birkved M. Potential of Circular Economy in Sustainable Buildings // *Materials Science and Engineering*. 2019. V. 471. no. 092051.
18. Hossain M.U., Thomas Ng S. Influence of waste materials on buildings' life cycle environmental impacts: Adopting resource recovery principle // *Resources, Conservation and Recycling*. 2019. V. 142. P. 10-23.

19. Sakai S., Poudel R., Asari M., Kirikawa T. Disaster waste management after the 2016 Kumamoto Earthquake: A mini-review of earthquake waste management and the Kumamoto experience// *Waste Management and Research*. 2019. V. 37. P. 247-260.
20. Rosado L.P., Vitale P., Penteadó C.S.G., Arena U. Life cycle assessment of construction and demolition waste management in a large area of São Paulo State // *Waste Management*. 2019. V. 85. P. 477-489.
21. Hu K., Chen Y., Naz F., Zeng C., Cao S. Separation studies of concrete and brick from construction and demolition waste// *Waste Management*. 2019. V. 85. P. 396-404.
22. Gurfov A. O. [Analysis of foreign experience in the utilization of construction waste]. *Sbornikstatej II Mezhdunarodnogonauchno-prakticheskogokonkursa* [Collection of articles of the II International scientific and practical competition]. 2016. P. 18-22. (in Russian).
23. Fortov M. A., Suleymanov J. A., Bolotin, O. A. [Peculiarities of concreting and dismantling of buildings under the item of the system]. *Innovaciiinvesticii* [Innovations and investments]. 2018. no 4. P. 341-344. (in Russian).
24. Jesus S., Maia C., BrazãoFarinha C., de Brito J., Veiga R. Rendering mortars with incorporation of very fine aggregates from construction and demolition waste// *Construction and Building Materials*. 2019. V. 229.
25. Jimenez J.R., Ayuso J., Lopez M., Fernandez J.M., De Brito J. Use of fine recycled aggregates from ceramic waste in masonry mortar manufacturing// *Construction and Building Materials*. 2013. V. 40. P. 679-690.
26. Solís-Guzman J., Marrero M., Montes-Delgado M.V., Ramírez-de-Arellano A. A Spanish model for quantification and management of construction waste// *Waste Management*. 2009. V. 29. P. 2542-2548.
27. Grigoriadis K., Whittaker M., Soutsos M., Sha W., et al. Improving the recycling rate of the construction industry // *Sustainable Construction Materials and Technologies*. 5th International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. 2019. V. 1.

28. Chen J., Su Y., Si H., Chen J. Managerial areas of construction and demolition waste: A scientometric review// International Journal of Environmental Research and Public Health. 2018. V. 15.

29. Zolotukhin S.N., Lugansky V.I., Nazarenko N.G., Demidenko A.I., et al. Repeated use of reinforced concrete elements of buildings in the structures of foundations// Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. 2019. No. 1 (20). P. 72-91.

30. Slautina K.A., Zhukov M.M. Secondary use and utilization of building materials on the example of concrete with light filling//Collection of articles on the materials of the XXIII International scientific and practical conference. Technical sciences: problems and solutions. 2019. P. 100-103.

31. Andrienko V.V., Galaeva D.Kh. The scope of application of waste construction materials// Collection of scientific papers based on the materials of the I International Scientific and Practical Conference of Young Scientists. A safe and comfortable city. 2017. P. 179-182.

32. Lukashevich D.S., Turov A.V. Construction materials on the basis of industrial waste// Collection of articles of the XXI International Scientific and practical conference. Cities of Russia: problems of construction, engineering, landscaping and ecology. 2019. P. 70-72.

33. Lukash A.A., Lukuttsova N.P. Effective construction materials and products from technogenic waste for housing construction // Bulletin of the Volga State Technological University. Series: materials. Structures. Technologies. 2017. No. 2. P. 26-37.

34. Tikhonova I.N., Lega S.N. Ecological problems of formation and utilization of solid waste and construction waste in the CMS region// Electronic scientific and educational bulletin health and education in the XXI century. 2017. Vol. 19. no. 7. P. 49-53.

35. Kudryashova T.V., Balanina A.A., Svezhentseva M.A. Problems of utilization of construction waste and prospects of their solution // Collection of articles of the All-Russian scientific and practical conference. Actual problems and prospects of socio-economic development of modern Russia. 2017. P. 57-61.

36. Zolotuhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Volkov V.V., et al. [Free-burning construction materials from waste phosphogypsum]. Saarbrücken, 2020.
37. Kukina O.B., Eremin A.V., Shuvaev D.I., Belov V.V. Analysis of structure-forming role of phosphogypsum in the production of non-fired cementless building composites. // International Scientific Practical Conference «Materials science, shape-generating technologies and equipment 2020». 2020. P. 07001.
38. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Artemova E.A., Eremin A., et al. New approaches to the development of construction technologies // International Conference on Efficient Production and Processing. 2021. P. 01014.
39. Iacovidou E., Purnell P., Lim M.K. The use of smart technologies in enabling construction components reuse: A viable method or a problem creating solution? // Journal of Environmental Management. 2018. V. 216. P. 214-223.
40. Rose T.M., Manley K., Agdas D. A conceptual framework to investigate the adoption of on-site waste management innovation in Australian building projects // PICMET 2016 - Portland International Conference on Management of Engineering and Technology: Technology Management for Social Innovation. 2017. P. 1830-1837.
41. Guignot S., Touze S., Von der Weid F., Menard Y., et al. Recycling Construction and Demolition Wastes as Building Materials: A Life Cycle Assessment // Journal of Industrial Ecology. 2015. V. 19. P. 1030-1043.
42. Pittau F., Amato C., Cuffari S., Iannaccone G., et al. Environmental consequences of refurbishment vs. demolition and reconstruction: A comparative life cycle assessment of an Italian case study // Earth and Environmental Science. International Sustainable Built Environment Conference on Resilient Built Environment for Sustainable Mediterranean Countries. 2019. V. 296.
43. Islam R., Nazifa T.H., Yuniarto A., Shanawaz Uddin A.S.M., et al. An empirical study of construction and demolition waste generation and implication of recycling // Waste Management. V. 95. 2019. P. 10-21.
44. Blengini G.A. Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: a case study in Turin // Building and Environment. 2009. V. 44 (2). P. 319-330.

45. Aras F. Monitoring the dynamic properties of a nine-story reinforced concrete building during its demolition //Structural control & health monitoring. 2019. no. e2456.

46. Bukharova O. Head of the Supervisory Board of the Fund for Assistance to Housing and Utilities Reform Sergey Stepashin talks about the resettlement program//Rossiyskaya gazeta. №7724 (261).

47. Yu B., Wang J., Li J., Zhang J., Lai Y., Xu X. Prediction of large-scale demolition waste generation during urban renewal: A hybrid trilogy method// Waste Management. V. 89. 2019. P. 1-9.

48. Nubholz J.L.K., Nygaard Rasmussen F., Milios L. Circular building materials: Carbon saving potential and the role of business model innovation and public policy// Resources, Conservation and Recycling. 2019. V. 141. P. 308-316.

49. Kukina O.B., Volkov V.V., Volokitina O.A. Transformation of non-firing technology issues for construction composite production from particulates using phosphogypsum// Materials Science and Engineering. 2020. No 2. P. 022029.

Золотухин Сергей Николаевич – доцент кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

Гаврикова Регина Юрьевна – магистр 2-го года обучения, гр. м-ТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Шуваев Дмитрий Игоревич – магистр 1-го года обучения, гр. м-ИОФ-201 Воронежского государственного технического университета

Исследования проведены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СХВАТЫВАНИЯ И НАБОРА
ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ
ПРИ МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИИ**

*М.А. Шведова**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Шведова Мария Александровна,*

E-mail: marishwedova@mail.ru

В работе изучено влияние микро- и нанодобавок на основе оксида кремния на схватывание и набор прочности цементных систем твердения. В качестве добавок использованы метакаолин, комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе SiO₂, натриевое жидкое стекло. Для исследуемых цементных систем получены данные о кинетике схватывания и физико-механических характеристиках. Установлено, что используемые добавки способствуют ускорению процессов схватывания цементного теста, причем наибольшие значения пластической прочности (581 – 582 кПа) и наименьшее время схватывания (210 мин) получены для цементных систем с добавками метакаолина и жидкого стекла. После 28 суток твердения все модифицированные системы характеризуются достаточно высокими прочностными показателями предела прочности при сжатии, при этом его наибольшее значение (92,64 МПа) достигается в наномодифицированной системе.

Ключевые слова: цементные системы, химические добавки, модифицирование, кинетика схватывания, физико-механические характеристики

**INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF EARLY STRUCTURE
FORMATION AND STRENGTH GAIN OF CEMENT HARDENING
SYSTEMS DURING MICRO-AND NANOMODIFICATION**

*M.A. Shvedova**

**Corresponding author: Mariia A. Shvedova, E-mail: marishwedova@mail.ru*

The influence of micro-and nano-additives based on silicon oxide on the setting and strength set of cement hardening systems is studied. Metakaolin, a complex nanoscale additive (CNA) based on SiO₂, and sodium liquid glass were used as additives. For the cement systems under study, data on the setting kinetics and physical and mechanical characteristics were obtained. It was found that the additives used contribute to the acceleration of the setting processes of the cement hardening systems, and the highest values of plastic strength (581 – 582 kPa) and the lowest setting time (210 min) were obtained for cement systems with additives of metakaolin and liquid glass. After 28 days of hardening, all modified systems are characterized by sufficiently high strength indicators of the compressive strength, while its highest value (92.64 MPa) is achieved in the nanomodified system.

Keywords: cement hardening systems, chemical additives, modification, setting kinetics, physical and mechanical characteristics

Введение. Современные строительные технологии, например, высотное строительство, 3D-печать, направлены на получение объектов с заданными и улучшенными показателями прочности и долговечности, при создании которых необходимо использовать смеси с определенными реологическими характеристиками (вязкость, пластичность, сроки схватывания), которые обеспечат подачу смеси к месту строительства и последующее выполнение работ. Известно, что на свойства как свежеприготовленной цементной смеси, так и на физико-механические свойства цементного камня могут оказывать влияние различные технологические факторы – В/Ц-отношение, минералогический состав и дисперсность вяжущего вещества, режим перемешивания смеси, и в частности, использование добавок-модификаторов [1]. В настоящее время существует различные классы добавок широкого спектра действия для цементных систем и строительных композитов на их основе. При этом, вид добавки, её структура,

размер частиц и дозировка будут существенно влиять на процессы схватывания и набора прочности цементного камня.

Наиболее известными и перспективными добавками для цементных систем являются высокоактивные модификаторы неорганической природы на основе оксида кремния, размер частиц которых лежит в микро- и нанодиапазоне. Особенность таких добавок состоит в том, что с одной стороны, в силу своей активности, они способны ускорять процессы гидратации, схватывания и твердения цемента, а с другой – благодаря родственной кристаллохимической природе к минералам цемента они способствуют формированию структуры из малорастворимых гидратных соединений, тем самым обеспечивая заданные физико-механические характеристики цементного камня [1]. Как правило, к таким добавкам относят микрокремнезем, метакраолин, микроглиноземы т.п. [2]. С этой же целью используется натриевое жидкое стекло и водные растворы на его основе [3, 4]. В последние несколько лет значительно возрос интерес к модификаторам на основе различных наноразмерных частиц (НРЧ) [5-7], и в частности, на основе НРЧ SiO_2 [8-10]. Стоит отметить, что использование нанокремнезема в качестве модификатора несколько затруднено, что связано со сложностью равномерного распределения его частиц в объеме системы. Для решения данной проблемы создаются комплексные наноразмерные добавки (КНД), состоящие из НРЧ SiO_2 и суперпластификатора (СП), который предотвращает агрегацию НРЧ и способствует их равномерному распределению в объеме цементной системы [1].

Цель данной работы состояла в изучении влияния микро- и нанодобавок на основе SiO_2 (метакраолина, натриевого жидкого стекла и КНД) на процессы схватывания и набора прочности цементных систем.

Экспериментальная часть

Для получения цементных систем использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 ((Ц), ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия»), техническую воду ((В), ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и стро-

ительных растворов. Технические условия»), СП Sika[®] ViscoCrete[®] T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров). В качестве модификаторов были выбраны метакаолин (МКЛ) ($d = 1-2$ мкм) марки ВМК-45 (ТУ 23.99.19-004-34556001-2017), натриевое жидкое стекло (ЖС) ($d = 25-78$ нм) марки «тех.» (ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия» и КНДсостава SiO_2 – СП($d = 5-10$ нм), полученная золь-гель синтезом, по методике, подробно изложенной в работе [11]. Для проведения экспериментальных исследований были получены модифицированных цементные системы, обозначенные следующим образом – Ц – В – СП – КНД, Ц – В – СП – МКЛ, Ц – В – СП – ЖС. В качестве эталонной была принята цементная система Ц – В – СП.

Процесс схватывания полученных вязкопластичных систем оценивали по показателю пластической прочности $P_{pl.}$, полученному пенетрометрическим методом (универсальный пенетрометр марки Georocket – S068) [12]. Испытания производили от момента приготовления смеси до момента начала ее схватывания.

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, медная рентгеновская трубка с длиной волны $1,541788 \text{ \AA}$). Обработку полученных данных осуществляли на персональном компьютере при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [13]. Значение степени гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию фазы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца чистого цементного клинкера [14]:

$$C_r(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{mod}}{I_0}\right) \times 100\% ,$$

где I_{mod} – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы C_3S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы C_3S исходного цемента.

Предел прочности при сжатии цементных систем определяли путем разрушения образцов-кубов размером $5 \times 5 \times 5$ см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS, количество образцов в серии испытаний составляло 6.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые зависимости показателя $R_{pl.}$ от времени. Можно отметить, что предложенные добавки способствуют ускорению процессов схватывания. При этом, начало схватывания в модифицированных цементных системах наступает по прошествии 210 – 225 минут. По сравнению с эталонной системой Ц – В – СП наибольшие значения пластической прочности $R_{pl.} = 581 – 582$ кПа при наименьшем времени схватывания $\tau = 210$ мин достигаются в системах Ц – В – СП – МКЛ, Ц – В – СП – ЖС. Система Ц – В – СП – КНД характеризуется максимальным значением $R_{pl.} = 585$ кПа, однако время схватывания, при котором достигается данное значение составляет 225 минут.

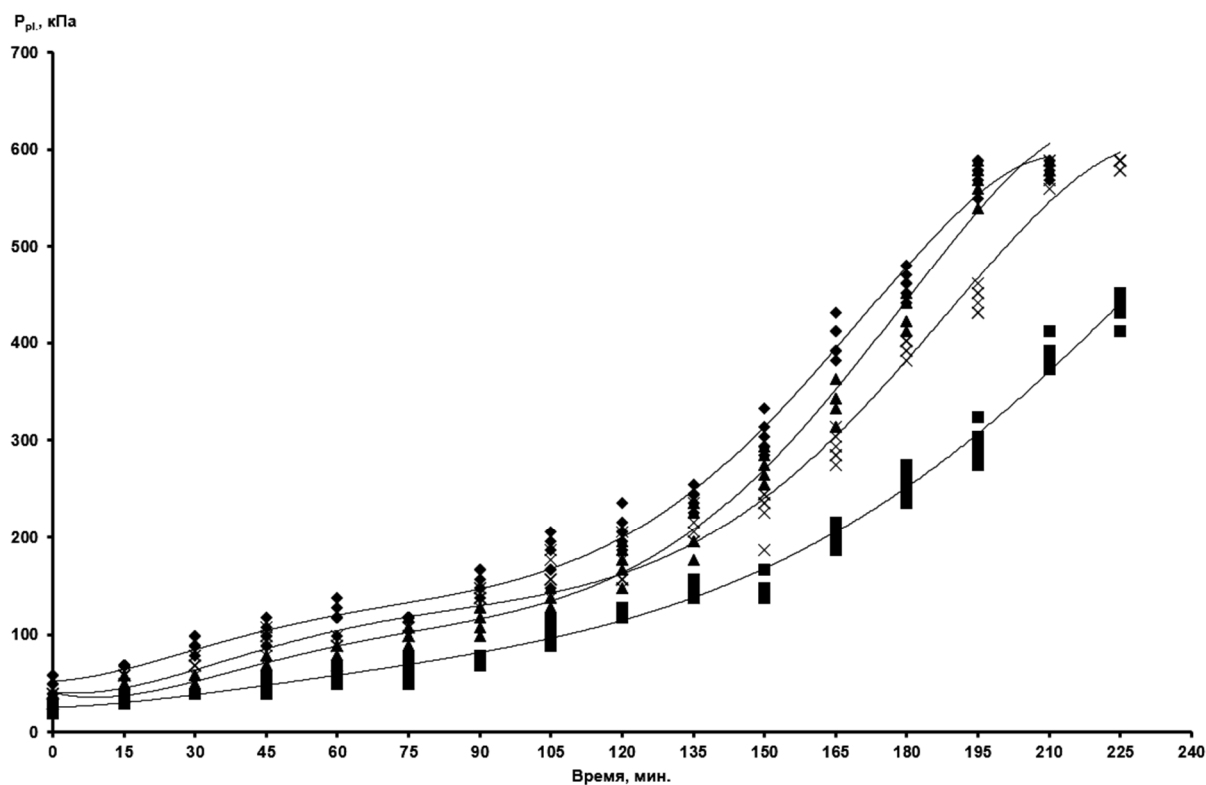


Рис. 1. Кривые изменения пластической прочности исследуемых цементных систем во времени. Обозначено: ■ – Ц – В – СП; ▲ – Ц – В – СП – МКЛ; × – Ц – В – СП – КНД; ◆ – Ц – В – СП – ЖС

На рис. 2 представлены результаты исследования кинетики набора прочности цементных систем. Согласно полученным данным во всех исследуемых системах процесс набора прочности идет интенсивно и к 28 суткам твердения предел прочности при сжатии исследуемых систем составляет 85,88-92,64 МПа. При этом, в цементной системе с добавкой КНД достигаются высокие значения $R_{сж.}$ на протяжении всего времени исследований, а после 28 суток твердения в данной системе фиксируется максимальное (среди модифицированных систем) значение предела прочности при сжатии, которое составляет 92,64 МПа.

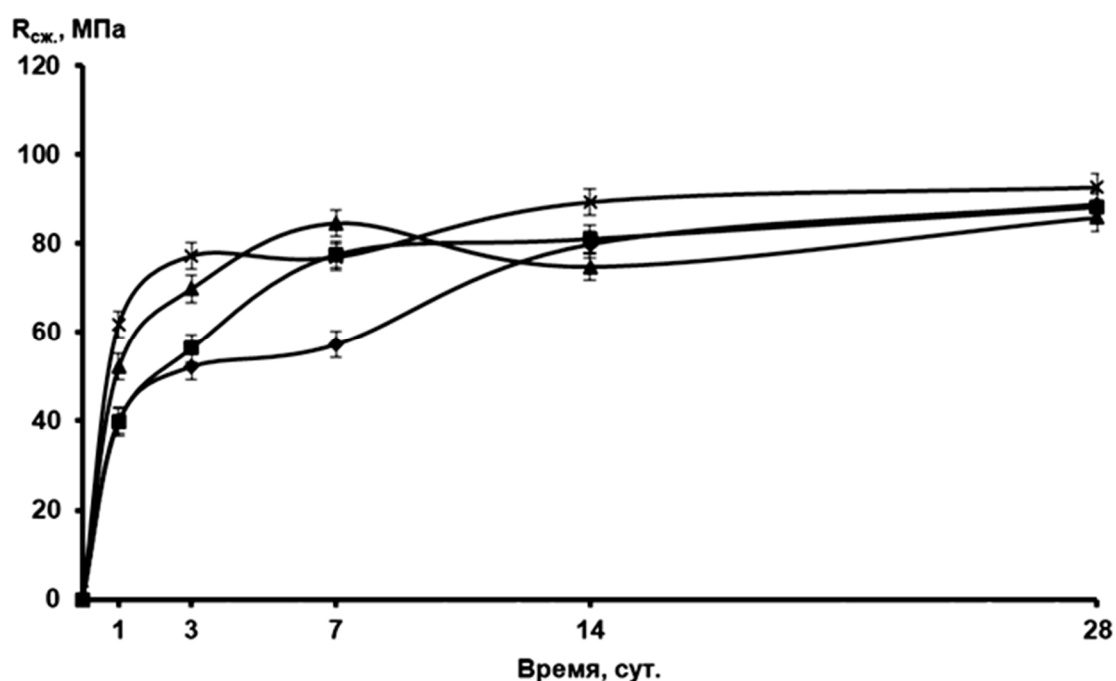


Рис. 2. Результаты исследования кинетики набора прочности цементных систем микро- и наномодифицированных добавками на основе SiO_2 . Обозначено: ■ – Ц – В – СП; ▲ – Ц – В – СП – МКЛ; ◆ – Ц – В – СП – ЖС; × – Ц – В – СП – КНД

Стоит отметить, что для всех модифицированных цементных систем характерно падение прочности, которое для систем Ц – В – СП – КНД, Ц – В – СП – ЖС происходит на 7 сутки, а для системы Ц – В – СП – МКЛ – на 14 сутки после начала твердения, что вероятно связано с перекристаллизацией первичных фаз гидросиликатов.

Таким образом, можно предположить, что используемые микро- и нанодобавки могут быть эффективны в технологии цементных композитов, поскольку способствуют ускорению процессов схватывания и набора прочности цементного камня. При этом, модифицирующее влияние микро- и наномодификаторов на основе SiO_2 состоит в следующем. Метакаолин имеет средний размер частиц 1-2 мкм, это позволяет им размещаться между зернами цементного клинкера и дополнительно уплотнять структуру системы. Кроме того, метакаолин представляет собой неорганическую соль, из кристаллической структуры которой удалена вода, что позволяет его частицам при взаимодействии с водой затвердения формировать более толстые слои адсорбированной воды, что приводит к структурированию дисперсионной среды и уплотнению цементной системы.

Натриевое жидкое стекло согласно Ратинову В.Б. [4] является типичной добавкой второго типа, не способной к образованию двойных солей. В результате взаимодействия таких добавок с минералами цементного в жидкой фазе очень быстро накапливаются ионы H_3SiO_4^- , H_2SiO_4^- и алюминатные ионы, которые способствуют формированию высокодисперсных кристаллогидратов, образующих гели, которые захватывают в свои ячейки большое количество жидкой фазы, что приводит к быстрому схватыванию и последующему твердению цементной системы.

Влияние КНД обусловлено входящими в её состав НРЧ SiO_2 , которые благодаря высоким значениям своей поверхностной энергии могут принимать непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, что приводит к ускорению процессов схватывания и твердения цементной смеси. В тоже время, СП, входящий в состав КНД, за счет моно- и полимолекулярной адсорбции на поверхности гидратных новообразований цементной системы уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит диспергирование частиц. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение пластической прочности.

Заключение. Исследовано влияние микро- (метакаолин) и нанодобавок (жидкое стекло, КНД) на основе оксида кремния на кинетику схватывания и набора прочности цементных систем. Установлено, что в модифицированных цементных системах процесс схватывания происходит быстрее, при этом значения пластической прочности увеличиваются в 1,3 раза по сравнению с эталонной системой без модификаторов. Выявлено положительное влияние используемых добавок на прочностные характеристики цементного камня. Наибольшие значения предела прочности при сжатии на протяжении всего времени твердения достигаются в цементной системе, модифицированной КНД.

Список литературы

1. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1105-1110.
2. Низина Т.А., Балбалин А.В. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 2 (35). С. 148-153.
3. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., и др. Исследование влияния механоактивации водного раствора жидкого стекла на свойства цементных композитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 1. С. 18-21.
4. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
5. Paul S.C., van Rooyen A.S., Petrik L.F., et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Construction and Building Materials. 2018. V. 189. P. 1019-1034.

6. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 175. P. 483-495.
7. Singh N.B., Meenu K., Saxena S.K. Nanoscience of Cement and Concrete // *Materials Today: Proceedings*. 2017. V. 4. P. 5478-5487.
8. Balapour M., Joshaghani A., Althoey F. Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 181. P. 27-41.
9. Abhilash P.P., Dheeresh K.N., Bhaskar S., et al. Effect of nano-silica in concrete: a review // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 278. P. 122347.
10. Yang H., Monasterio M., Zheng D., et al. Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 282. P. 122715.
11. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
12. Славчева Г.С., Бритвина Е.А., Ибряева А.И. Строительная 3D-ПЕЧАТЬ: оперативный метод контроля реологических характеристик смесей // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2019. № 4 (41). С. 134-143.
13. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.
14. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration // *Cement Concrete Research*. 2011. V. 41. P. 1208-1223.

References

1. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. No. 10. P. 1080-1085.

2. Nizina T.A., Balbalin A.V. [Influence of mineral additives on the rheological and strength characteristics of cement composites]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta [Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering]. 2012. No. 2(35). P. 148-153. (in Russian).
3. Fedosov S.V., Akulova M.V., Slizneva T.E., et al. [Investigation of the effect of mechanical activation of an aqueous solution of liquid glass on the properties of cement composites]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova [Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov]. 2012. No. 1. P. 18-21. (in Russian)
4. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton [Additives in concrete]. Moscow, Strojizdat, 1989. 188 p. (in Russian).
5. Paul S.C., van Rooyen A.S., Petrik L.F., et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Construction and Building Materials. 2018. V. 189. P. 1019-1034.
6. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // Construction and Building Materials. 2018. V. 175. P. 483-495.
7. Singh N.B., Meenu K., Saxena S.K. Nanoscience of Cement and Concrete // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 5478-5487.
8. Balapour M., Joshaghani A., Althoey F. Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review // Construction and Building Materials. 2021. V. 181. P. 27-41.
9. Abhilash P.P., Dheeresh K.N., Bhaskar S., et al. Effect of nano-silica in concrete: a review // Construction and Building Materials. 2021. V. 278. P. 122347.
10. Yang H., Monasterio M., Zheng D., et al. Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review // Construction and Building Materials. 2021. V. 282. P. 122715.
11. Artamonova O.V. Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nykh kompozitov [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voro-nezh, Voronezhskij GASU, 2016. 100 p. (in Russian).

12. Slavcheva G.S., Britvina E.A., Ibryaeva A.I. Construction 3D printing: an operational method for controlling the rheological characteristics of mixtures // Bulletin of the Engineering School of the Far Eastern Federal University. 2019. No. 4 (41). P. 134-143.

13. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

14. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration // Cement Concrete Research. 2011. V. 41. P. 1208-1223.

Шведова Мария Александровна – инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 547. 992

ПРИМЕНЕНИЕ ШЛАМ-ЛИГНИНА ГАШЕНОГО ИЗВЕЩЬЮ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В БЕТОН

*А.М. Хорохордин, Я.О. Рудаков, В.Т. Перцев, Р.Г. Черепахина,
О.Б. Рудаков**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru*

В статье рассмотрена возможность применения модифицированного шлам-лигнина Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) в качестве добавки в бетон. Модификация шлам-лигнина осуществлялась гашеной известью. Способ модификации шлам-лигнина подробно изложен в работе [1]. Применение модифицированного шлам-лигнина рассматривается как одно из направлений утилизации отходов. Полученные характеристики растворов и бетонов с добавкой модифицированного шлам-лигнина позволяют применять эти материалы в строительстве. Добавка может быть использована при выполнении кладочных и штукатурных работ, устройстве бетонных поверхностей полов, фундаментов легкого типа, обработке швов при ремонте бетонных и железобетонных изделий.

Ключевые слова: шлам-лигнин, утилизация отходов, негашеная известь, добавки, цемент, бетон

APPLICATION OF SLIME-LIGNIN WITH SLAKED LIME AS AN ORGANOMINERAL ADDITIVE IN CEMENT

*A.M. Khorokhordin, Ya.O. Rudakov, V.T. Perzev, R.G. Cherepakhina,
O.B. Rudakov**

**Corresponding author: Oleg Borisovich Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru*

The article considers the possibility of using modified sludge-lignin of the Baikal Pulp and Paper Mill (BCPC) as an additive to concrete. The slime-lignin modification was carried out with slaked lime. The method of modification of sludge-lignin is described in detail in [1]. The use of modified sludge-lignin is considered as one of the directions of waste disposal. The obtained characteristics of solutions and concretes with the addition of modified sludge-lignin allow the use of these materials in construction. The additive can be used in the performance of masonry and plaster works, the device of concrete surfaces of floors, foundations of light type, processing of joints in the repair of concrete and reinforced concrete products.

Keywords: sludge-lignin, waste disposal, quicklime, organomineral additives, cement, concrete

Введение. В статьях [1, 2 ,3] рассмотрена экологическая проблема, доставшаяся Иркутской области в наследство от закрытого в 2013 г. Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, а именно, наличиемиллионнотонного количества отходов в специально построенных для их хранения картах-накопителях. Основой этих отходов является шлам-лигнин (ШЛ). Он образуется в процессе сульфатного производства целлюлозы и представляет собой вязкую бурюю массу. Высушенный сульфатный ШЛ это порошок коричневого цвета, состоящий из пористых сферических частиц. Его удельная поверхность составляет величину до $20 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность – $1300 \text{ кг}/\text{м}^3$. В ШЛ содержится (%): золы – $1,0 \div 2,5$, кислоты в расчете на серную кислоту – $0,1 \div 0,3$, водорастворимых веществ – 9, смолистых веществ – $0,3 \div 0,4$, и собственно лигнина примерно 85%. В ШЛ присутствует сера, массовое содержание которой составляет – $2,0 \div 2,5\%$. ШЛ не отличается высокой токсичностью, однако при его хранении в картах-накопителях образуются дурнопахнущие летучие продукты. ШЛ образовался при очистке сточных вод комбината, в котором наряду с самим лигнином нахо-

дится много сопутствующих отходов. По составу ШЛ представляет собой лигнинидные вещества – 50-53 %; активный ил – 15-25 %; глинозем – 5-10 %; полиакриламид – 5 %; целлюлозное волокно – 5 % [3].

В настоящее время в картах-накопителях БЦБК хранится около 8 млн м³ шлам-лигнина. В работе [1] предложен эффективный и экономичный способ дезодорации и перевода в сыпучее состояние ШЛ – отхода БЦБК, за счет обработки его негашеной известью. Этот способ позволяет исключить сложное технологическое оборудование для обработки ШЛ непосредственно вблизи карт-накопителей. Установлено, что в процессе химического взаимодействия ШЛ с негашеной известью (15-20 % СаО) образуется твердый материал, способный к его минерализации, при этом необходимое время обработки ШЛ негашеной известью составляет 10-15 дней. Технология обработки ШЛ негашеной известью осуществляется путем простого механического перемешивания, негашеная известь не только нейтрализует неприятные запахи, но и придает готовому продукту консистенцию сыпучего порошка, удобного в дальнейшем использовании.

Одним из крупных потребителей промышленных отходов является производство строительных материалов. Как правило, используют отходы, по своему составу и свойствам близкие к природному сырью. Это объясняется тем, что переработка техногенных отходов в сырье для искусственных строительных материалов дешевле, чем переработка природных материалов.

Лигнины имеют потенциал применения в качестве пластификаторов бетонных и растворных смесей [4], а известь – типичная минеральная добавка в цемент. Модифицированный ШЛ, полученный по методу, описанному в работе [1], при добавлении в бетонную смесь может решить вопрос, связанный с утилизацией ШЛ и со снижением себестоимости бетонных изделий.

Целью работы являлось исследование возможности применения ШЛ в качестве добавки в бетон.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали:

-портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н, ГОСТ 31108–2003 (производитель Воронежский филиал АО «Евроцемент групп»);

-кварцевый песок Малышевского месторождения с модулем крупности 2,1;

-негашеную порошкообразную известь производства ООО «Придонхимстрой известь» со следующими характеристиками: порошкообразная, негашеная известь. Активные CaO + MgO, 87-88%. Время гашения, мин 5-9. Температура гашения 80-90°C. Количество непогасившихся зерен, не более 5%. Остаток на сите № 02, не более 0,05-0,5%. Остаток на сите №008, не более 3,0-6,0 %. Влажность, не более, 0%.

-ШЛ, утилизированный по способу, который предложен в [1]. Определение размера и формы частиц ШЛ проводилось методом лазерной дифракции. Результаты определения размеров частиц образца (ШЛ+20% CaO) представлены на рис. 1.

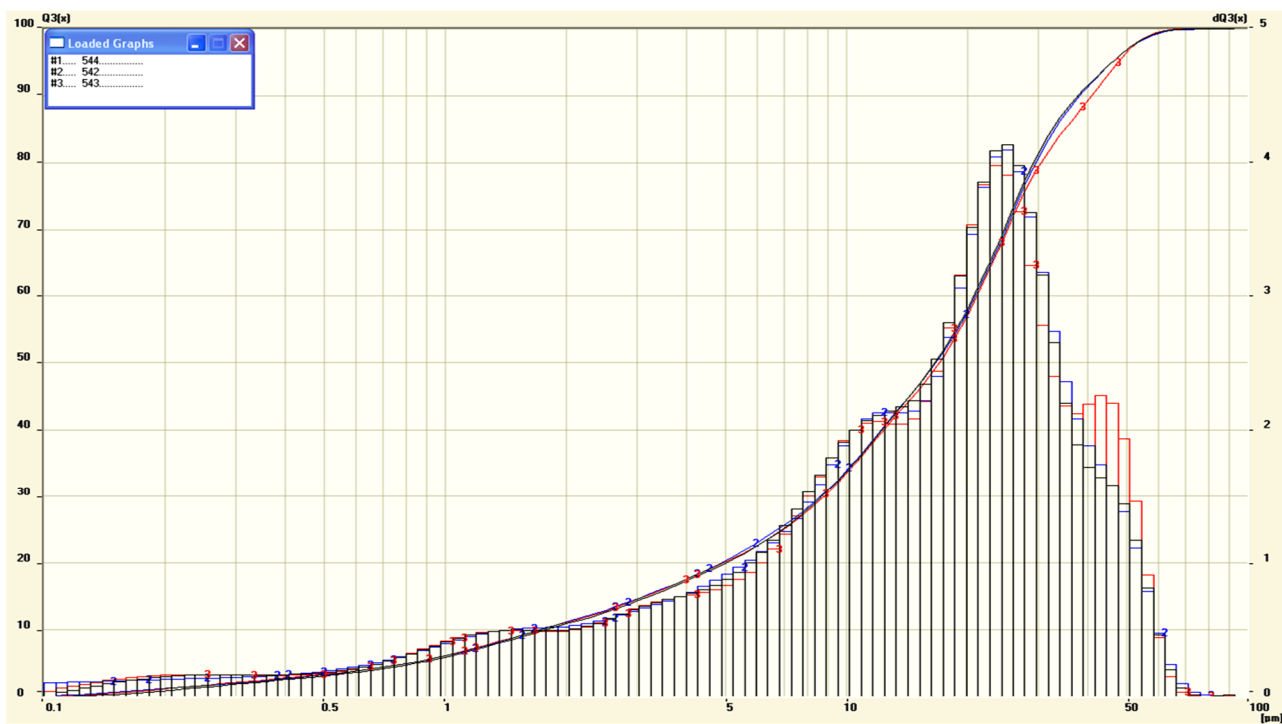


Рис. 1. Дифференциальные и интегральные зависимости распределения частиц образца по размерам

Результаты химического анализа проб, полученных на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS GmbH, представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Результаты химического анализа системы (ШЛ+20% CaO), %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	StO	ППП
0,12	0,20	4,04	1,73	0,51	1,40	0,02	45,17	0,03	0,03	0,28	0,06	46,4

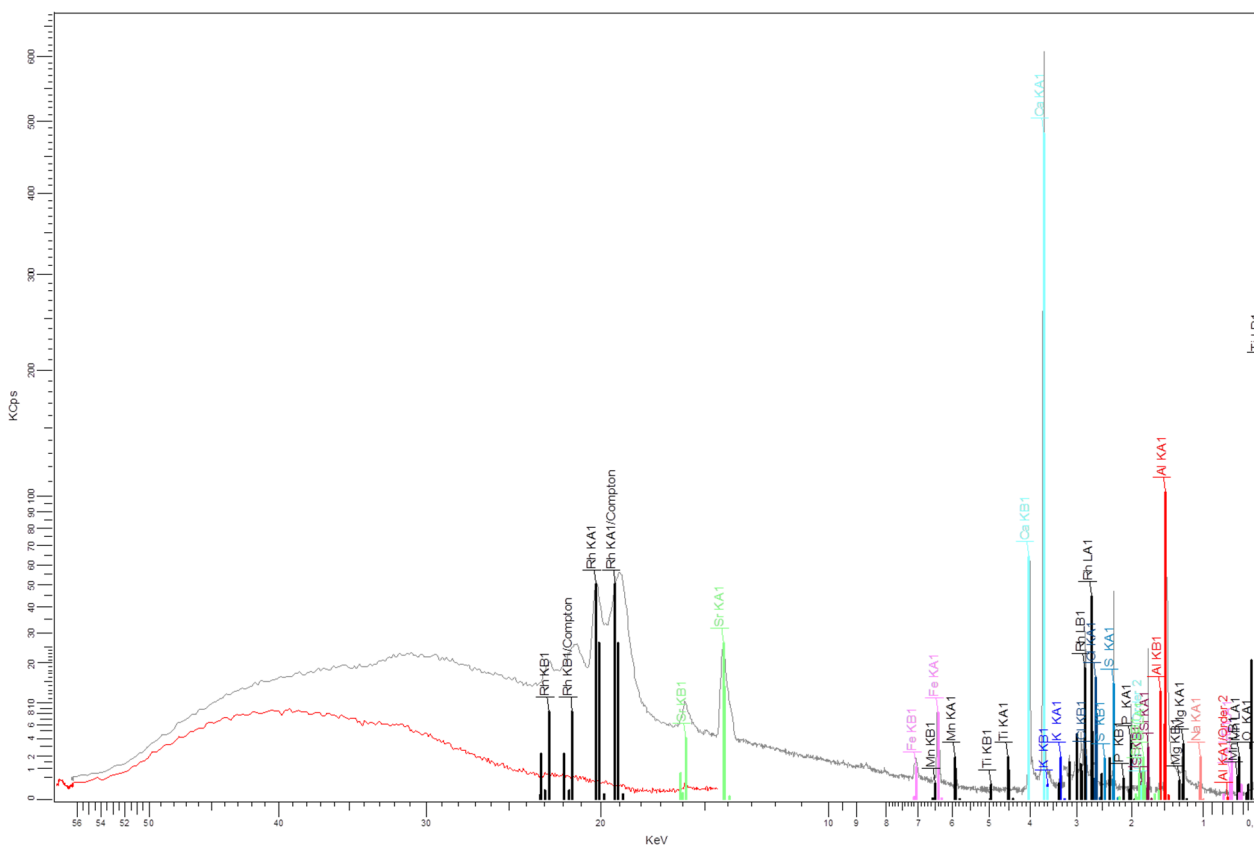


Рис. 2. Линии спектров элементов пробы «ШЛ +20% CaO»

Содержание извести в модифицированном ШЛ варьировалось в интервале от 0 до 20% от массы ШЛ.

Изначально компоненты добавки тщательно перемешивали в сухом виде до получения однородной смеси. Далее в смесь вводились портландцемент и вода. Из приготовленной смеси формовались образцы – кубы размером 2×2×2 см [6].

Для получения бетона использовали смеси (табл. 2)

Образцы твердели в нормальных условиях согласно требованиям, изложенным в [5]. Определение прочности при сжатии полученных образцов осуществлялось через 3, 7 и 28 суток.

Таблица 2

Состав использованной смеси

Компонент смеси	Масса компонента в частях
Песок	0,64
Высушенный модифицированный ШЛ	0,02
Цемент	0.20
Вода	0,15

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний, приведенные в табл. 3, показали следующее.

Бетон со временем набирает прочность и на 3-и сутки твердения она составляет 50%, а на 7 сутки равняется 75% от 28-е суточной прочности.

Результаты испытаний и примеры зависимостей представлены в табл. 2 и 3, рис. 2.

Таблица 3

Свойства образцов через 3 суток

Концентрация извести в ШЛ, %	Среднее значение предела прочности при сжатии для партии образцов, МПа	Класс бетона по прочности на сжатие
0	6,5	B5
5	1,5	B1
10	1,8	B1
15	1,7	B1
20	7,9	B5

Таблица 4

Свойства образцов через 28 суток

Концентрация извести в добавке %	Среднее значение предела прочности при сжатии для партии образцов, МПа	Класс бетона по прочности на сжатие
0	13,0	B12,5
5	10,7	B10
10	10,7	B10
15	10,0	B7,5
20	13,3	B12,5

Заключение. Таким образом, максимальная прочность полученного бетона наблюдается при внесении добавки модифицированного ШЛ в соответствующей пропорции (табл. 1), содержащей 20% извести. При этом характеристики бетона с органоминеральной добавкой в виде ШЛ не уступают характеристике бетона, полученного из исходного портландцемента. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что из испытанных составов наиболее приемлемо использование ШЛ с концентрацией негашеной извести 20%. Бетон с этой добавкой может быть использован в следующих строительных операциях:

- выполнение кладочных и штукатурных работ;
- устройство бетонных поверхностей полов;
- устройство фундаментов легкого типа;
- обработка швов при ремонте бетонных и ж/б изделий (заделка сколов, трещин) и т.д.

Список литературы

1. Рудаков О.Б. Взаимодействие шлам-лигнина из карт-накопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината с гашеной известью как способ его утилизации / О.Б. Рудаков, В.И. Щербаков, О.Б. Кукина, Я.О. Рудаков, К.Н. Стрункина // Химия, физика и механика материалов. 2019. №1 (20). С. 92-118.
2. О проблеме ликвидации накопленных отходов в результате деятельности Байкальского ЦБК. Информационно-аналитические материалы (электронный ресурс) <https://docviewer.yandex.ru/view/40302599/> (дата обращения 30.12.2020)
3. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2007 году». Иркутск: Сибирский филиал ФГУНПП «Росгеолфонд», 2008. 443 с.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400с.
5. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. М.: Стандартинформ, 2018. 36 с.

6. ГОСТ 22685–89. Формы для изготовления контрольных образцов бетона. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2006. 11 с.

References

1. Rudakov O.B. Interaction of sludge-lignin from storage cards of the Baikal Pulp and Paper Mill with slaked lime as a method of its utilization / O.B. Rudakov, V.I. Shcherbakov, O.B. Kukina, Ya.O. Rudakov, K.N. Strunkina/ / Chemistry, Physics and Mechanics of materials. 2019. No. 1 (20). P. 92-118.

2. On the problem of elimination of accumulated waste as a result of the activities of the Baikal Pulp and Paper Mill. Information and analytical materials (electronic resource) <https://docviewer.yandex.ru/view/40302599/> (accessed 30.12.2020).

3. State report «On the state of Lake Baikal and measures for its protection in 2007». Irkutsk: Siberian branch of FSUNPP «Rosgeolfond», 2008. 443 p.

4. Batrakov V.G. Modified concrete. Moscow: Stroyizdat, 1990. 400 p.

5. Concrete. Methods for determining the strength of control samples. Moscow: Standartinform, 2018. 36 p

6. GOST 22685-89. Forms for the production of control samples of concrete. Technical conditions. Moscow: Standartinform, 2006. 11 p.

Хорохордин Алексей Митрофанович – начальник Центра коллективного пользования Воронежского государственного технического университета

Рудаков Ярослав Олегович – инженер кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

Перцев Виктор Тихонович – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Черепяхина Раиса Георгиевна – заведующая лабораторией кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

УДК 37.013.21

**ДЕНЬ ХИМИКА. РОЛЬ УЧИТЕЛЯ В ПРОФЕССИОНАЛЬНОМ
СТАНОВЛЕНИИ**

О.Б. Рудаков

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru

В статье рассмотрен один из аспектов позитивного воспитания в профессиональном становлении химика и значение в этом процессе талантливого педагога и наставника. В ней рассказано о сложной судьбе школьной учительницы химии – Тимаковой Нины Ивановны, сыгравшей большую роль в профессиональной карьере своего ученика – автора этой статьи. Персонафикация, создание исторического фона, приемы положительного поощрения существенно повышают интерес к изучению дисциплины и стремлению к успеху в выбранной специальности.

Ключевые слова: химическое образование, советская средняя школа, высшая школа, наставник

**CHEMIST'S DAY. THE ROLE OF THE TEACHER IN PROFESSIONAL
DEVELOPMENT**

O.B. Rudakov

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya str., 84*

Corresponding author: Oleg Borisovich Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru

The article considers one of the aspects of positive education in the professional development of a chemist and the importance of a talented teacher and mentor in this process. It tells about the difficult fate of a school chemistry teacher - Nina Timakova, who played a major role in the professional career of her student – the author of this article. Personification, creating a historical background and positive encouragement techniques significantly increase the interest in studying the discipline and striving for success in the chosen specialty.

Keywords: chemical education, Soviet secondary school, higher school, mentor

В последнее воскресенье мая работники химической и нефтехимической промышленности в России и в некоторых странах СНГ отмечают профессиональный праздник – День химика. День химика принято отмечать и в вузовской среде на кафедрах и исследовательских группах химического профиля. Праздник был установлен указом Президиума Верховного Совета СССР №4239 - VI от 10 мая 1965 года. Он ежегодно отмечается согласно Указу Президиума Верховного Совета СССР от 01.10.1980 N3018-X «О праздничных и памятных днях», в редакции Указа Президиума Верховного Совета СССР от 01.11.1988 N9724-XI «О внесении изменений в законодательство СССР о праздничных и памятных днях». В Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова существует своя традиция празднования Дня Химика. Химики МГУ его отмечают во вторую субботу мая, в один день с Днем Физика. Праздник проводится под символом одного из элементов таблицы Менделеева, а самому первому празднику был присвоен номер 1 - водород. Студенты химического факультета готовят множество интересных номеров и конкурсов. В этом году мероприятие состоялось 15 мая 2021 года, увы, в онлайн-формате. Посвящен он был сразу двум элементам – Cs и Ba.

Таким образом, этот профессиональный праздник относится к числу не только самых известных и шумных мероприятий, но и обладает множеством традиций, которые каждое поколение не только сохраняет, но и приумножает.

День химика – это праздник, объединяющий и профессионалов, и студентов, и аспирантов, и преподавателей, и выпускников всех поколений. Этот день отмечается всегда ярко и весело не только на предприятиях, но и в ученых заведениях. Выпускники химических факультетов, химических специальностей неизменно востребованы и в науке, и в промышленности, и в бизнесе.

В День Химика специалисты, сделавшие ту или иную химическую профессию своей карьерой, своим путем в судьбе, обращают внутренние взоры к студенческим и даже школьным годам, вспоминают своих Учителей. Роль в профессиональном становлении наставника, коуча, как модно сейчас говорить, необычайно важна. Химия – сложная дисциплина, требующая особого образного и логического мышления. Заинтересовать обучающегося химическими опытами, показать возможности и тонкости химических превращений может только талантливый преподаватель.

В журнале «Химия, физика и механика материалов» (ХФММ) регулярно публикуются персоналии, посвященные крупным ученым в области химии и материаловедения, создавшим свои научные школы, блестящим педагогам, подготовившим не одно поколение высококлассных специалистов, сотрудникам, обеспечивающим химическое образование в нашем Университете [1-16]. Важным воспитательным моментом при преподавании химических дисциплин является ознакомление студентов с биографиями знаменитых химиков, историей химии и хроникой развития этой науки. Статьи такого плана также периодически публикуются автором статьи не только в журнале ХФММ, но и в других изданиях, в частности, в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы», членом редколлегии, а в последнее время заместителем главного, редактора которого он является [17-27]. Так как научные журналы предназначены для широкого круга читателей, в том числе для студентов, магистрантов и аспирантов, которые сами свои первые и последующие научные труды приносят в редакцию. Теория и практика сухи без элементов жизнеописаний, без информации о личностях, которые трудятся на ниве науки и в реализации химических проектов.

В нашем журнале есть статьи о выдающемся и всемирно признанном изобретателе Олеге Фиговском, который является Почетным профессором нашего Университета (ВГТУ) [7,10,12,14] и автором статей в журнале ХФММ. Есть статьи о научных руководителях и консультантах – ученых, работающих в вузе, в том числе на Кафедре химии и химической технологии ВГТУ [1, 5 9, 13, 15, 16].

Эту статью хотелось бы посвятить школьной учительнице химии, которая стала для автора статьи путеводной звездой в профессии. Зовут ее Нина Ивановна Тимакова.



Нина Ивановна Тимакова просматривает журнал успеваемости учеников

Она родилась 29 августа 1928 года в семье Ивана Яковлевича и Серафимы Михайловны Зубриловых в Нижнем Новгороде (с 7 октября 1932 по 22 ок-

тября 1990 года – г. Горький). У нынешних студентов фамилия Зубриловы ассоциируется со словом «зубрить», со школьной «зубрежкой» - многократным повторением школьного учебника. Однако эта фамилия образована от прозвища Зубрила и имеет старое значение: «делать зазубрины на чём-нибудь, точить», что так или иначе связано с металлическими изделиями. Предки Нины зубрили серебряные оклады, отсюда и пошла фамилия. Зубрилов И.Я. был далеко не бедным человеком, он занимался купеческой деятельностью, которой тогда славился Нижний Новгород, в нем действовала на постоянной основе одна из крупнейших всероссийских ярмарок, которая имела международное значение. У Ивана Яковлевича на берегу Волги были свои пристани – в г. Малмыж и г. Лысково. В Лысково у его семьи было два дома: один каменный, другой – деревянный. После революции Зубрилов перейдёт на службу советской власти и будет руководить «Баржестроем». Вспоминая детские впечатления, Нина Ивановна говорила, что «отца знали все: от Нижнего до Астрахани, и встречали, как царя...». А вот Серафима Михайловна была, похоже, бесприданницей... (аллюзия к кинофильму «Жестокий романс»). Два купца «бодались», чтобы получить юную Серафиму. Иван оказался сильнее, но два пальца на руке – безымянный и мизинец, после этого перестали разгибаться. Чтобы жениться на Серафиме, Зубрилов уходит от первой жены, которая, как говорили, была первой красавицей на Волге.

В лихие 20-е годы Серафима Михайловна умирает спустя несколько лет во время очередных родов. Иван был репрессирован, попадает в заключение, где умирает в тюремной больнице. Нина Ивановна с сестрой Верой попадают в семью первой жены Зубрилова – сродной сестре, которая, как и многие в те годы, живет впроголодь. Вскоре Нина и Вера были определены в Княгининский детский дом, который Нина вспоминает очень тепло: собственная кровать и чистое постельное бельё, грубое шерстяное одеяло, колючее, но тёплое, и еда – трижды в день. После пережитых мытарств и жизни впроголодь в чужой семье девочка испытала ощущение полного счастья. Для справки, государственное казенное образовательное учреждение для детей-сирот и детей, оставшихся без

попечения родителей в г. Княгинино просуществовало практически до наших дней и только несколько лет назад было ликвидировано. Из детских воспоминаний Нины Ивановны: «это был огромный, с многочисленными корпусами детский дом, со своей швейной и обувной мастерской, огромным огородом, где выращивали овощи и невероятное количество капусты, которую квасили на зиму в огромных чанах, куда приходилось спускаться в специальных резиновых сапогах по приставной лестнице». Это была практически автономная коммуна, в которой царил труд и порядок. Даже в войну дети не голодали. При детском доме работала женщина – замечательный агроном. Урожай был настолько хорошим, что огород и бахчу приходилось охранять от местного населения. Интересная деталь из военного детства Нины: ее сестра копила сахар, который выдавали ежедневно по чайной ложке к чаю, а потом меняла накопленный мешочек сахара на ведро картошки, которую девочки пекли в золе и затем делились печеной картошкой с подружками. Видимо, с картошкой в детском доме был дефицит. Хотя, как сказать. Когда автор служил в рядах Советской Армии, вареной картошке на столе солдатам хватало, но мы мечтали о жареной картошке.

Детей в детдоме воспитывали не только трудом. Была замечательная художественная самодеятельность с танцами, пением, театром. Костюмы шили сами, конечно. Нина Ивановна с тех пор не растеряла своих артистических способностей и в возрасте за 70 лет поражала коллег и детей игрой в школьном спектакле.

В детском доме нравственность культивировалась необычайно, дружно презиралась распущенность во всех проявлениях, царила строжайшая мораль. Какого же высочайшего уровня были педагоги тогда! Художественная самодеятельность замечательно функционировала до самой войны, а потом на фронт ушли воспитатели, художественные руководители и педагоги. Из мужчин в детдоме в Княгинино остался лишь хромой конюх. Детдомовцы в военное время с утра до вечера зимой работали на лесоповале.

Среди детдомовцев было много детей и внуков репрессированных политических деятелей. Нининой подружкой была Люся Бубнова, ее отец, большевик со стажем, был репрессирован, будучи наркомом просвещения. Были дети с фамилиями Харины (Бухарины), Пятаковы, Раковы (Рыковы)..., понятно, из каких соображений менялись буквы в фамилиях.

После восьмилетней школы при детском доме, большинство детей отправлялись в горьковские школы ФЗО – школы фабрично-заводского обучения – низший (основной) тип профессионально-технической школы в СССР, а более способные продолжали учёбу в десятилетке в с. Большое Мурашкино. Нина Ивановна вспоминает, что среди сельских детей было так много способных ребят, которые не только хорошо учились, но и замечательно пели и здорово плясали, вообще, народ там жил особенный: музыкальный и песенный. Одну из выпускниц, Нину Капранову, например, сразу взяли петь в Горьковскую оперу, безо всякой учёбы.

Нина Ивановна поступает после школы в Ленинградскую Лесотехническую Академию, на факультет инженеров по озеленению. К слову, этот факультет был учреждён по указу Сталина. Говорили, что на тот момент это был единственный в мире факультет такого профиля, поэтому в Академии учились даже иностранные студенты.

Нина училась очень хорошо, была секретарём комсомольской организации. Нынешние студенты зачастую не могут перевести аббревиатуру ВЛКСМ, напомним, это Всесоюзный Ленинский Коммунистический Союз Молодёжи – молодёжная организация Коммунистической партии Советского Союза. Была создана как Российский коммунистический союз молодёжи (РКСМ) 29 октября 1918 года, в нее принимали молодежь в возрасте 14-28 лет. В 1924 году РКСМ было присвоено имя В.И. Ленина – Российский ленинский коммунистический союз молодёжи (РЛКСМ). В марте 1926 года, в связи с образованием в 1922 году СССР, РЛКСМ был переименован во Всесоюзный ленинский коммунистический союз молодёжи (ВЛКСМ). В конце 70-х годов прошлого века в комсомоле состояло свыше 36 миллионов молодых граждан СССР. Кстати, сейчас

редко вспоминают, что Воронежскому государственному университету в советские времена было присвоено почетное звание «имени Ленинского комсомола».

Нина Ивановна, благодаря учебе в Ленинграде, быстро избавилась от неистребимого волжского оканья, предмета вечных шуток и насмешек. Говорят, что этот акцент неистребим, а вот у нее получилось. Студенческая жизнь в ту пору была бы совсем голодной, но благо, что студенты жили в комнатах по 8 человек и питались вскладчину. Так удавалось покупать кроме еды что-то еще. Из жизни в общежитии есть еще одна история, которая многое говорит о том времени и нравах. Нина потеряла продуктовые карточки за целый месяц, или их просто украли. Стипендия была крохотной, на нее надо было покупать еще и тетради, ручки, кое-что по мелочи, при этом часть стипендии забирали на так называемые госзаймы, которые через многие годы спустя начали погашать. Однорукпницы вскладчину кормили Нину этот злополучный месяц. Это было нормально и естественно для того времени, а Нина плакала от благодарности.

Судьба сложилась у Нины так, что, не доучившись полтора года в Академии, она переехала на Алтай, в Барнаул. После блистательного Ленинграда, с театрами (студенты сидели на галерках, но, тем не менее) и богатой культурной жизнью Нина попадает в провинциальный город с убогой обстановкой, с одним трамваем, который ходил по главной улице и стадом коров, которые вечером по этой же улицы возвращались с выпаса. Но судьба распорядилась Нине Ивановне остаться на Алтае на долгие-долгие годы. В 1958 году она заочно закончила Томский пединститут.

Судьба автора пересеклась с судьбой Нины Ивановны в Комсомольской средней школе №1, что в целинном совхозе Комсомольском Павловского района Алтайского края, где она преподавала химию в старших классах. Ее муж – Тимаков Дмитрий Прокопьевич, учитель математики и черчения, ветеран Финской и Великой отечественной войн, работал в той же школе. Тоже человек интересной судьбы, заслуживающий отдельного рассказа.

Нина Ивановна пользовалась большим уважением у коллег и любовью у школьников. Я – будущий доктор химических наук, профессор, специалист в

области органической и аналитической химии и хроматографии, поначалу не очень-то знал и любил химию. Мне нравилась биология, и даже более узкая ее область – ихтиология (наука о рыбах), но замечательная учительница по биологии Раиса Антоновна Жукова переехала. Я перечитал или просмотрел все научно-популярные книги из ее библиотеки, она разрешала мне проводить отдельные уроки в классе под ее присмотром. Но... Она уехала по показаниям здоровья в Благовещенск-на-Амуре. На меня обратила внимание Нина Ивановна, она отдавала мне перечитывать журнал «Химия и жизнь», на который была подписана, посылала на районные и краевые олимпиады по химии, внушала мне, что у меня есть способности к этому предмету. В итоге я поступил на Химический факультет Алтайского университета и закончил его с красным дипломом. Там тоже были преподаватели, которые поддержали эстафету Нины Ивановны, профессор Першина Людмила Александровна, декан факультета Чемерис Михаил Матвеевич, они послали меня на дипломирование в Москву, в Институт органической химии АН СССР, куда впоследствии я поступил в аспирантуру. В этом Институте я прошел школу профессора Жулина Виктора Михайловича и Сташиной Галины Алексеевны [3, 11]. Я писал Нине Ивановне о своих проблемах и успехах, посылал отписки своих статей в академических журналах. Она искренне радовалась, когда у меня что-то получалось, поддерживала при неудачах. Не могу сказать, что учеба в аспирантуре была гладкой, через год меня призвали на действительную службу в Советскую Армию. Вернувшись через полтора года в ИОХ «с мозгами цвета хаки», я не без труда втягивался в научную работу. Как мне были нужны и важны письма от Нины Ивановны, внимание и поддержка Жулина В.М., Сташиной Г.А.

С 1994 года я перебрался в Воронеж, 11 лет преподавал органическую химию в ВГТА (ныне ВГУИТ), а потом перешел в ВГАСУ (ныне ВГТУ), где защитил докторскую диссертацию и стал профессором. Моими наставниками в Воронеже стали профессор Селеменев Владимир Федорович из ВГУ [8, 23, 23] и профессор Полянский Константин Константинович из ВГАУ[27]. Уже, бу-

дучи доктором наук, я посылал Нине Ивановне свои первые монографии. Вот, что такое настоящие Учителя.

Не я один сделал хорошую профессиональную карьеру химика, Екатерина Лагуткина, ее ученица, стала кандидатом химических наук, преподает в Алтайском госуниверситете, одно время она исполняла обязанности декана химфака. Дочь Нины Ивановны – Наталья, также успешно закончила химический факультет АГУ, моя одноклассница Татьяна Трынова стала высокопрофессиональным химиком-технологом. Перечисление можно многократно продолжать, имён учившихся после меня уже не знаю. Только на склоне лет Нина Ивановна рассказала о том, о чем не принято было говорить в советские времена, а я привел в этой истории.

В настоящее время Нина Ивановна отошла от дел, возраст берет свое, даже таких негибаемых и закаленных преодолением трудностей людей одолевает старость. Удивительная судьба Нины Ивановны такова, что она сейчас живет у дочери в Реймсе во Франции. Ее внучка и внук получили высшее образование в Париже, где успешно осваивают профессию медиков. В их трудолюбие и нацеленность на достижение поставленных целей большую лепту внесла Нина Ивановна.

В заключении можно сказать, что позитивное воспитание играет большую роль в профессиональном становлении химика и значение в этом процессе талантливого педагога и наставника нельзя недооценивать. Следует отметить, что советская школа образования и воспитания имела целый ряд положительных моментов, которые надо возрождать в отечественном образовании. Важны человеческие отношения между учеником и учителем, ученик должен ценить авторитет учителя, любить предмет и восхищаться наставником, стремиться к успеху. Персонификация, создание исторического фона, приемы положительного поощрения существенно повышают интерес к изучению дисциплины и стремлению к успешности в выбранной специальности.

Список литературы

1. Рудаков О.Б. История преподавания химии в ВИСИ-ВГАСА-ВГАСУ-ВГТУ // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 4 (27). С. 112-125.
2. Перцев В.Т., Панфилов Д.В., Рудаков О.Б., Юмашева Е.И. Баженов Юрий Михайлович - основатель современной российской научной школы бетоноведения // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 4 (27). С. 136-137.
3. Рудаков О.Б., Сташина Г.А., Седишев И.П., Каботянская Е.Б., Яковлева И.И. К 90-летию со дня рождения профессора Жулина Виктора Михайловича // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 3 (26). С. 150-152.
4. Рудаков О.Б., Кукина О.Б., Колосов А.И., Небольсин В.А. К юбилею Черепahiной Раисы Георгиевны // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 3 (26). С. 153-155.
5. Рудаков О.Б., Кукина О.Б., Панфилов Д.В., Усачев С.М. К 70-летию профессора Перцева Виктора Тихоновича // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 166-169.
6. Рудаков О.Б., Шитикова М.В., Проскурин Д.К., Никифоров А.К. Светлой памяти Суровцева Игоря Степановича // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 170-173.
7. Рудаков О.Б., Панфилов Д.В., Садыков С.О. Профессору Фиговскому Олегу Львовичу - 80 лет. Творческий путь ученого // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 5-15.
8. Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Калач А.В., Кукина О.Б. К 80-летию Селеменева Владимира Федоровича // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 4 (23). С. 151-156.
9. Шитикова М.В., Рудаков О.Б., Головинский П.А., Суровцев И.С. Творческое наследие известного российского механика Юрия Алексеевича Россихина // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 2 (21). С. 4-28.

10. Колодяжный С.А., Панфилов Д.В., Рудаков О.Б. 75 лет со дня рождения и 55 лет научной работы профессора Фиговского Олега Львовича // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 1 (10). С. 124-125.
11. Рудаков О.Б., Сташина Г.А., Седишев И.П., Каботянская Е.Б. Жулин Виктор Михайлович. Химия высоких давлений. О личности большого ученого и человека // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2 (11). С. 132-134.
12. Штейнбок А.З. Об изобретениях Олега Фиговского, сделанных в СССР // Химия, физика и механика материалов. 2021. № 1 (28). С. 126-135.
13. Барсукова Л.Г., Артамонова О.В. Преподаватель должен любить студентов // Химия, физика и механика материалов. 2021. № 1 (28), С. 136-142.
14. Рудаков О.Б., Панфилов Д.В., Садыков С.О. Профессору Фиговскому Олегу Львовичу - 80 лет. Творческий путь ученого // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 1 (24). С. 5-15.
15. Чернышов Е.М. Артамонова О.В. Успех - это, прежде всего, результат колоссального труда, и лишь потом - врожденного таланта // Химия, физика и механика материалов. 2020. №: 3 (26). С. 4-13.
16. Сергуткина О.Р., Артамонова О.В. О роли химии в подготовке инженеров-строителей // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 3 (26). С. 14-22.
17. Штыков С.Н., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Шапошник В.А. Памяти Березкина Виктора Григорьевича // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 2. С. 291-292.
18. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Николай Георгиевич Полянский. Роль науки в судьбе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 129-133.

19. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Современный учёный. 60 лет со дня рождения Алексея Константиновича Буряка // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 3. С. 417-419.

20. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. К 90-летию академика Бориса Фёдоровича Мясоедова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 5. С. 647-648.

21. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. воронежская школа хроматографии // В книге: Кинетика и динамика обменных процессов. фундаментальные проблемы SeparationScience. VIII Всероссийский симпозиум с международным участием. Тезисы докладов. Москва, 2019. С. 273-274.

22. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Наука в лицах: Очерки о воронежских хроматографистах. Часть 1 // Лаборатория и производство. 2019. № 1 (5). С. 122-127.

23. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Наука в лицах: Очерки о воронежских хроматографистах. Часть 2 // Лаборатория и производство. 2019. № 2 (6). С. 168-175.

24. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Шапошник В.А. К 115-летию открытия хроматографии и 145-летию со дня рождения М.С. Цвета // В сборнике: Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов – «Иониты-2017». Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета. 2017. С. 4-8.

25. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Хамизов Р.Х. К 60-летию Долгоносова Анатолия Михайловича // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 741-742.

26. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Яшин Я.И. Памяти Калмановского Владимира Ильича // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 933-934.

27. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Рудаков О.Б. 75 лет профессору Полянскому К.К. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2014. № 1. С. 150-151.

References

1. Rudakov O.B. History of teaching chemistry in VISI-VGASU-VGASU-VSTU // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 4 (27). P. 112-125.

2. Pertsev V.T., Panfilov D.V., Rudakov O.B., Yumasheva E. I. Bazhenov Yuri Mikhailovich-the founder of the modern Russian scientific school of Biological science // Chemistry, Physics and Mechanics of materials. 2020. No. 4 (27). P. 136-137.

3. Rudakov O.B., Stashina G.A., Sedishev I.P., Kabotyanskaya E.B., Yakovleva I.I. To the 90th anniversary of the birth of Professor Viktor Mikhailovich Zhulin // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. 2020. No. 3 (26). P. 150-152.

4. Rudakov O.B., Kukina O.B., Kolosov A.I., Nebolsin V.A. To the anniversary of Cherepakhina Raisa Georgievna // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 3 (26). P. 153-155.

5. Rudakov O.B., Kukina O.B., Panfilov D.V., Usachev S.M. To the 70th anniversary of Professor Viktor Tikhonovich Pertsev // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. 2020. No. 1 (24). P. 166-169.

6. Rudakov O.B., Shitikova M.V., Proskurin D.K., Nikiforov A.K. Bright memory of Surovtsev Igor Stepanovich // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 1 (24). P. 170-173.

7. Rudakov O.B., Panfilov D.V., Sadykov S.O. Professor Figovsky Oleg Lvovich - 80 years old. The creative path of a scientist // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 1 (24). P. 5-15.

8. Rudakov O.B., Slavinskaya G.V., Kalach A.V., Kukina O.B. To the 80th anniversary of Selemenев Vladimir Fedorovich // Chemistry, Physics and Mechanics of materials. 2019. No. 4 (23). P. 151-156.

9. Shitikova M.V., Rudakov O.B., Golovinsky P.A., Surovtsev I.S. Creative heritage of the famous Russian mechanic Yuri Alekseevich Rossikhin // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2019. No. 2 (21). P. 4-28.

10. Kolodyazhny S.A., Panfilov D.V., Rudakov O.B. 75 years since the birth and 55 years of scientific work of Professor Oleg Lvovich Figovsky // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Physical and chemical problems and high technologies of construction materials science. 2015. No. 1 (10). P. 124-125.

11. Rudakov O.B., Stashina G.A., Sedishev I.P., Kabotyanskaya E.B. Zhulin Viktor Mikhailovich. High-pressure chemistry. About the personality of a great scientist and a man // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Physical and chemical problems and high technologies of construction materials science. 2015. No. 2 (11). P. 132-134.

12. Steinbok A.Z. About Oleg Figovsky's inventions made in the USSR // Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. 2021. No. 1 (28). P. 126-135.

13. Barsukova L.G., Artamonova O.V. The teacher must love students // Chemistry, physics and mechanics of materials. 2021. No. 1 (28), P. 136-142.

14. Rudakov O.B., Panfilov D.V., Sadykov S.O. Professor Figovsky Oleg Lvovich - 80 years old. The creative path of a scientist // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 1 (24). P. 5-15.

15. Chernyshov E.M. Artamonova O.V. Success is, first of all, the result of colossal labor, and only then - innate talent // Chemistry, Physics and Mechanics of materials. 2020. No.: 3 (26). P. 4-13.

16. Sergutkina O.R., Artamonova O.V. On the role of chemistry in the training of civil engineers // Chemistry, physics and Mechanics of materials. 2020. No. 3 (26). P. 14-22.

17. Shtykov S.N., Selemenev V.F., Rudakov O.B., Shaposhnik V.A. In memory of Berezkin Viktor Grigoryevich // Sorption and chromatographic processes. 2021. Vol. 21. No. 2. P. 291-292.

18. Rudakov O.B., Selemenev V.F. Nikolay Georgievich Polyansky. The role of science in fate // Sorption and chromatographic processes. 2020. Vol. 20. no. 1. P. 129-133.

19. Shaposhnik V.A., Selemenev V.F., Rudakov O.B. Modern scientist. 60 years since the birth of Alexey Konstantinovich Buryak // Sorption and chromatographic processes. 2020. Vol. 20. no. 3. P. 417-419.

20. Shaposhnik V.A., Selemenev V.F., Rudakov O.B. To the 90th anniversary of Academician Boris Fedorovich Myasoedov // Sorption and chromatographic processes. 2020. Vol. 20. No. 5. P. 647-648.

21. Selemenev V.F., Rudakov O.B. Voronezh school of chromatography // In the book: Kinetics and dynamics of metabolic processes. fundamental problems of Separation Science. VIII All-Russian Symposium with International participation. Abstracts of reports. Moscow, 2019. P. 273-274.

22. Selemenev V.F., Rudakov O.B. Nauka v litsakh: Essays on Voronezh chromatographers. Part 1 // Laboratory and production. 2019. No. 1 (5). P. 122-127.

23. Selemenev V.F., Rudakov O.B. Nauka v litsakh: Essays on Voronezh chromatographers. Part 2 // Laboratory and production. 2019. No. 2 (6). P. 168-175.

24. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Shaposhnik V.A. To the 115th anniversary of the discovery of chromatography and the 145th anniversary of the birth of M. S. Tsveta // In the collection: Physical and chemical bases of ion exchange and chromatographic processes – «Ionites-2017». Proceedings of the XV International Scientific and Practical Conference dedicated to the 115th anniversary of the discovery of chromatography and the 100th anniversary of Voronezh State University. 2017. P. 4-8.

25. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Khamizov R.H. K 60-letiyu Dolgonosov Anatoly Mikhailovich // Sorption and chromatographic processes. 2016. Vol. 16. no. 5. P. 741-742.

26. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Yashin Ya.I. In memory of Kalmanovsky Vladimir Ilyich // Sorption and chromatographic processes. 2016. Vol. 16. No. 6. P. 933-934.

27. Selemenev V.F., Shaposhnik V.A., Rudakov O.B. 75 years of Professor Polyansky K. K. // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. 2014. No. 1. P. 150-151.

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета

УДК 608. 66.083.556

*Светлой памяти
Эммы Ивановны Шалимовой
посвящается*

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БЕЗОПАСНОЙ
ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА**

***Ю.Н. Шалимов**, *В.И. Ступин*, *Н.В. Брысенкова*, *М.И. Бирюков*,
*К.А. Цивенко***

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Шалимов Юрий Николаевич,
E-mail: yun.shalimow@yandex.ru*

Рассмотрены основные экологические проблемы, которые остро влияют на здоровье человека. Проведен анализ основных источников загрязнения почв, воздуха и воды. Приведены возможные причины увеличения роста онкозаболеваний при загрязнении почвы и грунтовых вод. Рассмотрен один из путей решений по уменьшению загрязнения почвы минеральными удобрениями и переработки отходов от очистных сооружений, отходов сельскохозяйственных предприятий. Предложена технологическая схема производства органоминеральных удобрений. Приведен теоретический расчет уменьшения выбросов вредных веществ в почву и атмосферу.

Ключевые слова: экологические проблемы, экологические факторы, экологическая генетика, органоминеральные удобрения, система газогенерации, высокочастотный индуктор

ECOLOGICAL ASPECTS OF SAFE HUMAN LIFE

Yu.N. Shalimov, V.I. Stupin, N.V. Brysenkova, M.I. Biryukov, K.A. Tsivenko*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya str., 84*

**Corresponding author: Shalimov Yuri Nikolaevich,*

E-mail: yun.shalimow@yandex.ru

The main environmental problems that acutely affect human health are considered. The analysis of the main sources of soil, air and water pollution is carried out. The possible reasons for the increase in the growth of cancer diseases due to soil and groundwater contamination are given. One of the solutions to reduce soil contamination with mineral fertilizers and the processing of waste from treatment facilities, waste from agricultural enterprises is considered. A technological scheme for the production of organo-mineral fertilizers is proposed. The theoretical calculation of reducing emissions of harmful substances into the soil and atmosphere is given.

Keywords: environmental problems, ecological problems, environmental genetics, organo-mineral fertilizers, gas generation system, high-frequency inductor

Введение. Проблема загрязнения нашей планеты от деятельности человека не разрешается уже второе столетие. Увеличивается рост онкозаболеваний и устойчивых форм вирусов с высокомутационной способностью. Это связано как с превышением предельно допустимой концентрации вредных веществ, так и влиянием физических факторов (температуры, электромагнитных излучений и др.). В последнее время стали выделять генетически активные факторы, влияющие на жизнедеятельность человек. Эту группу факторов изучает экологическая генетика. Среди них также выделяют физические, химические и биологические. Химические генетические активные факторы гораздо труднее поддаются перечислению и классификации. Достаточно сказать, что к ним относятся

любые вещества, прямо или косвенно нарушающие структуру и воспроизведение молекул ДНК. Следует отметить, что загрязнение окружающей среды опасно не только ныне живущему поколению, но часто представляет опасность для грядущих поколений, поскольку многие загрязнители мутагенны (или, что почти то же самое, генетически активны).

Решение проблем питания двух десятков миллиардов населения Земли привело к увеличению производства удобрений для повышения урожайности. В свою очередь бездумное их использование повысило загрязнение почв и грунтовых вод. С появлением органо-минеральных удобрений задача стала решаться.

В наших работах мы предлагаем решить три основные проблемы с помощью внедрения технологии производства гранулированного комплексного органо-минерального удобрения (ОМУ). Во-первых уменьшить выброс углекислого газа при переработки сырья, во-вторых предотвратить загрязнения почв и воды, используя ОМУ пролонгированного действия и в-третьих избежать загрязнения от деятельности сельскохозяйственного производства и очистных сооружений.

Практическое решение экологических проблем

Основной задачей в системах природопользования необходимо исключить возможность миграции вредных компонентов в почвенные воды, которые в дальнейшем используются в качестве питьевой.

Задача непростая, но вполне разрешимая, поскольку существуют такие удобрения, которые, нанося меньший урон нашему здоровью, приносят гораздо больше пользы удобряемой почве. Тем более, что срок их действия (рабочий ресурс) на порядок превышает использование минерального удобрения. Эти удобрения, которые обычно именуют органо-минеральными, производятся из отходов жизнедеятельности человека, животных, птиц. Их экономическая эффективность и стоимость в современных условиях составляет 3 евро за 1 кг, а производство может быть налажено на предприятиях среднего уровня произ-

водства, (малые предприятия, артельное производство). В этом случае мы имеем возможность ликвидировать отходы жизнедеятельности человека и животных и повысить плодородие наших почв. Главное, практически все компоненты используют растения при росте и созревании. Кроме того, необходимо учесть и экономический фактор, т.е. повысить занятость населения средней и даже низкой квалификации для производства высокорентабельных продуктов и не платить пособие по безработице, так как ее процент в этом случае будет снижаться.

Производство органо-минеральных удобрений может быть налажено на любом крупном предприятии сельскохозяйственного профиля, производящего зерно, овощи, фрукты, мясо, молоко и птицу. Основным преимуществом этого метода производства удобрений является то, что процесс осуществляется в непрерывном режиме. Среднее время отработки исходного сырья (навоза, подстила и продукции очистных сооружений мясокомбинатов) составляет 160 часов. Эти отходы используются в качестве связующих компонентов, которые исключают деструкцию гранул таких удобрений. Гранулы могут вноситься в почву в любое время года.

Такие гранулированные удобрения не содержат фитотоксины, которые уничтожаются микробами в ходе обработки. Эти удобрения исключают появление сорняка на обработанной земле.

Эффективность работы этих удобрений признана во всем мире. Поэтому основная задача экологических центров исключить избыточное внесение удобрений минерального типа. Тем более, что в большинстве районов распахивают земли, примыкающие к водоемам, воды которых затем попадают в наш организм.

Общая технологическая схема производства органо-минеральных удобрений представлена на рис. 1.

В состав схемы входят:

1. Система газогенерации с прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую;
2. Молочно-товарная ферма;
3. Птицеферма;

4. Молодняк крупного рогатого скота;
5. Очистные сооружения мясокомбинатов;
6. Навоз животных частных подворий;
7. Цех производства органо-минеральных удобрений (ОМУ).

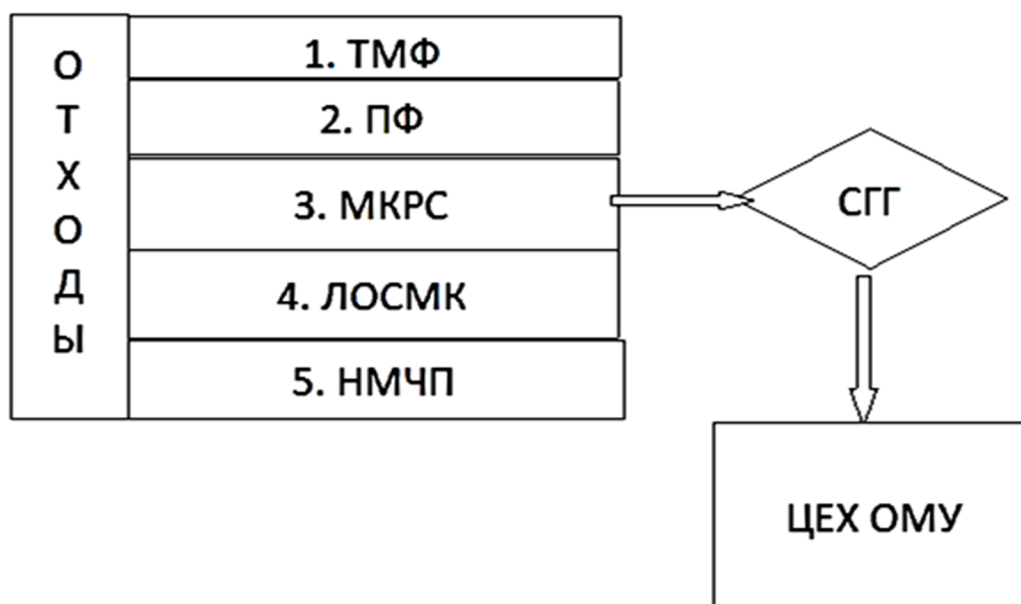


Рис. 1. Общая технологическая схема производства органо-минеральных удобрений.

В производстве органо-минеральных удобрений существует узел, который стоит отдельно рассмотреть. Это узел формовки гранул с образованием закрытой капсулы, внутри которой находятся ферменты удобрения. Данный узел представлен на рис. 2.

1. Термостатированная камера с исходным сырьем готового органо-минерального удобрения;
2. Пресс-фильтр с насадкой, формирующей твердую оболочку на границе методом высокочастотной индукции;
3. Высокочастотный (ВЧ) индуктор;
4. Схема управления;
5. Упаковочный узел.

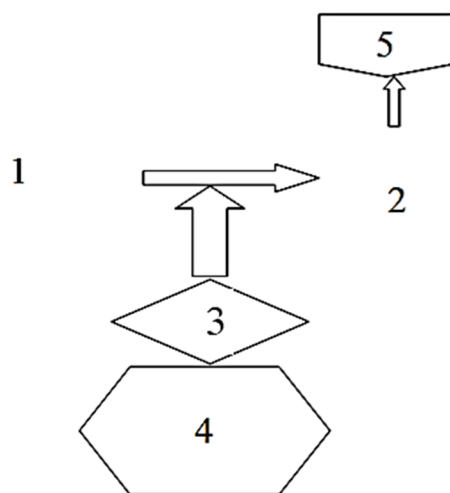


Рис. 2. Узел формовки гранул

В представленной технологической схеме система газогенерации с прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую является непосредственным решением проблемы переработки отходов без выбросов вредных газов в атмосферу, создающих как парниковый эффект, так и оказывающих канцерогенное действие (при сжигании бензол содержащих углеводородов). Полученные гранулы органо-минеральных удобрений за счет блоков 2 и 3 имеют твердую оболочку, которая обеспечивает их пролонгированное действие.

Заключение. В работе предложено решение проблемы загрязнения почвы, воды и атмосферы при работе сельскохозяйственных предприятий путем внедрения технологического процесса переработки отходов для получения органо-минеральных удобрений.

Представлена схема производства гранулированных органо-минеральных удобрений пролонгированного действия.

Что касается организации сбыта, то этот вопрос может быть решен путем договорных поставок между производителями поставок сельскохозяйственной продукции и производителями органо-минеральных удобрений.

Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Человек и среда его обитания. /Под ред. Г.В. Лисичкина и Н.Н.Чернова М.: Мир, 2003. 369 с.
2. Инге-Вечтомов С.Г. Экологическая генетика. Что это такое?// Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 11. С. 59-65.
3. Лисичкин Г.В. Экологический кризис и пути его преодоления // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. №12. С.65-69
4. Ziyatdinova, G. Chronocoulometric method for the evaluation of antioxidant capacity of medicinal plant tinctures / G. Ziyatdinova, E. Kozlova, E. Morozova, H. Budnikov // Analytical Methods. 2018. V. 10. № 41. P. 4995-5003.

References

1. Lisichkin G.V. Man and the environment of his habitat. /Edited by G.V. Lisichkin and N. N. Chernov M.: Mir, 2003. 369 p.
2. Inge-Vechtomov S. G. Ecological genetics. What is it?// Soros Educational Journal. 1998. No. 11. P. 59-65.
3. Lisichkin G.V. Ecological crisis and ways to overcome it // Soros Educational Journal. 1998. No. 12. P. 65-69.
4. Ziyatdinova, G. Chronocoulometric method for the evaluation of antioxidant capacity of medicinal plant tinctures / G. Ziyatdinova, E. Kozlova, E. Morozova, H. Budnikov // Analytical Methods. 2018. V. 10. № 41. P. 4995-5003.

Шалимов Юрий Николаевич – д-р техн. наук, профессор Воронежского государственного технического университета

Ступин Виктор Игоревич – канд. геогр. наук, член-корреспондент РЭА, доцент Воронежского государственного технического университета

Брысенкова Наталья Викторовна – соискатель, начальник экологической безопасности и охраны труда АО «Концерн «Созвездие»

Бирюков Михаил Иванович – генеральный директор ООО «Метрон», учредитель ООО НПП «Измерон - в»

Цивенко Кирилл Андреевич – студент МФТА, Воронежского государственного технического университета

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 2 (29), 2021

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 30.06.2021.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 14,0. Уч.-изд. л. 6,9.
Тираж 500 экз. Заказ №
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84