

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

***ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»***

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ХИМИЯ
- ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ЭКОЛОГИЯ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 4 (35), 2022

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 проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф., А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф., А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН, В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р геогр. наук, проф. С.А. Куролап (г. Воронеж, ВГУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. А.М. Самойлов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р техн. наук, доц. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»).

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 техно-сферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедом, 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.: +7(473) 2369350, +7(473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

- Хусензода М.А., Нематов Д.Д.*
Структурные и электронные свойства системы CSSNBR₃-XIX ($0 \leq X \leq 3$) по данным квантово-химических расчетов..... 4

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

- Моргун Л.В., Немилостивый А.Г., Гебру Б.К., Моргун В.Н.*
Эволюция применения в строительстве легких бетонов..... 21

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бабенко Д.С.*
Экспериментальные исследования пластичности и формоустойчивости цементных смесей на кварцевом песке для строительной 3D-печати..... 37
- Белькова Н.А., Шмитько Е.И.*
Исследования возможностей повышения качества гипсовых штукатурных смесей..... 53
- Степанова А.О., Артамонова О.В.*
Современные дорожные покрытия с использованием различных видов шлаков и адгезионных добавок..... 66
- Офортаджа Т.О., Левченко А.В., Хошимова Ф.Ф., Потехин И.А.*
Сравнение полимербетона на базе каучукового связующего (каутона) и цементного бетона, содержащего резиновую крошку..... 76

ЭКОЛОГИЯ

- Ву Хоанг Иен, Меренкова А.А., Жужукин К.В., Зяблов А.Н., Бельчинская Л.И.*
Определение формальдегида в стоках деревообрабатывающего предприятия мип-сенсором..... 89
- Степанова Т.В., Шевченко В.С., Новикова Т.А.*
Усовершенствование технологий очищения отходов сахарной промышленности..... 100
- Степанова Т.В., Кузнецова К.Е., Фенева С.Л.*
Озонирование и кавитация как методы очистки сточной воды..... 113

ПЕРСОНАЛИИ

- Шапошник В.А. и др.*
Памяти профессора Вадима Александровича Даванкова..... 124

ХИМИЯ

УДК 621.383.5

**СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ
CSSNBR_{3-X}I_X (0 ≤ X ≤ 3) ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ**

М.А. Хусензода, Д.Д. Нематов*

*Таджикский технический университет им. М.С. Осими,
Таджикистан, 734042, г. Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10*

**Адрес для переписки: Хусензода Мирзоазиз Ашур, E-mail: mirzo85@inbox.ru*

В работе с помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП) рассмотрен ряд структурных и электронных свойств нанокристаллов CsSnBr_{3-x}I_x (0 ≤ x ≤ 3) и обсуждено влияние концентрации йода на геометрические и электронные свойства этих материалов. Обменно-корреляционные эффекты электронов учитывались LDA, GGA и модифицированным обменно-корреляционным потенциалом Бекке-Джонса (mBJ). Установлено, что с увеличением содержания йода в системе CsSnBr_{3-x}I_x (0 ≤ x ≤ 3) объем этих нанокристаллов линейно увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается (линейно) по закону $E_{bg} = -0.147x + 1.76$ обратно пропорционально объему. С другой стороны, согласно результатам с увеличением концентрации йода в системе рентгеновские пики уплотняются и, соответственно, смещаются в сторону малых углов. Результаты, полученные в рамках DFT-mBJ и пакета Wien 2k, хорошо согласуются с данными экспериментальных измерений и открывают возможность точного предсказания ряда фундаментальных свойств перовскитоподобных сложных структур и разработки новых материалов.

Ключевые слова: *теория функционала плотности (ТФП), ширина запрещенной зоны, электронная структура, перовскит, пакет Wien 2k*

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE $\text{CSSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) SYSTEM ACCORDING TO QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

M.A. Husenzoda, D.D. Nematov*

*Tajik Technical University im. M.S. Osimi,
Tajikistan, 724000, Dushanbe, ul. Academician Radjabov, 10*

**Correspondence address: Хусензода Мурзоазиз Ашур, E-mail: mirzo85@inbox.ru*

Abstract: In this work, by means of quantum-chemical calculations within the framework of density functional theory, the considered several structural and electronic properties of nanocrystals of the $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) and discussed the effect of iodine concentration on the geometry and electronic properties of these materials. The exchange-correlation effects of electrons were taken into account by the LDA, GGA, and the modified Becke-Jones exchange-correlation potential (mBJ). It has been established that with an increase in the iodine content in the $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) system, the volume of these nanocrystals increases linearly, and the band gap decreases (linearly) according to the law $E_{bg} = -0.147x + 1.762$ inversely proportional to the volume. On the other hand, according to the results, with an increase in the iodine concentration in the system, the X-ray peaks become denser and, accordingly, shift towards small angles. The results obtained in the framework of the DFT-mBJ and the Wien2k package are in good agreement with the data from experimental measurements and open up the possibility of accurately predicting a number of fundamental properties of perovskite-like complex structures and the development of new materials.

Keywords: *density functional theory (DFT), band gap, electronic structure, perovskite, Wien 2k package*

Введение. Возможности преобразования солнечной энергии и других нетрадиционных форм энергии в электроэнергию рассматриваются в контексте прогнозируемых глобальных энергетических потребностей в 21 веке [1-3]. Поэтому весьма актуальной задачей, стоящей, сегодня перед учеными и инженерами, является изучение ряда электронных, оптических, тепловых и других ха-

рактеристик новых материалов с целью их применения в солнечной энергетике. Кроме того, чтобы успешно перейти от ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии, противостоять изменению климата и положить конец загрязнению, мы больше не можем полагаться исключительно на существующие материалы, а должны сосредоточиться на синтезе других классов материалов с улучшенными свойствами.

Более того, спрос на энергию постоянно увеличивается с ростом населения, и разрыв между спросом и предложением также увеличивается с течением времени [1-3]. Традиционные методы производства энергии больше не смогут удовлетворять мировые потребности в энергии. Поэтому большой интерес представляют нетрадиционные меры, в том числе создание фотоэлектрических устройств, ветровых электростанций, преобразователей влаги в электроэнергию, а на реализацию этих задач и переход на Зеленую энергетику страны мира выделяют огромную сумму денег для поддержки ученых и инженеров для усиления их научно-исследовательских работ [1]. Эффект преобразования света в электричество был открыт еще в 1839 году Александром Эдмондом Беккерелем, после чего Шарль Фриц и Якомо Луиджи предприняли первую попытку создать первый преобразователь света в электричество. Однако это уникальное открытие не привлекло внимания исследователей из-за тогдашнего низкого коэффициента преобразования. В разные годы предпринимались попытки увеличить коэффициент фотоэлектрического преобразования солнечных элементов, созданных на основе кремния, арсенида галлия и других полупроводниковых материалов. По традиции для создания солнечных элементов кремниевые композиты широко используются благодаря их уникальным электрофизическим свойствам, таким как ширина запрещенной зоны и светопоглощающая способность. Однако на данный момент максимальная эффективность преобразования серийно выпускаемых кремниевых преобразователей составляет всего 14-15 % [2]. Более того, технология производства традиционных солнечных элементов на основе кремния является продвинутой, но необходимо решить некоторые проблемы, такие как высокая стоимость и загрязнение окружающей среды. В

2013 г. журнал Science сообщил о возможности использования перовскитов в солнечных элементах [3]. По данным Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (NREL), перовскиты также широко используются в запоминающих устройствах, светодиодах, диодах для сверхмощных лазеров и т. д. [4], благодаря их низкой стоимости, высокому коэффициенту поглощения, высокой подвижности носителей заряда, гибкости композита, высокой стабильности регулируемой структуре материала. Единственный природный перовскит – титанат кальция (CaTiO_3) – был открыт Густавом Розе в 1839 г. и назван перовскитом в честь графа Л.А. Перовского. Позже начался искусственный синтез этих структур с общей формулой ABX_3 , где X = F-, Cl-, Br-, I- и O_2 -. Элементы A и B представляют собой два катиона разного размера.

Особенности и перспективы использования перовскитов на основе галогенидов заключаются в том, что его можно настраивать либо путем изменения содержания галогенидов, либо с помощью размера катионов для получения оптимальной ширины запрещенной зоны для фотоэлектрических приложений. При этом эффективность перовскитовых панелей уже практически превышена на 26,7 % [5]. Однако, несмотря на быстрый прогресс, достигнутый за последние несколько лет с точки зрения эффективности преобразования, понимание фундаментальных свойств перовскитов довольно ограничено. Исходя из этого, целью настоящей работы является квантово-химическое исследование геометрических и электронных свойств перовскитных наноструктур, легированных I, на основе CsSnBr_3 с целью установления закономерности изменения их свойств под влиянием концентрации йода, а также выявить целесообразность дальнейшего экспериментального изучения свойств этих нанокристаллов.

Материалы и методы. Abinitio квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности [6] были реализованы в пакете Wien 2k [7]. Теория функционала плотности (ТФП) – это метод, основанный на вычислении abinitio, первоначально предложенный Хохенбергом [8], Коном и Шамоном [9], преимущество которого заключается в том, что он не зависит от каких-либо экспериментальных параметров. Идея этого метода состоит в том, чтобы заме-

нить взаимодействующую электронную систему фиктивной невзаимодействующей электронной системой, которая дает ту же электронную плотность, что и взаимодействующая система. Обменно-корреляционный (ОК) потенциал, воздействующий на невзаимодействующую электронную систему, может быть получен из энергии ОК, которая является только функцией электронной плотности. Однако точного функционала не существует, но разработано множество аппроксимативных функционалов, например, LDA, GGA.

Объектом исследования были орторомбические структуры нанокристаллов семейства $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) (системы CsSnBr_3 , CsSnBr_2I , CsSnBrI_2 и CsSnI_3). Радиус сферы Маффтина (RMT) для Cs, Sn и у меня было принято $2,5a_0$, а для Br - $2,07a_0$, где a_0 - радиус Бора.

Валентные волновые функции внутри МТ-сферы были разложены до $l_{\max} = 10$, а плотность заряда разложена в ряд Фурье до G_{\max} . Для достаточно хорошей сходимости по параметрам полной энергии кристаллической решетки все оптимизации атомной геометрии для орторомбической элементарной ячейки системы $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ проводились с использованием k-точек, сгенерированных равномерными параметрами сетки $3 \times 2 \times 3$.

Помимо использования приближения LDA и GGA, для изучения электронных свойств потребовалось использование модифицированного потенциала Бекке-Джонсона (ТВ-mBJ) [10], формулировка которого имеет следующий вид:

$$E_{xc}^{\text{mbj}}(r) = cE_x^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5k(r)}{6\rho(r)}}, \quad (1)$$

где $k(r)$ – плотность кинетической энергии по уравнению Кона-Шэма, зависящая от спина плотности электронов; E_x^{BR} – является обменным функционалом Бекке-Русселя (BR); c – параметр, добавленный Траном и Блахой к потенциалу mBJ. Потенциалы ТВ-mBJGGA и ТВ-mBJ + LDA, обменный потенциал mBJ которых доступен в интерфейсной библиотеке LIBXC [11], используются в со-

четании с параметрами решетки, оптимизированными с помощью приближений GGA и LDA.

Результаты и обсуждение. Структурные свойства. Определение структурной характеристики (оптимизированные постоянные решетки (a, b, c), объем (V) и углы между a, b и c) неизбежно для описания структурных свойств материалов. Равновесные параметры решетки исследуемых материалов определяются после оптимизации, где все эти материалы имеют пространственную группу Pnma (62). Равновесные параметры решетки были получены путем аппроксимации полной энергии как функции нормированного объема по уравнению основного состояния (УОС), аналитическое выражение которого определяется с помощью приближения Берча-Мурнагана [12]

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8}B_0V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16}B_0(B_0' - 4)V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3, \quad (2)$$

где E_0 – энергия основного состояния ТФП. V_0 – объемный модуль, B_0' – производная объемного модуля по давлению ($B_0' = (\partial B / \partial P)_T$), V – объем ячейки, V_0 – равновесный объем, т. е. тем находится в расслабленном (основном) состоянии. Рассчитанные оптимизированные параметры решетки (a, b, c и V) и длины связей для всех структур приведены в табл. 1 и с экспериментальными данными сравнены.

Таблица 1

Сравнение расчетных структурных параметров с экспериментальными

CsSnBr _{3-x} I _x		CsSnBr ₃	CsSnBr ₂ I	CsSnBrI ₂	CsSnI ₃
Параметры решетки $\overset{\circ}{A}$	В данной работе	a = 8.3557 b = 11.730 c = 8.2055	a = 8.2064 b = 12.619 c = 8.2046	a = 8.4670 b = 12.551 c = 8.4675	a = 8.9081 b = 12.435 c = 8.4355
	Эксперимент	a = 8.3634 [13] b = 11.760 [13] c = 8.1782 [13]	-	-	a = 8.688 [14] b = 12.37 [14] c = 8.643 [14]
Объем, $\overset{\circ}{A}^3$	В данной работе	804.2926	849.6717	899.9003	934.4653
	Эксперимент	804.4168 [13]	-	-	929.4687 [14]

Сравнение табличных данных показывает, что расчетные структурные параметры для несмещенных систем CsSnBr_3 и CsSnI_3 хорошо коррелируют с экспериментальными результатами (табл. 1). Однако в литературе отсутствуют экспериментальные данные по сравнению параметров решетки смешанных перовскитов CsSnBr_2I и CsSnBrI_2 . Далее на рис. 1. представлены зависимости объема нанокристаллов $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) системы по концентрации йода.

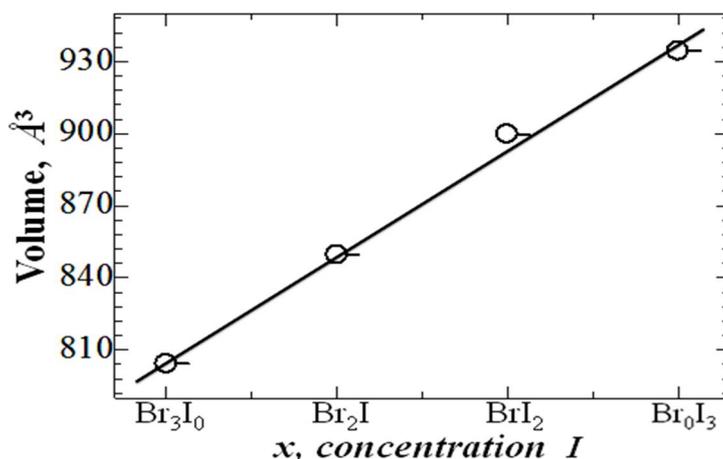


Рис. 1. Изменение объема системы $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ в зависимости от соотношения Br/I. Объем как функция концентрации йода (x)

Из полученных результатов, приведенных в табл. 1. и на рис. 1, можно отметить, что по мере перехода от CsSnBr_3 к CsSnI_3 , то есть с увеличением концентрации йода в системе, объем этих нанокристаллов увеличивается линейно, что подчиняется Закону Вегарда.

На рис. 2. представлены рентгенограммы, полученные от оптимизированных геометрий исследуемых материалов, снятых с помощью программы REFLEX, входящей в пакет программ Materials Studio, с $\text{CuK}\alpha$ -излучением с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Согласно результатам с увеличением концентрации йода в системе наблюдается уплотнение рентгеновских пиков и, соответственно, их смещение в сторону малых углов.

Согласно полученным результатам рассчитанные нами постоянные решетки для этих материалов хорошо согласуются с экспериментальными данными (во всех случаях менее 1%) [13, 14], что свидетельствует и подтверждает

правильность шагов по оптимизации объема и, соответственно, достоверности наших расчетов при дальнейшем квантово-химическом анализе и расчетов электронных свойств этих материалов.

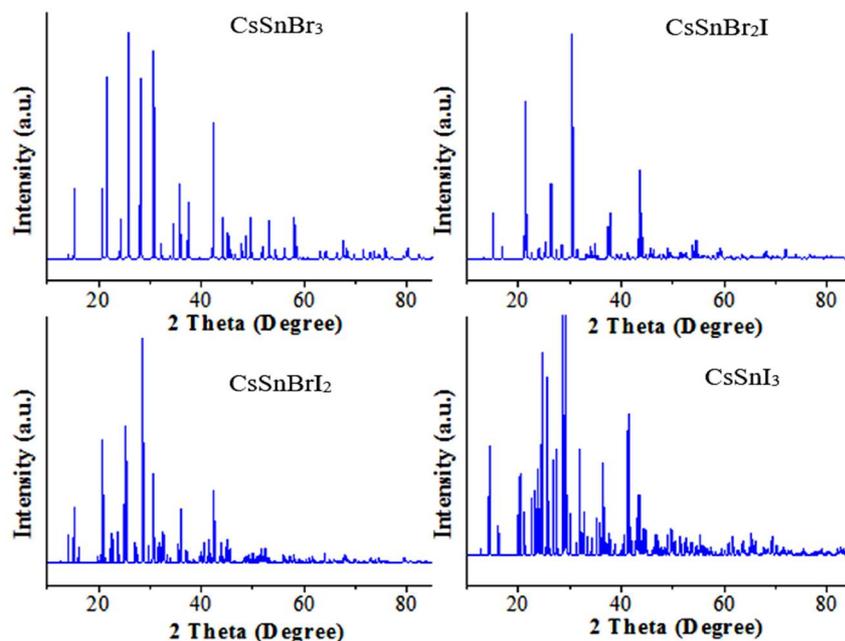


Рис.2. Теоретические порошковые дифрактограммы: CsSnBr₃, CsSnBr₂I, CsSnBr₂, CsSnI₃

Электронные свойства. Расчеты электронных свойств оптимизированных структур были основаны на теории функционала плотности (ТФП) с использованием пакета Wien 2k. Обменный и корреляционный эффекты электронов учитывались обменно-корреляционными функционалами LDA, GGA и mBJ, в рамках которых были получены различные значения ширины запрещенной зоны для нанокристаллов системы CsSnBr_{3-x}I_x. Диаграмма структуры полосы говорит нам, имеет ли материал прямую или косвенную ширину запрещенной зоны в дополнение к величине ширины запрещенной зоны. Кроме того, это также говорит нам о p-типе, n-типе или внутренней природе полупроводниковых материалов в зависимости от положения уровня Ферми. Наши результаты показали, что минимумы зоны проводимости и максимумы валентной зоны всех исследованных материалов расположены в точке Г и свидетельствуют о высокой симметрии (рис. 3), что указывает на прямые межзонные переходы в полупровод-

никах, т.е. очень благоприятны для поглощения света. Для чистого йодида цезия в точке Г происходит инверсия полосы, как сообщается в топологических изоляторах. Это явление обсуждалось в предыдущих работах о других галогенидных перовскитах[15, 16].

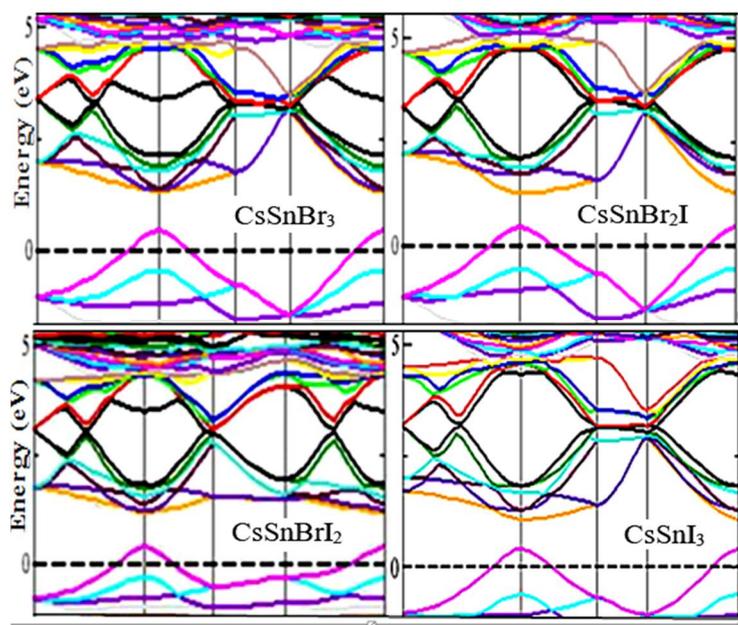


Рис. 3. Электронные зонные структуры CsSnBr_3 , CsSnBr_2I , CsSnBr_2 и CsSnI_3

Уровень Ферми устанавливается равным 0 для всех зонных структур. Как правило, GGA и LDA значительно занижают ширину запрещенной зоны и зонную структуру.

Поэтому в представленных в данной работе табличных результатах и графических зависимостях, в частности зонных структур и плотности состояний приведены только результаты расчетов mBJ, поскольку многочисленные исследования подтвердили пригодность функционала mBJ для оценок ширины запрещенной зоны. [17-19].

Из-за важности йодидов в фотоэлектрических приложениях важно, как можно точнее рассчитать параметры электронной структуры изучаемых систем, особенно ширину запрещенной зоны. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны приведены в табл. 2, из которой видно, что значения ширины запрещенной зоны по модифицированному функционалу TB-mBJ гораздо более близки к эксперименту по сравнению с GGA и LDA.

Таблица 2

Сравнение результатов расчета ширины запрещенной зоны с литературными данными

CsSnBr _{3-x} I _x		CsSnBr ₃	CsSnBr ₂ I	CsSnBrI ₂	CsSnI ₃	
Ширина запрещенной зоны, eV (эВ)	В данной работе	LDA	0.91	0.82	0.73	0.61
		GGA	0.89	0.67	0.61	0.58
		mBJ	1.725	1.635	1.486	1.307
	эксперимент		1.720[20]	-	-	1.30 [21]
	другие расчеты		1.01 [22]	-	-	0.885 [23], 1.71[24]

Полученные нами значения ширины запрещенной зоны для CsSnBr₃ и CsSnI₃ с высокой точностью соответствуют литературным данным, особенно результатам экспериментальных измерений. Однако для смещенных перовскитов (CsSnBr₂I и CsSnBrI₂) данных для сравнений в литературе нет. На рис. 4. представлены графики изменения ширины запрещенной зоны системы CsSnBr_{3-x}I_x в зависимости от концентрации легирования йодом.

Как показано на рис.4. по мере увеличения концентрации йода ширина запрещенной зоны уменьшается линейно; то есть, контролируя содержание йода, можно отрегулировать ширину запрещенной зоны, чтобы приблизиться к оптимальной ширине запрещенной зоны. В любом случае электронные свойства материалов основаны на ширине запрещенной зоны, которая определяется плотностью электронных состояний (DOS). Поэтому понимание его формирования становится жизненно важным для проектирования и производства оптоэлектронных устройств.

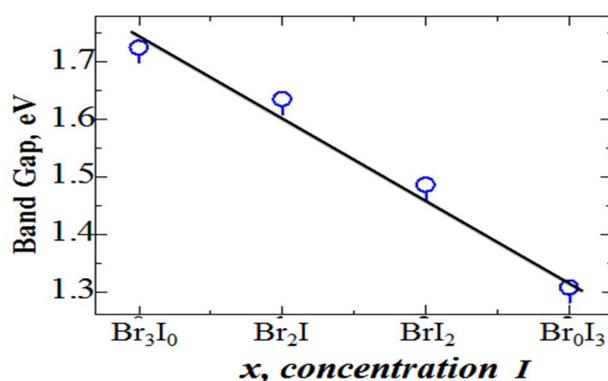


Рис.4. Рассчитанная ширина запрещенной зоны в зависимости от концентрации Br для системы CsSnBr_{3-x}I_x

На рис. 5. показана полная плотность состояний (TDOS) для всех членов системы $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ в зависимости от ширины запрещенной зоны. Уровень Ферми установлен на 0.

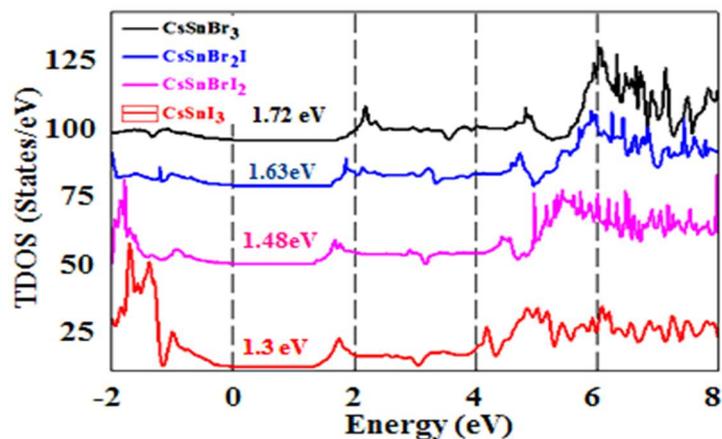


Рис. 5. Суммарная плотность состояний для CsSnBr_3 , CsSnBr_2I , CsSnBrI_2 , CsSnI_3

Повышенная плотность состояний для систем CsSnI_3 and CsSnI_2Br означает, что с увеличением концентрации йода в системе уровень вакансий на внешних орбиталях увеличивается, и многие места будут доступны для заполнения. Электронные структуры материалов в верхней части валентной зоны и в нижней части зоны проводимости имеют жизненно важное значение для их электронных транспортных свойств. Соответственно для исследуемых материалов были рассчитаны парциальные плотности состояний (ППС) (PDOS), которые оценивают вклад каждого атома и конкретных электронных состояний в формирование валентной зоны и зоны проводимости вблизи уровня Ферми (рис. 6). Графики (ППС) PDOS можно объяснить двумя аспектами: орбиталями, которые дают вклад вблизи краев зон, и общим вкладом состояний. В системе CsSnBr_3 вклад вносят электроны I(d)-состояния и Sn (p)-состояния вблизи валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП) соответственно (рис. 6, CsSnBr_3). Общий вклад в формирование ВЗ вносит главным образом p-состояние Sn и I и Cs (рис. 6, CsSnI_3) в ВЗ. В случае CsSnBr_2I незначительный вклад вносят электроны всех типов атомов (кроме Cs) вблизи края ВЗ (рис.6, CsSnBr_2I). Есть также небольшие вклады от Cs (d), I (d), Sn (p) и Br (d) – состояний в точке встречи ВЗ

и ЗП. В формировании электронных состояний CsSnBrI_2 вблизи краев зон вклад вносят состояния I (p), Br (г) и Sn (d) (рис. 6, CsSnBrI_2).

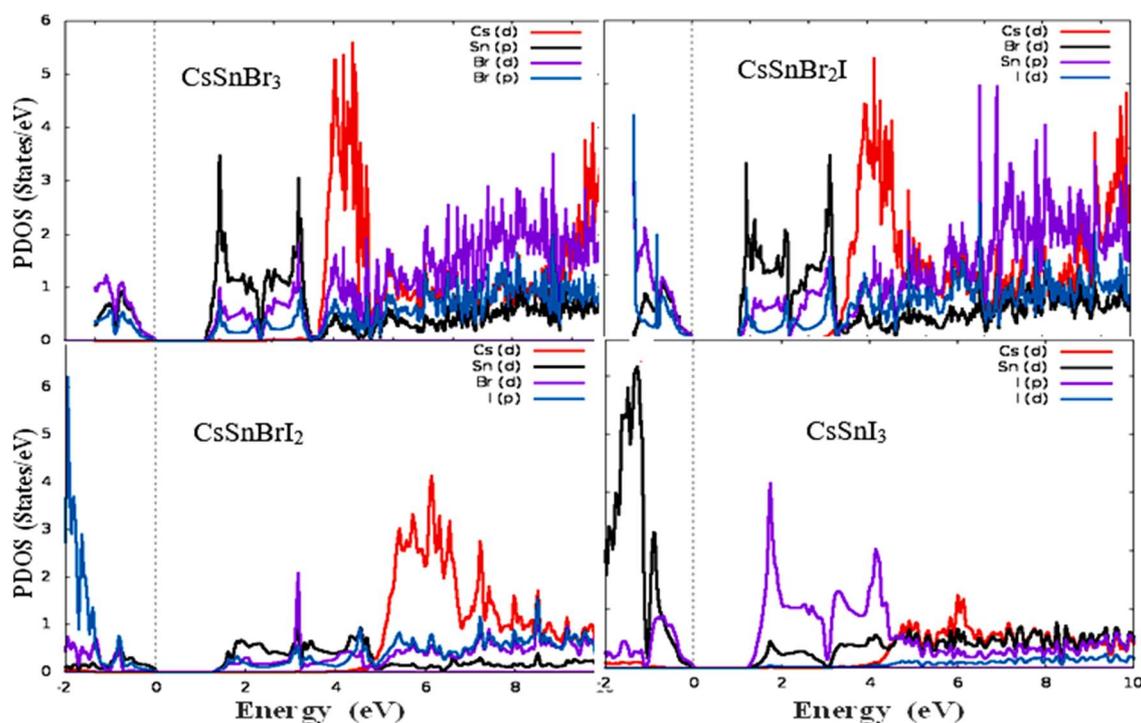


Рис.6. Парциальная плотность состояний для: CsSnBr_3 , CsSnBr_2I , CsSnBrI_2 и CsSnI_3

Однако d-состояния электронов Cs имеют максимальный вклад в верхней части ЗП. Результаты показывают, что основной вклад в формирование разрешенных зон (вблизи краев зон) и в общий вклад состояний зоны проводимости CsSnI_3 вносят орбитали I (d) и Sn (d). Значительный вклад вносят и d-электроны атомов Cs (рис. 6, CsSnI_3).

Таким образом, наши результаты могут способствовать пониманию некоторых особенностей их оптических свойств, важных для практического применения изучаемых систем. Они могут представлять интерес для исследователей, занимающихся поиском материалов с заданными и запрограммированными оптоэлектронными свойствами [18-22].

Заключение. В работе с применением квантово-химических расчетов исследованы структурные и электронные свойства смещенных нанокристаллов перовскита CsSnBr_3 , CsSnI_2Br , CsSnI_2Br и CsSnI_3 . Было обнаружено, что ширина запрещенной зоны линейно уменьшается с увеличением концентрации йода и

приближается к оптимальной ширине запрещенной зоны для фотоэлектрических приложений. Полученные результаты могут быть использованы другими исследователями для моделирования структуры веществ, которые предполагается синтезировать, а также для определения такой важной составляющей, как «состав-структура-свойство».

Благодарности: Авторы выражает глубокую признательность научному консультанту профессору Холмуродову Х.Т. и профессору Лаборатории материаловедения Университета Васэда, уважаемому Тамоюки Ямамото за ценные советы и презентацию вычислительных кластеров с программным обеспечением Wien2k.

Список литературы

1. Гилен Д., Бошелл Ф., Сайгинет-ал Д. Роль возобновляемых источников энергии в глобальной энергетической трансформации // *Обзоры энергетической стратегии*, 2019. №. 24. С. 38-50.
2. Линхай М., Сянь-Ган У. Сайет и др. Повышение эффективности кремниевых солнечных элементов с использованием перовскитовых квантовых точек, изготовленных на месте, в качестве материалов с понижающим коэффициентом свечения // *Нанопотоника*, 2019, № 9. С. 93-100.
3. Кунц Роберт. Топ-10 науки. Прорывы 2013 года // *Наука 2013*.
4. Афсари М., Бучани А. и др. Электронные, оптические и упругие свойства кубического перовскита CsPbI₃: на основе изучения первых принципов // *Оптика - Международный журнал по световой и электронной оптике*, 2016, № 127. С. 12733-12743.
5. Есикава К. Кремниевый гетеропереходный солнечный элемент со сталкивающимися обратными контактами для эффективности фотопреобразования более 26% // *Природная энергия*, 2017, № 2. С. 17032.
6. Парр Р.Г., Янг У. Теория функционала плотности атомов и молекул // Нью-Йорк: Издательство Оксфордского университета, 1989.

7. Блаха П., Шварц К. и др. WIEN 2k: программа APW+lo для расчета свойств твердых тел // Журнал химической физики, 2021.
8. Хоэнберг П., Кон В. Неоднородный электронный газ // Физ. р. 1964, № 136. С. 864.
9. Кон В., Шэм Л. Самосогласованные уравнения, включающие обменные и корреляционные эффекты // Физический обзор А, 1965, № 140. С. 1133-1965.
10. Дэвид К., Фабьен Т., Питер Б. Достоинства и пределы модифицированного обменного потенциала Бекке-Джонсона // Физический обзор В, 2011, № 83. С. 195134.
11. Маркес А., Микаэль Дж., Тобиас Б. Библиотека обменных и корреляционных функционалов для теории функционала плотности // Вычисл. Физ. Коммуна, 2012, № 183, с. 2272.
12. Фрэнсис Берч. Конечная упругая деформация кубических кристаллов // Физика.оборот, 1947, № 71. С. 809.
13. Кульбак М. Цезий повышает долговременную стабильность солнечных элементов на основе перовскита на основе бромида свинца // Дж. Физ. хим. Летт, 2015, № 7. С. 167-172.
14. Ямада К. Структурные фазовые переходы полиморфов CsSnI₃ с помощью клепаного анализа рентгеновской дифракции // Физ. преподобный А. 1991, № 20. С. 801-804.
15. Джорджио С. Синтез, функционализация и сенсорные приложения углеродных наноматериалов // Наноматериалы, 2021, № 11. С. 967.
16. Станислав Ч., Сяолян К., Кюблер З. Настраиваемые многофункциональные топологические изоляторы в тройных соединениях Гейслера. Природные материалы, 2010, № 9. С. 541-545.
17. Нематов Д.Д., Хусензода М.А. и др. Исследование структурных и оптоэлектронных свойств N-легированных гексагональных фаз наночастиц TiO₂ (TiO₂-xNx) с реализацией ДПФ: ОПТИМИЗАЦИЯ запрещенной зоны и оптических свойств для поглощения видимого света и фотоэлектрических применений // Исследования биоинтерфейсов в прикладной химии, 2021, № 12. С. 3836-3848.

18. Хусенов М., Душанов Е., Холмуродов Х. Корреляционный эффект Ван-дер-Ваальсовых и внутримолекулярных сил для связывания нуклеотидной цепи с металлическими наночастицами в матрице углеродных нанотрубок с периодическими границами. Британский журнал прикладных научных технологий, 2015, № 8(3). С. 313-323.

19. Хусенов М.А., Холмуродов Х.Т. Молекулярно-динамическое моделирование Ван-дер-ваальсовой системы из нуклеотидной цепи с наночастицами золота в матрице из углеродных нанотрубок // Журнал «Вестник Воронежского государственного технического университета», 2016, № 1, том 19. С. 81-87.

20. Нематов Д., Хусенов М. и др. Молекулярная динамика повреждения ДНК и конформационное поведение на поверхности диоксида циркония // Журнал поверхностных исследований: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные методы, 2019, № 13. С. 1165-1184.

21. Нематов Д., Бурхонзода А., Хусенов М. и др. Молекулярно-динамическое моделирование радиационного повреждения ДНК и конформационного поведения на поверхности диоксида циркония // Египетский химический журнал, 2019. № 62. С. 149-161.

22. Нематов Д., Бурхонзода А., Хусенов М. и др. Анализ первых принципов геометрической структуры, электронных и оптических свойств перовскита $CsSn_{1-x}Vx$ для фотоэлектрических применений // Журнал поверхностных исследований: рентгеновские, синхротронные и нейтронные методы, 2021, № 15. С. 532-536.

References

1. Gielen D, Boshell F, Saygin et al D. The role of renewable energy in the global energy transformation // Energy Strategy Reviews 2019. №. 24. P. 38-50.

2. Linghai M., Xian-Gang W. Sait et al. Improving the efficiency of silicon solar cells using in situ fabricated perovskite quantum dots as luminescence downshifting materials // Nanophotonics 2019, № 9. P. 93-100.

3. Coontz Robert. Science's. Top 10. Breakthroughs of 2013 // Science 2013.

4. Afsari M., Buchani A. et al. Electronic, optical and elastic properties of the cubic perovskite CsPbI₃: based on the study of first principles// Optic -International Journal for Light and Electron Optics 2016, № 127. P. 12733-12743.
5. Yoshikawa K. Silicon heterojunction solar cell with colliding reverse contacts for photoconversion efficiency over 26% // Nature Energy 2017, № 2. P. 17032.
6. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules // New York: Oxford University Press, 1989.
7. Blaha P., Schwarz, K. et al. WIEN 2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids // Journal of Chemical Physics, 2021.
8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. R. 1964, № 136. P. 864.
9. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review A. 1965, № 140. P. 1133-1965.
10. David K., Fabien T., Peter B. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential // Physical Review B, 2011, № 83. P. 195134.
11. Marques A., Micael J., Tobias B. A library of exchange and correlation functional for density functional theory // Comput. Phys. Commun, 2012, № 183, P. 2272.
12. Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals // Phys. Rev, 1947, № 71. P. 809.
13. Kulbak M. Cesium enhances longterm stability of lead bromide perovskite based solar cells // The J.Phys.Chem.Lett, 2015, № 7. P. 167-172.
14. Yamada K. Structural phase transitions of the polymorphs of CsSnI₃ by means of riveted analysis of the X-ray diffraction // Phys. Rev. A. 1991, № 20. P. 801-804.
15. Giorgio S. Carbon Nanomaterials Synthesis, Functionalization and Sensing Applications // Nanomaterial's, 2021, № 11. P. 967.
16. Stanislav Ch., Xiaoliang Q., Kübler Z. Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. Nature Materials, 2010, № 9. P. 541-545.

17. Nematov D.D., Husenzoda M.A. et al. Investigation of Structural and Optoelectronic Properties of N-Doped Hexagonal Phases of TiO₂ (TiO_{2-x}N_x) Nanoparticles with DFT Realization: OPTIMIZATION of the Band Gap and Optical Properties for Visible Light Absorption and Photovoltaic Applications // *Biointerface research in applied chemistry*, 2021, № 12. P. 3836-3848.

18. Khusenov M., Dushanov E., Kholmurodov Kh. Correlation Effect of the Van-der-Waals and Intramolecular Forces for the Nucleotide Chain-Metallic Nanoparticles Binding in a Carbon Nanotube Matrix of Periodic Boundaries. *British Journal of Applied Science Technology*, 2015, № 8(3). P. 313-323.

19. Khusenov M.A., Kholmurodov Kh.T. Molecular dynamics modeling of a Van Der Waals system from a nucleotide chain with gold nanoparticles in a carbon nanotube matrix // *Journal «Bulletin of the Voronezh State Technical University»*, 2016, № 1, volume 19. P. 81-87.

20. Nematov D., Khusenov M. et al. Molecular Dynamics of DNA Damage and Conformational Behavior on a Zirconium Dioxide Surface // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2019, № 13. P. 1165-1184.

21. Nematov D., Burkhonzoda A. Khusenov M. et al. Molecular Dynamics Simulations of the DNA Radiation Damage and Conformation Behavior on a Zirconium Dioxide Surface // *Egyptian Journal of Chemistry*, 2019. № 62. P. 149-161.

22. Nematov D., Burkhonzoda A., Khusenov M. et al. First principles analysis of geometrical structure, electronic and optical properties of CsSnI_{3-x}Br_x perovskite for photoelectric applications // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, № 15. P. 532-536.

Хусензода Мирзоазиз Ашур – канд. физ.-мат. наук, и.о. доцента кафедры «Техническая эксплуатация воздушного и железнодорожного транспорта» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Нематов Дилшод Давлатшоевич – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры «Физика» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

УДК 691. 666

**ЭВОЛЮЦИЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ
ЛЕГКИХ БЕТОНОВ**

Л.В. Моргун¹, А.Г. Немилостивый¹, Б.К. Гебру¹, В.Н. Моргун²

¹Донской государственной технической университет,

Российская Федерация, 344001, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²Южный федеральный университет,

Российская Федерация, 344000, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105

**Адрес для переписки: Моргун Любовь Васильевна, E-mail: konst-lvm@yandex.ru*

Показана закономерность появления легких бетонов в практике строительства, предопределенная проблемами обеспечения технической целесообразности и долговечности зданий. Сформулированы предпосылки к возникновению технологий газонаполненных бетонов и подчеркнута их связь с развитием фундаментальных наук. Перечислены виды сырья, пригодного для изготовления высококачественных пенобетонов. Дано сравнение эксплуатационных свойств фибропенобетона с традиционно применяющимися видами стеновых материалов. Обоснована возможность расширения номенклатуры изделий из пенобетона при дисперсном армировании их синтетическими волокнами. Приведены примеры успешного применения расширенной номенклатуры изделий в практике строительства.

Ключевые слова: легкий бетон, пенобетон, фибра, материалоемкость

EVOLUTION OF APPLICATION IN CONSTRUCTION LIGHT CONCRETE

L.V. Morgun¹, A.G. Nemilostiviy¹, B.K. Gebru¹, V.N. Morgun²

© Моргун Л.В., Немилостивый А.Г., Гебру Б.К., Моргун В.Н., 2022

¹*Don State Technical University,*

Russian Federation, 344001, Rostov-on-Don, Gagarin Square, 1

²*Southern Federal University,*

Russian Federation, 344000, Rostov-on-Don, B. Sadovaya str., 105

**Address for correspondence: MorgunLyubovVasilyevna,*

E-mail: konst-lvm@yandex.ru

The regularity of the appearance of light concrete in construction practice is shown, predetermined by the problems of ensuring the technical feasibility and durability of buildings. The prerequisites for the emergence of gas-filled concrete technologies are formulated and their connection with the development of fundamental sciences is crossed out. The types of raw materials suitable for the manufacture of high-quality foam concrete are listed. The comparison of the operational properties of fibropen concrete with the traditionally used types of wall materials is given. The possibility of expanding the range of foam concrete products with dispersed reinforcement with synthetic fibers is substantiated. Examples of successful application of the expanded product range in construction practice are given.

Keywords: lightweight concrete, foam concrete, fiber, material capacity

Введение. Понятие «легкий бетон» появилось в технике XX века, хотя возник этот материал существенно раньше. Причинами появления любого нового материала в практической деятельности людей являются морально-нравственные и экономические проблемы, возникающие в социуме, которые можно смягчить, используя архитектуру.

В центре Рима при Нероне (1 век нашей эры) был построен только для него потрясающий по размерам и техническому совершенству дворец, который уничтожила двухлетняя гражданская война, возникшая в результате его злоупотреблений властью. После одиозного правления Нерона, следующему за ним императору Флавию потребовалось залечить «раны Рима». И на той территории, где располагалось искусственное озеро бывшего дворца по распоряже-

нию Тита Флавия Веспасиана, построили Колизей – объект для развлечения всех граждан Рима [1].

В строительных конструкциях Колизея (фундаменте и ограждающих) содержится легкий бетон. Фундамент выполнен из бетона с заполнителем из кирпичной крошки, а стены в своем внутреннем пространстве содержат легкий бетон с заполнителем из вулканического туфа.

Примерно через полвека после завершения строительства Колизея, при восстановлении Пантеона после пожара (II век н.э.), построенного в 27 году до н.э. со скатной кровлей, был воздвигнут купол с расстоянием опор величиной 42,7 м [1]. Именно применение легкого бетона с одной стороны позволило создать в здании копию небесной сферы, а с другой – стать тем конструктивным элементом храмового здания скопировать размер пролета которого оказалось возможным только на рубеже XIX с XX веком, то есть после изобретения железобетона.

Урбанизация социума, существенно обозначившая себя в этот период развития цивилизации, предопределила развитие технологий легких бетонов слитной структуры (керамзитобетонов и др.) и создала предпосылки для повышенного интереса практики к газонаполненным бетонам. Анализ видов материалов, применяемых для устройства стен зданий показал, что легкие бетоны слитной структуры в России широко применялись в строительстве в течение всего XX века начиная с его первой трети. И только новые требования к сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций зданий резко ограничили практическое применение этого эффективного материала.

Урбанизация, супер интенсивно проявляющая себя в настоящее время, требует применения в строительстве таких материалов, параметры ресурсосбережения и энергоэффективности которых были бы выше, чем у керамзитобетонов [2]. При этом уровень требований к ним по показателям комфортности строительных объектов постоянно растет [3,4]. Эти требования обуславливают необходимость интеграции строительных науки и практики, как механизма развития отечественных наукоемких технологий производства.

Потребность практики в изделиях из газонаполненных бетонов существует с начала прошлого века [5,6] и мировой строительный комплекс успешно их применяет. Стены жилых и общественных зданий из пено- и газобетонов успешно эксплуатируются в России (Ленинградская, Московская и др. области) и различных странах Европы (Швеция, Эстония, Польша, Германия, Белоруссия и т.д.) более 80 лет. Здания, построенные из таких материалов, отличаются низкой стоимостью квадратного метра жилья и высокая комфортность среды обитания.

Постановка задачи. Глобальные процессы развития городов обусловили рост требований к сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций зданий [4,7,8] и, как следствие, к свойствам газонаполненных бетонов [9-11]. Для комплексного улучшения их эксплуатационных свойств была разработана технология дисперсно армированных пенобетонов – фибропенобетонов (ФПБ), которая наиболее успешно развивается в Ленинградской и Ростовской областях [12,13].

Результаты и обсуждение. ФПБ – пенобетон неавтоклавного твердения, дисперсно армированный синтетическими волокнами. В качестве сырья для его изготовления применяют: портландцемент, синтетические волокна, молотый песок (пылевидные отходы дробления горных пород, кислые золы и шлаки ТЭЦ, другие виды минеральных отходов вскрышных пород соответствующего минералогического состава), любой пенообразователь, вода водопроводная.

Свойства ФПБ в сравнении с традиционными материалами, применяемыми для устройства теплоизоляции и стен зданий, приведены в табл. 1. Из сведений, представленных в технической литературе и табл. 1, известно, что прочность на растяжение при изгибе, важнейший параметр, управляющий объемом транспортных потерь и долговечностью эксплуатации зданий, для большинства каменных материалов, применяемых в строительстве, составляет 5...15% от прочности на сжатие. Исключение из этого перечня составляет асбестоцемент. Прочность асбестоцемента, обеспечивающего долговечность эксплуатации в кровельных покрытиях более 100 лет, по показателям растяжения при изгибе достигает 40...80% от прочности на сжатие. Изделия из этого мате-

риала, составляющего исключение из общего правила, отличаются высокой долговечностью и низкой материалоемкостью.

Таблица 1

Свойства ФПБ в сравнении с традиционными стеновыми материалами

Наименование материала	Плотность кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность на растяжение при изгибе, МПа	Морозостойкость, циклы	Теплопроводность, (сух/при равновесной влажности для условий А) Вт/(м·°С)	Толщина наружной стены для Ростова н/Д (R=2,7), м
ФИБРОПЕНОБЕТОН	200	до 0.5	0.2...0.3	не норм.	0.06/0,07	0.19
	300	0.5...0.9	0.2...0.5	не норм.	0.07/0,08	0.22
	400	0.8...1.2	0.5...0.8	25...50	0.08/0,09	0.26
	500	1.0...2.0	0.7...1.0	30...70	0.095/0,11	0.30
	600	1.5...2.5	0.9...1.3	50...80	0.115/0,13	0.35
	700	2.0...3.5	1.1...1.8	80...120	0.145/0,16	0.43
	800	3.0...5.0	1.5...2.8	100...150	0.17/0,19	0.51
	900	4.0...7.5	2.0...3.5	100...150	0.20/0,22	0.59
	1000	5.0...10.0	2.5...4.5	100...150	0.24/0,26	0,70
Кирпич керамический полнотелый	1750	10...20	0.9...1.8	35...50	0.70	1.62
Кирпич керамический пустотелый	1240	10...20	0.9...1.8	35...50	0.58	1.50
Кирпич силикатный	1900	10...25	0.9...2.7	25...50	0.76	1.95
Стеновой пеноблок 610×106×400	600	1.5...3.0	0.5...0.6	35...50	0.20...0.24	0.51...0.6
Стеновой пеноблок 200×300×400	700	1.5...3.5	0.5...0.7	35...50	0.25...0.27	0.64...0.7
Термоблок керамзитовый, 390×190×188	900	3.5...7.5	0.35...1.0	25	0.43	1.11
Термоблок бетонный, 390×190×188	1200	12.5	1.0...1.5	35	0.52	1.34

У ФПБ прочность на растяжение при изгибе, в зависимости от вида применяемой фибры и её расхода, может достигать 35...60% от прочности на сжатие. Важным условием достижения обозначенного эффекта является содержание дисперсной арматуры в рецептуре изготавливаемого материала.

Обращаем внимание на обозначенное условие потому, что в современной литературе имеется большое количество публикаций, в которых к фибробетонам относят материалы с содержанием фибры (причем любой, независимо от её плотности и геометрических параметров) в количестве $1 \dots 2 \text{ кг/м}^3$. Такие материалы фибробетонами не являются, поскольку при обозначенном количестве дисперсной арматуры некоторого повышения трещиностойкости бетонов достичь можно, а комплексного – нет.

Только превышение величины 0,5% объема фибры по отношению к объему цементного камня в любом виде бетонов (если при этом длина волокон больше, чем их диаметр не менее чем в 1000 раз) строительные конструкции могут обладать улучшенными свойствами и большей долговечностью, чем конструкции из традиционных бетонных или железобетонных материалов [12-15].

Опыт изготовления монолитной теплоизоляции железобетонных перекрытий, отделяющих подземные не отапливаемые помещения от жилых, показал, что при замене рыхлой керамзитовой засыпки насыпной плотностью 900 кг/м^3 на ФПБ марки D700 обеспечило снижение постоянной нагрузки на перекрытие и фундаменты на 37%. Достигнутый результат позволяет прогнозировать снижение расходов на устройство фундаментов и повышение устойчивости каркасных зданий к вибрационным (действующим на конструкции зданий при движении мимо них транспорта), сейсмическим и взрывным нагрузкам. Основанием для прогноза являются неслеживаемость ФПБ по сравнению с любыми видами рыхлых засыпок и существенная разница в теплопроводности, позволяющая уменьшать толщину теплоизоляционных слоев.

В условиях эксплуатации ФПБ проявил себя как прекрасный звукоизоляционный материал. При выполнении общестроительных работ в подземной автостоянке для создания требуемых уклонов бетонных полов и выемки отверстий в железобетонных стенах (для коробов вентиляции), строители применяли отбойный молоток. На перекрытии с тепло- и шумоизолирующим слоем из ФПБ плотностью 700 кг/м^3 работа отбойного молотка ухом человека не фиксировалась.

В настоящее время чаще всего ячеистые бетоны в строительстве применяют в виде мелкоштучных изделий заводского изготовления (блоков) для устройства стен и перегородок. Опыт применения блоков показал, что изделия из ФПБ прекрасно клеятся строительными клеями для бетонов, хорошо гвоздятся и пилятся, однако при разгрузке или падении с высоты 2...3 метров не раскалываются на куски, как это происходит с изделиями из газосиликата. По показателю огнестойкости изделия из ФПБ относят к классу «А».

Последнее важно для объектов жилищного и гражданского строительства потому, что чрезвычайные пожарные ситуации в отчетах будут содержать гораздо меньше информации о погибших и раненых. Причинами для обоснования такого утверждения являются особенности разрушения ФПБ под действием температуры заключающиеся:

- выгорании синтетической дисперсной арматуры при температуре вдвое меньшей разрушения цементного камня в бетоне и количестве агрессивных для человека продуктах горения существенно ниже допустимых предельных концентраций;

- распад на фрагменты у конструкций, изготовленных из любых видов фибробетонов, дисперсно армированных синтетическими волокнами, происходит по каналам выгорания фибры. Отсюда следует, что фрагменты разрушения имеют размеры более мелкие, чем у традиционных видов бетонов и являются менее травмативными.

Нами установлено, что стены из ФПБ марки D500 обладают паропроницаемостью соответствующей кирпичной кладке толщиной 1,5 кирпича. Это важно учитывать потому, что стены из других видов ячеистых бетонов обязательно защищают от продувания путем их оштукатуривания или устройства навесного фасада.

Металлопластиковые окна современного здания в сочетании с паронепроницаемыми многослойными стенами превратили наши квартиры в банные помещения, где относительная влажность среды опускается до комфортного уровня только при наличии принудительной вентиляции. Не следует отказы-

ваться от окон со стеклопакетами. Эти строительные изделия эффективно разделяют негативные тепловые и звуковые потоки. Однако стены должны «дышать», поэтому строить их предпочтительнее из паропроницаемых материалов, обладающих долговечностью, сопоставимой со сроками эксплуатации зданий. Исследования, выполненные на кафедре строительных материалов ДГТУ [15], показывают, что по показателям морозостойкости изделия ФПБ конструкционно-теплоизоляционного назначения марок D500...700 могут соответствовать F75...100. Кроме того, наличие паропроницаемости гарантирует потребителю требуемый практикой уровень относительной влажности внутри помещения в любое время года.

Опыт применения изделий из ФПБ на объектах Южного Федерального округа (ЮФО) показывает, что этот материал позволяет строителям достигать высоких технико-экономических показателей, сокращать сроки ввода объектов в эксплуатацию, уменьшать трудозатраты и повышать качество возводимых объектов. Так, например, в ходе перепланировки зданий медицинского назначения под элитное жилье (г. Ростов-на-Дону, микрорайон «Северный») оказалось возможным исключить штукатурные из обязательного набора отделочных работ. Строители ограничились шпатлеванием и окраской стен и перегородок, выполненных из блоков пазошпоночной формы, геометрические допуски при изготовлении которых во всех направлениях пространства составляли ± 1 мм.

Изделия из ФПБ под действием разрушающих нагрузок разрушаются пластично, с обильным количеством разнонаправленных трещин предупреждая о возможной утрате несущей способности (рис. 1 и 2). Процесс полного разрушения сопровождается выделением каменной крошки размером до 5 мм. В то время как при разрушении любых других видов каменных материалов наблюдается хрупкое, практически мгновенное разрушение с образованием крупно-размерных опасных для здоровья людей фрагментов.

В настоящее время самым распространенным типом многоэтажных зданий является каркасный, с колоннами и перекрытиями из железобетона литой структуры. Такой же вид бетона применяют для изготовления перемычек. Бетон литой структуры образует в конструкции здания «мостики холода», которые более чем на 20% ухудшают теплотехнические свойства стен [16].



Рис. 1. Лабораторные испытания фибропеножелезобетонных перемычек

На фото (рис.1) представлены испытания фибропеножелезобетонной перемычки прямоугольного сечения длиной 2,5 м, армированной металлическим каркасом. Масса перемычки 85 кг, что в 2,2 раза легче традиционной железобетонной, а несущая способность превысила расчетную нагрузку 800 кгс/м (7,85 kN/m) в 1,3 раза. Особенности разрушения фибропеножелезобетонных перемычек под действием нагрузок видны на рис. 2 (фото 20). Деструкция изделия под действием разрушающей нагрузки характеризуется обилием разнонаправленных трещин. Это свидетельствует о повышении энергоемкости её разрушения, что позволяет говорить о соответствующем повышении надежности её эксплуатации.

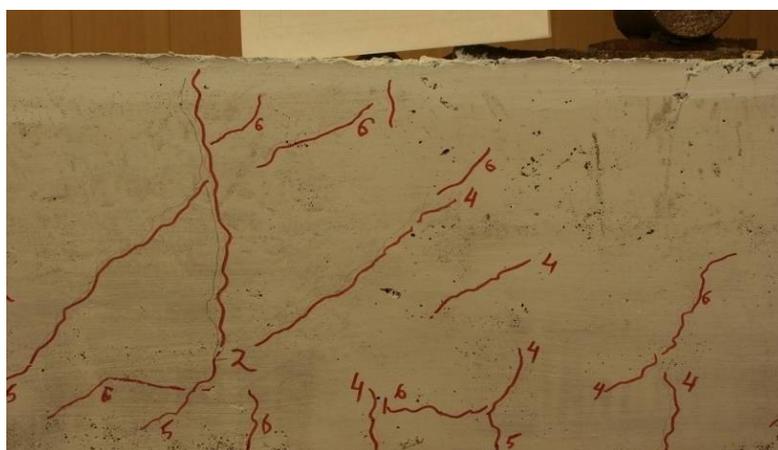


Рис. 2. Особенности деструкции фибропеножелезобетонной перемычки при испытаниях на несущую способность

При строительстве микрорайона «Миллениум» в Ростове-на-Дону впервые оказалось возможным исключить оштукатуривание откосов оконных проемов за счет применения галтелей из фибропенобетона (рис. 3 (фото 3)).



Рис. 3 (фото 3). Оконные галтели после шпатлевания и окрашивания перед установкой их в рабочее положение

Галтели заводского изготовления крепят к междуэтажным перекрытиям, торцы которых контактируют с окружающей средой (рис. 4 (фото 4)). Устройство галтелей позволило уменьшить затраты ручного труда при отделке оконных и дверных проемов (рис. 4), улучшило теплоизоляционные свойства мест сопряжений и эстетичность фасада (рис. 5 (фото 5)).



Рис. 4 (фото 4). Монтаж оконных блоков при использовании галтелей из ФПБ



Рис. 5 (фото 5). Общий вид оконного проема здания

Снижение материалоёмкости и трудоёмкости возведения зданий хлебозавода и цеха розлива масла достигнуто агропромышленной группой «ЮГ РУСИ» за счет применения ФПБ стеновых блоков пазошпоночной конструкции. Высота стен из ФПБ составляла от 8 до 12 м при их толщине 400 мм. Мелкоштучные изделия из ФПБ марки D 600 обеспечили требуемые конструктивные свойства стен и проектный уровень теплозащиты. К числу преимуществ ФПБ конструкций строительное и проектно-конструкторское бюро «ЮГ РУСИ» относит:

- отсутствие отходов стеновых материалов при выполнении кладочных работ;
- возможность облицовки стен керамической плиткой без применения дополнительных крепежных элементов на высоту до 3-х метров;
- сокращение сроков сдачи строительных объектов в эксплуатацию.

Универсальные формообразующие свойства ФПБ обеспечивают возможность изготовления из него высокоточных изделий криволинейной формы, что позволяет разнообразить архитектурно-художественный облик вновь возводимых и реконструируемых зданий рис. 6-7 (фото 6 и 7).



Рис. 6 (фото 6). Карнизный элемент из фибропеножелезобетона плотностью 600 кг/м^3 до установки в конструкцию стены



Рис. 7 (фото 7). Монтаж карнизов при возведении офисного здания «Купеческий двор» (квартал Семашко-Серафимовича-Газетный)

Выводы. Практический опыт применения в строительстве легких бетонов показал, что снижение материалоемкости позволяет достигать важных преимуществ при возведении строительных объектов различного назначения, которые проявляются в возможности:

- создания новых архитектурных форм;
- снижении нагрузок на грунты оснований;
- улучшении санитарно-гигиенических свойств внутри помещений;

- повышении безопасности строительных объектов при возникновении чрезвычайных ситуаций.

На примере анализа свойств сравнительно небольшой номенклатуры изделий из ФПБ установлено, что интеграция научных разработок в практику строительства позволяет достигать значительных технико-экономических преимуществ, если рецептура и технология изготовления обеспечивают возможность введения фибры в структуру бетона в достаточном количестве.

Список литературы

1. Зейферт М.Г. Архитектура Рима: преемственность и стили. Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур. - строит. ун-та, 2016. 230 с.
2. Косо Йожев. Ваш новый дом. Энергосберегающие технологии. М.: АСВ, 2008. 230 с.
3. Зайченко Н.М. Модифицированные цементные бетоны для устойчивого развития. Донецк: «Цифровая типография», 2017. 401 с.
4. Фокин К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий. М.: Изд. АВОК-ПРЕСС, 2006. 251 с.
5. Миронов С.А. Применение газобетона в Швеции // Строительные материалы, №2, 1964. С. 38-39.
6. Силаенков Е.С. Долговечность изделий из ячеистых бетонов. М.: Стройиздат, 1986. 176 с.
7. Гринфельд Г.И. Производство автоклавного газобетона в России: состояние рынка и перспективы развития // Строительные материалы. №2, 2013. С. 76-78.
8. СП 50.13330.2012 Тепловая защита зданий, Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003.
9. Гринфельд Г.И. Диалектика нормативных требований к сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций // Жилищное строительство. №1, 2012. С. 22-24.

10. Немова Д.В. Навесные вентилируемые фасады: обзор основных проблем // Инженерно-строительный журнал. №5 (15), 2010. С. 7-11.
11. Лесовик Р.В., Ключев С.В. Фибробетон на композиционных вяжущих и техногенных песках Курской магнитной аномалии для изгибаемых конструкций // Инженерно-строительный журнал, №3, 2012. С. 41-47.
12. Пухаренко Ю.В. Реставрация и строительство: потенциал фиброармированных материалов и изделий [Электронный ресурс] //Современные проблемы науки и образования: сетевое издание. 2012. №4. URL: <http://s.science-education.ru/pdf/2012/4/75.pdf>.
13. Моргун Л.В., Моргун В.Н., Богатина А.Ю. К вопросу анализа эффективности современных стеновых конструкций. Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета, Т.16, №9, 2016. С. 116-120.
14. Morgun V., Morgun L., Votrin D., Nagorskiy V. Analysis of the Synthetic Fiber Influence on the Cement Stone New Formations Composition in Foam Concrete // Materials Science Forum, vol. 1043. - Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. P. 43-48.
15. Моргун В.Н., Моргун Л.В., Богатина А.Ю. Экспериментальная оценка наноэффектов в технологии пенобетонов// Строительные материалы. 2020. № 7. С. 45-48.
16. Корнеев К.А. Теплоизоляционные решения по устранению «мостиков холода» // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2004, №5 (64). С.16.

References

1. Seifert M.G. Architecture of Rome: continuity and styles. Kazan: Publishing house of Kazan State Architect.- builds. un-ta, 2016. 230 p.
2. Obliquely Jozhev. Your new home. Energy-saving technologies. M.: ASV, 2008. 230 p.

3. Zaichenko N.M. Modified cement concretes for sustainable development. Donetsk, «Digital printing House», 2017. 401 p.
4. Fokin K.F. Construction heat engineering of enclosing parts of buildings. M.: AVOK-PRESS Publishing house, 2006. 251 p.
5. Mironov S.A. Application of aerated concrete in Sweden // Building Materials, No. 2, 1964. P. 38-39.
6. Silayenkov E.S. Durability of cellular concrete products. M.: Stroyizdat, 1986. 176 p.
7. Grinfeld G.I. Production of autoclaved aerated concrete in Russia: market conditions and development prospects // Building materials. No. 2, 2013. P. 76-78.
8. SP 50.13330.2012 Thermal protection of buildings, Updated edition of SNiP 23-02-2003.
9. Grinfeld G.I. Dialectics of regulatory requirements for heat transfer resistance of enclosing structures // Housing construction. No. 1, 2012. P. 22-24.
10. Nemova D.V. Hinged ventilated facades: overview of the main problems // Civil Engineering magazine. No. 5 (15), 2010. P. 7-11.
11. Lesovik R.V., Klyuev S.V. Fiber concrete on composite binders and technogenic sands of the Kursk magnetic anomaly for bent structures // Civil Engineering Journal, No. 3, 2012. P. 41-47.
12. Pukharenko Yu.V. Restoration and construction: the potential of fiber-reinforced materials and products [Electronic resource] // Modern problems of science and education: online edition. 2012. №4. URL: <http://s.science-education.ru/pdf/2012/4/75.pdf>.
13. Morgun L.V., Morgun V.N., Bogatina A.Yu. On the issue of analyzing the effectiveness of modern wall structures. Bulletin of the Kyrgyz-Russian Slavic University, Vol.16, No. 9, 2016. P. 116-120.
14. Morgun V., Morgun L., Votrin D., Nagorskiy V. Analysis of the Synthetic Fiber Influence on the Cement Stone New Formations Composition in Foam Concrete // Materials Science Forum, vol. 1043. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. P. 43-48.

15. Morgun V.N., Morgun L.V., Bogatina A.Yu. Experimental evaluation of nanoeffects in foam concrete technology // Building Materials. 2020. No. 7. P. 45-48.

16. Korneev K.A. Thermal insulation solutions to eliminate «cold bridges» // Construction materials, equipment, technologies of the XXI century, 2004, №5 (64). P.16.

Моргун Любовь Васильевна – д-р техн. наук, профессор кафедры «Строительные материалы» Донского государственного технического университета

Немилостивый Александр Григорьевич – аспирант кафедры «Строительные материалы» Донского государственного технического университета

Гебру Берхане Куменит – аспирант кафедры «Строительные материалы» Донского государственного технического университета

Моргун Владимир Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры инженерно-строительных дисциплин Южного федерального университета (ЮФУ)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК666.972

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ
И ФОРМОУСТОЙЧИВОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ
НА КВАРЦЕВОМ ПЕСКЕ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ**

Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, М.А. Шведова, Д.С. Бабенко

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

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна,*

E-mail: ol_artam@rambler.ru

В работе проведена оценка пластичности и устойчивости структуры цементных смесей при сдавливании с постоянной скоростью деформирования, а также оценка формоустойчивости при сдавливании с постоянной скоростью нагружения. Для модифицирования исследуемых цементных смесей в качестве заполнителя использовался кварцевый песок, а в качестве регуляторов вязкости использовали различные химические добавки: суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров; метакаолин (МКЛ); комплексный модификатор, состоящий из ксантановой камеди (КМ) в сочетании с тетракалийпирофосфатом (ТКПФ); комплексная наноразмерная добавка на основе диоксида кремния (КНД). Установлено, что рациональными для обеспечения оптимального сочетания пластичности, агрегативной устойчивости, формоустойчивости цементных смесей для 3D-печати следует считать использование смесей на основе кварцевого песка (Ц: П = 1: 1,25). Для получения оптимальных значений всего комплекса реологических характеристик рациональными являются дозировки $\omega(\text{СП}) = 1,0 - 1,2 \%$, $\omega(\text{МКЛ}) = 2 \%$, $\omega(\text{КМ}) = 0,2 \%$, $\omega(\text{ТКПФ}) = 0,2\%$, $\omega(\text{КНД}) = 0,01 \%$ от массы цемента. При этом следует жестко регулировать значения В/Ц для каждой конкретной системы.

Ключевые слова: цементные смеси, регуляторы вязкости, пластичность, формоустойчивость, строительная 3D-печать

**EXPERIMENTAL STUDIES OF PLASTICITY AND FORM STABILITY
MODIFIED CEMENT MIXTURES ON QUARTZ SAND
FOR CONSTRUCTION 3D PRINTING**

G.S. Slavcheva, O.V. Artamonova, M.A. Shvedova, D.S. Babenko

Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84

**Corresponding author: Olga V. Artamonova, E-mail: ol_artam@rambler.ru*

The paper assesses the plasticity and stability of the structure of cement mixtures under compression at a constant strain rate, as well as an assessment of dimensional stability under compression at a constant loading rate. To modify the studied cement mixtures, quartz sand was used as a filler, and various chemical additives were used as viscosity regulators: superplasticizer (SP) based on polycarboxylate esters; metakaolin (MKL); complex modifier consisting of xanthan gum (XG) in combination with tetrapotassium pyrophosphate (TPPPh); complex nanoscale additive based on silicon dioxide (CND). It has been established that the use of mixtures based on quartz sand (C : Q = 1 : 1.25) should be considered rational for ensuring the optimal combination of plasticity, aggregative stability, and dimensional stability of cement mixtures for 3D printing. To obtain the optimal values of the entire complex of rheological characteristics, rational dosages are $\omega(\text{SP}) = 1.0 - 1.2\%$, $\omega(\text{MKL}) = 2\%$, $\omega(\text{XG}) = 0.2\%$, $\omega(\text{TPPPh}) = 0, 2\%$, $\omega(\text{CND}) = 0.01\%$ by weight of cement. In this case, the W/C values should be strictly regulated for each specific system.

***Keywords:** cement mixtures, viscosity regulators, plasticity, dimensional stability, building 3D printing*

Введение. В настоящее время одной из проблем ограничения применения 3D-печати в строительстве является создание печатных смесей, в частности на

основе цемента [1-5]. Это связано с требованиями универсальности и экономичности, которые предъявляются к цементным строительным смесям. При этом данные смеси должны обладать экструзируемостью (для их перекачки к головке экструдера и осуществления процесса печати) и формоустойчивостью (для формирования слоя, который не будет деформироваться под собственным весом и весом вышележащих слоев), а также обладать заданной скоростью схватывания и твердения. Ранее нами установлено [6, 7], что критериями, позволяющими оценить способность вязко-пластичных цементных систем к экструзии, являются устойчивость и способность к пластическому течению с неразрушенной структурой под действием сжимающих напряжений. Количественно это можно оценить при помощи предела пластичности $K_i(I)$. Количественной оценкой формоустойчивости являются структурная прочность σ_0 , характеризующая способность системы сопротивляться деформированию, а также величины пластической прочности $\sigma_{пл}$ и относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$, отражающие способность системы пластически деформироваться без разрушения. В результате наших исследований были определены критерийные значения указанных характеристик пластичности и формоустойчивости: $K_i(I) = 1,0 \div 2,5$ кПа, $\sigma_0 \geq 2,5$ кПа, $\sigma_{пл} \geq 30$ кПа, $\Delta_{пл} \leq 0,05$ мм/мм, определяющие успешную реализацию процесса 3D-печати.

Наиболее эффективно изменять пластичность и формоустойчивость цементных строительных смесей для 3D печати можно введением в исходную сырьевую смесь заполнителя и различных химических добавок. Механизм их действия будет зависеть от их химико-минералогического состава и дисперсности.

Целью данной работы является определение рациональных дозировок химических добавок (регулирующих вязкость цементных смесей для 3D печати) при использовании в качестве заполнителя кварцевого песка, обеспечивающих необходимые значения пластичности и формоустойчивости цементных систем.

Экспериментальная часть. В качестве исходных компонентов для создания цементных смесей использовались портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2016), техническая вода и суперпластификатор (СП) на основе поликар-

боксилатных эфиров (марки Sika[®] ViscoCreate[®] T100). Концентрация суперпластификатора для модифицированных цементных систем определялась эмпирически для достижения необходимой консистенции и связности цементного раствора.

Для проведения экспериментальных исследований были приготовлены цементные смеси, в которых в качестве заполнителя использовали кварцевый песок рядовой ($d < 1,2$ мм).

В качестве химических добавок (регуляторов вязкости) использовали:

- метакраин (МКЛ) марки ВМК-45 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; SiO_2 - 53 %, Al_2O_3 - 47 %);

- комплексный модификатор вязкости (КМ + ТКПФ), состоящий из ксантановой камеди марки FUFENG[®] 80 ($(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n \sim 91$ %) в сочетании с тетракалийпирофосфатом техническим ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - 98 %);

- комплексная наноразмерная добавка на основе диоксида кремния (КНД) состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом в соответствии с методикой, предложенной в работе [7].

Состав, концентрации исходных компонентов и обозначение исследуемых систем представлены в табл. 1.

Концентрации химических добавок (регуляторов вязкости) были оптимизированы на этапе предварительных исследований и принимались постоянными. Концентрация заполнителя варьировалась для различных систем, при этом составляла дозировку П 1,25 для соотношения (Ц : П = 1 : 1,25) или П 1 для соотношения (Ц : П = 1 : 1).

Сдавливающие тесты использовали для количественной оценки пластичности и формоустойчивости цементных систем, методика их проведения подробно изложена в работах [9, 10]. Экспериментальные исследования выполняли на приборе INSTRON 5982. Исходно получали свежееотформованные цилиндрические образцы цементной смеси размером $R = h_0 = 25$ мм. Изготавливалось 3 образца, каждый из которых помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца.

Состав и основные характеристики исследуемых систем

№ системы	Состав системы	В/Ц	$\omega_{сп}$, % от массы цемента	$\omega_{доб.}$, % от массы цемента	Обозначение системы
1	Цемент, вода, суперпластификатор	0,25	0,2	0	Ц – В – СП
2	Цемент, вода, суперпластификатор, кварцевый песок	0,30	0,8	0	Ц – В – СП – П1,25
3	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, кварцевый песок	0,29	0,9	2	Ц – В – СП – МКЛ – П1
4	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, кварцевый песок	0,29	0,9	2	Ц – В – СП – МКЛ – П1,25
5	Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановой камедь, тетракалийпирофосфат, кварцевый песок	0,28	1,2	0,2	Ц – В – СП – КМ – ТКПФ – П1,25
				0,2	
6	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO ₂ , кварцевый песок	0,29	1	0,01	Ц – В – СП – КНД – П1
7	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO ₂ , кварцевый песок	0,29	1	0,01	Ц – В – СП – КНД – П1,25
8	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO ₂ , кварцевый песок	0,31	1,2	0,01	Ц – В – СП – КНД – П1,25 – 0,31

Для оценки пластичности использовали сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [10]. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка P – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R (соотношение 1):

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}. \quad (1)$$

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывалась величины предела пластичности $K_i(I)$ и предела текучести $K_i(II)$.

Для оценки формоустойчивости испытание проводилось при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами [9]. Испытания проводились через 10 минут после формования образца. Эксперимент проводился до разрушения образца, в процессе испытания фиксировались кривые «перемещение Δ – время t » и «нагрузка σ – перемещение Δ ». Значения прочности исследуемых систем на различных этапах деформирования рассчитывали по формуле (2):

$$\sigma_0 = \frac{P}{\pi R^2} \quad (2)$$

По результатам испытаний характеризовали показатели формоустойчивости цементных систем:

- структурную прочность σ_0 , значения которой рассчитывалась исходя из величины нагрузки в момент начала деформирования образцов;
- пластическую прочность ($\sigma_{пл}$), значения которой рассчитывалась исходя из величины нагрузки в момент начала трещинообразования образцов;
- относительные пластические деформации вязко-пластичных образцов ($\Delta_{пл} = \Delta / h_0$), значения которой рассчитывалась исходя из величины абсолютной деформации образцов Δ в момент начала трещинообразования.

Для всех полученных систем с использованием сдавливающего теста с постоянной скоростью нагружения оценивались закономерности изменения агрегативной устойчивости структуры при $h_i/R \approx 0,90$, $h_i/R \approx 0,93$, $h_i/R \approx 0,77$. Процесс трещинообразования исследовали с помощью оптического стереомикроскопа MEIGI RZ с общим основным объективом СМО (Common Main Objective).

преодолению порога устойчивости и началу течения, выше значения предела текучести $K_i(II) = 5,16$ кПа.

Таблица 2

Экспериментальные характеристики пластичности, исследованных цементных смесей для 3D-печати

№	Состав смеси	Характеристика смеси	$K_i(I)$, кПа	$K_i(II)$, кПа
1	Ц – В – СП	Система пластичная, хорошо перемешивается, оплывает при извлечении из формы.	2,14	8,20
2	Ц – В – СП – П1,25	Система почти связная, хорошо держит форму.	1,41	3,77
3	Ц – В – СП – МКЛ – П1	Система мягкая, не связанная, образцы хорошо держат форму.	3,14	3,58
4	Ц – В – СП – МКЛ – П1,25	Система мягкая, не связанная, образцы хорошо держат форму.	4,11	2,95
5	Ц – В – СП – КМ – ТКПФ – П1,25	Система мягкая, пластичная, не связанная, образцы хорошо держат форму.	2,74	3,96
6	Ц – В – СП – КНД – П1	Система пластичная, мягкая, почти связанная, образцы хорошо держат форму.	2,71	4,34
7	Ц – В – СП – КНД – П1,25	Система не связанная, «суховата», перемешивается хорошо, образцы держат форму, немного «крошатся» при выдавливании из формы.	5,72	5,16
8	Ц – В – СП1,2 – КНД – П1,25 – 0,31	Система пластичная, мягкая, почти связанная, образцы хорошо держат форму.	1,91	3,20

Ко второму типу кривых $F^* = f(h_i/R)$, для которых не фиксируются ярко выраженные переходы между участками кривой, относятся эталонные системы Ц – В – СП и Ц – В – СП – П1,25, а также система Ц – В – СП – КНД – П1,25 – 0,31. Для данных систем значения предела пластичности $K_i(I)$ находятся в диапазоне $1,41 \div 2,14$ кПа, а значения предела текучести $K_i(II)$ находятся в диапазоне $3,20 \div 8,20$ кПа.

Стоит отметить, что реологическому поведению требуемой пластичности, из всех модифицированных систем, отвечает система Ц – В – СП – КНД – П1,25 – 0,31, относящаяся ко второму типу кривых $F^* = f(h_i/R)$. Для неё значе-

ние предела пластичности $K_i(I) = 1,91$ кПа, а значение предела текучести $K_i(II) = 3,20$ кПа.

Далее оценивались закономерности изменения агрегативной устойчивости структуры для эталонных цементных систем и системы Ц – В – СП – КНД – П1,25 – 0,31 с использованием сдавливающего теста с постоянной скоростью нагружения при $h_i/R \approx 0,90$, $h_i/R \approx 0,93$, $h_i/R \approx 0,77$ (рис. 2).

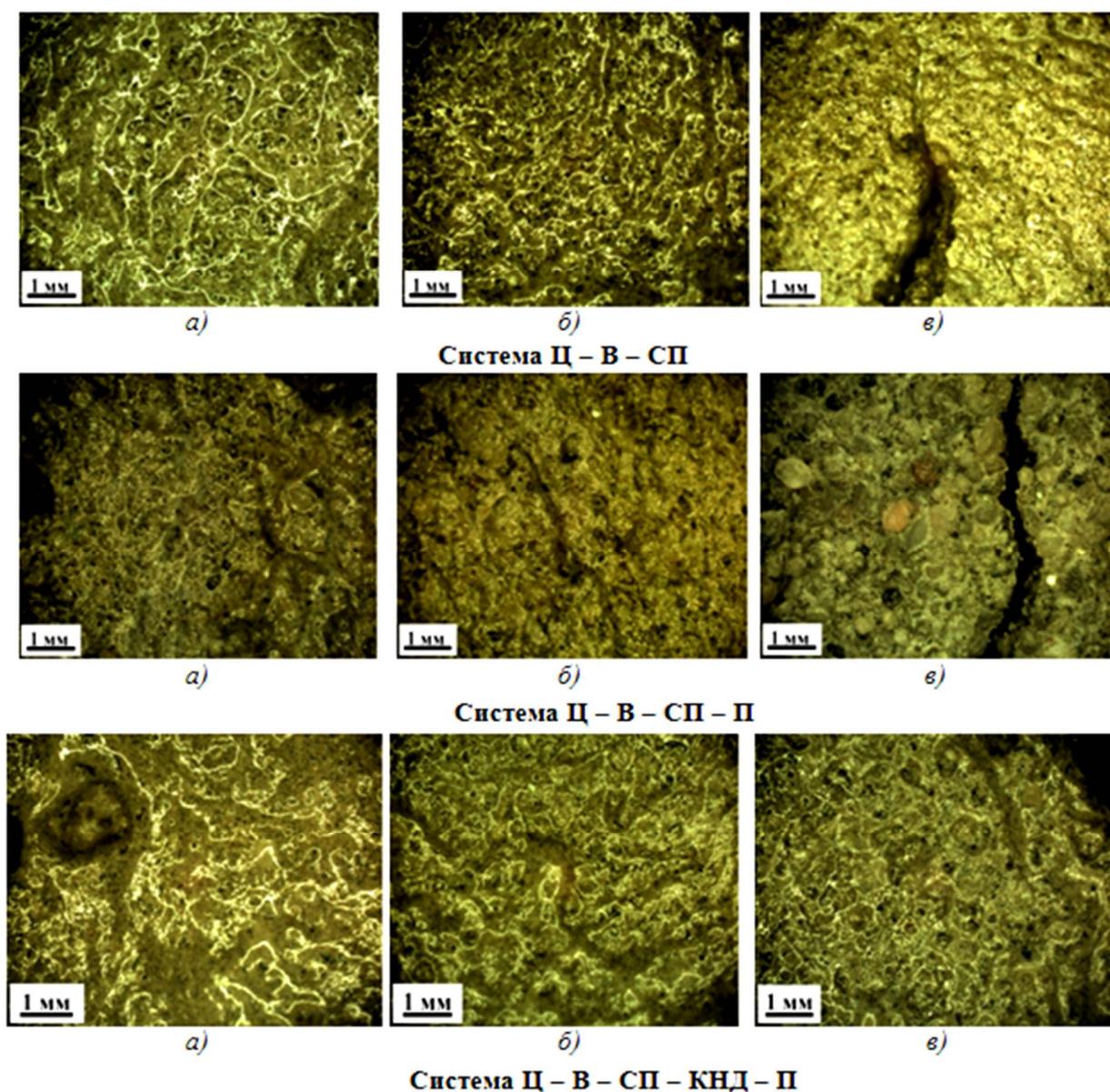


Рис. 2. Микрофотографии свежееотформованных образцов исследованных систем на известняковой муке (увеличение $\times 30$): а) $h = 1,89$ мм; б) $h = 2,39$ мм; в) $h = 5,89$ мм

Для системы Ц – В – СП (эталон без наполнителя) величина нагрузки, соответствующая началу пластического течения, составляет $\sim 3,6$ кПа, переход в состояние течения с разрушенной структурой происходит при $F^* \sim 5,8$ кПа. При этом значение предела пластичности $K_i(I) = 2,14$ кПа и предела текучести $K_i(II) = 8,20$ кПа, соответственно. При нагрузке $F^* = 0 \div 4$ кПа система деформируется, сохраняя целостность структуры, без образования трещин (рис. 2). Когда система начинает течение с разрушенной структурой образуются небольшие трещины на торце образца при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$). Ширина раскрытия трещины при нагрузке $F^* = 6,05$ кПа составляет 0,83 мм.

Для системы Ц – В – СП – П1,25 (эталон без регулятора вязкости) (рис. 2) при нагрузке $F^* = 0 \div 2,1$ кПа структура сохраняет устойчивость, превышение данной нагрузки позволит перевести систему к пластическому течению. При данной нагрузке система деформируется, сохраняя целостность структуры, без образования трещин. На горизонтальном участке вязкопластического течения системы наблюдается образование первой трещины на торце образца перпендикулярно действия нагрузки, при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$). Ширина раскрытия трещины при нагрузке $F^* = 2,4$ кПа составляет 0,42 мм. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к образованию новых и развитию существующих трещин. При нагрузке $F^* = \sim 3$ кПа происходит переход в состояние течения с разрушенной структурой.

Для системы Ц – В – СП – КНД – П1,25 – 0,31 (рис. 2). При нагрузке $F^* = 0 \div 2,21$ кПа структура сохраняет устойчивость, превышение данной нагрузки позволит перевести систему к вязкопластическому течению. При данной нагрузке система деформируется, сохраняя целостность структуры, без образования трещин. На горизонтальном участке вязкопластического течения системы также не наблюдается образование трещин на торцах образца.

По результатам эксперимента можно заключить, что наполнитель и регулятор вязкости влияют на пластичность и агрегативную устойчивость систем смесей для 3D-печати.

Введение в качестве заполнителя кварцевого песка повышает жесткость смеси, однако значительное увеличение суперпластификатора (в 4 раза) позволяет повысить пластичность смеси. При этом величина нагрузки, необходимой для одинакового деформирования данной системы составляет 2,4 кПа, у эталона 6,05 кПа, что закономерно связано с большим содержанием суперпластификатора. При этом ширина раскрытия трещин при одинаковой относительной деформации, данной системы в сравнении с эталоном без наполнителей меньше в 2 раза, то есть агрегативная устойчивость высоконаполненной пластифицированной системы оказывается выше.

Введение комплексной наноразмерной добавки на основе диоксида кремния позволяет существенно повысить агрегативную устойчивость системы, оптимальное соотношение заполнителя, суперпластификатора и химической добавки позволяет цементной системе сохраняться без трещин при существенной нагрузке.

*Оценка формоустойчивости при сдавливании
с постоянной скоростью нагружения*

Для систем Ц – В – СП, Ц – В – СП – П, Ц – В – СП – КНД – П проводили сдавливающий тест с постоянной скоростью нагружения для оценки потенциала сопротивления смесей деформированию и разрушению при возрастании нагрузки (табл. 3, рис. 3).

Таблица 3

Характеристики формоустойчивости смесей для 3D-печати

Состав системы	Формоустойчивость		
	σ_0 , кПа	σ_{pl} , кПа	Δ , мм/мм
Ц – В – СП	2,86	38,84	0,023
Ц – В – СП – П	3,85	40,21	0,034
Ц – В – СП – КНД – П	1,62	46,30	0,072

Без модификаторов вязкости высокая структурная прочность системы на уровне $\sigma_0 = 3,85$ кПа и $\Delta_{nl} = 0,034$ мм/мм сохраняется только для системы на кварцевом песке при В/Ц = 0,3.

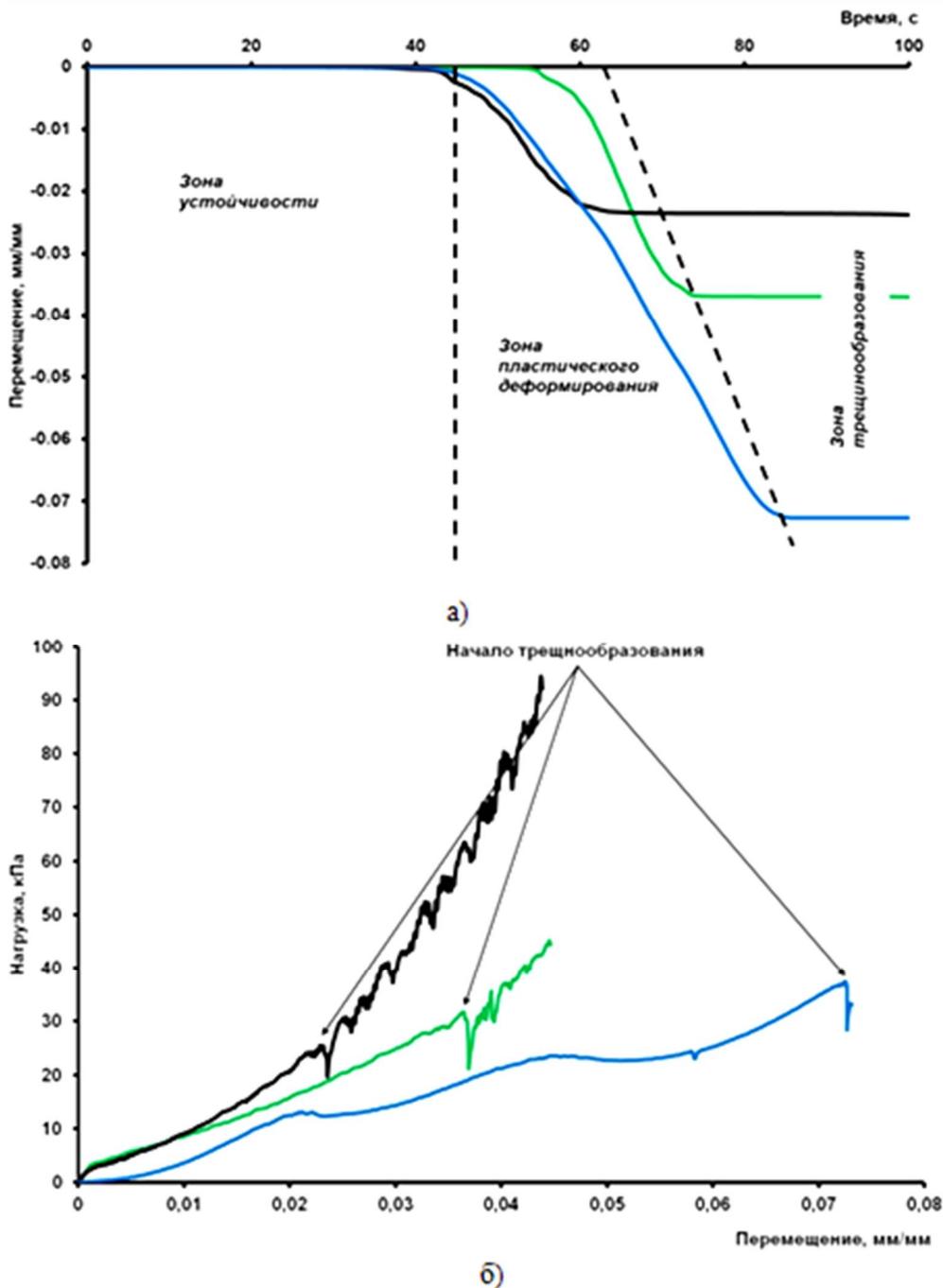


Рис. 3. Экспериментальные кривые для цементных систем с наполнителем известняковая мука: а) «перемещение Δ – время τ », б) «нагрузка σ – перемещение Δ ». Обозначено: — - Ц-В-СП; — - Ц-В-СП-П1,25; — - Ц-В-СП-КНД-П1,25-0,31

При этом на кривых « $\Delta - \tau$ », « $P - \Delta$ » (рис. 3) видно, что период пластического деформирования у системы Ц-В-СП-КНД-П выше, чем у эталонных систем. Увеличение периода пластического деформирования, который предшествует началу трещинообразования, свидетельствует о нарастании пластичности данной систем при введении наноразмерной добавки на основе диоксида кремния.

При прочих равных условиях наиболее высокой формоустойчивостью отличаются эталонные. Анализ полученных кривых деформирования для образца смеси с добавкой КНД, показывает, что данная система обладает невысокой структурой прочностью величина $\sigma_0 = 1,62$ кПа, $\Delta_{pl} = 0,072$ мм/мм.

Таким образом, при всех видах используемых регуляторов вязкости жесткость (величина $K_i(I)$) для смесей на кварцевом песке оказывается в 2 – 2,5 раза выше, чем для эталонной системы, при сопоставимых показателях. Использованный в исследованиях кварцевый песок с распределением частиц по размерам $d = 0,16 – 0,63$ мм незначительно влияет на свойства дисперсионной среды в силу достаточно большого размера частиц.

При введении эффективного модификатора вязкости, например, комплексного наноразмерного модификатора на основе диоксида кремния, для систем на кварцевом песке можно обеспечить значения $K_i(I) \sim 2$ кПа, структурной прочности $\sigma_0 \approx 1,5$ кПа, а пластические деформации $\Delta_{pl} \sim 0,07$ мм/мм (таблица 4).

Таблица 4

Характеристики пластичности, агрегативной устойчивости структуры и формоустойчивости цементных смесей для 3D-печати при сдавливании

Состав системы		Ц – В – СП	Ц – В – СП – П	Ц – В – СП – КНД – П
Показатели пластичности и агрегативной устойчивости структуры	Предел пластичности $K_i(I)$, кПа	2,14	1,41	1,91
	Ширина тр. при $h_i/R \approx 0,77$, мм	0,83	0,42	Нет трещин
	Начало трещинообразования h_i/R	0,77	0,77	-
	Нагрузка F при $h_i/R \approx 0,77$, кПа	6,05	2,40	2,50
	Отношение ширины трещины к нагрузке a/F , мм/кПа	0,14	0,18	-
Показатели формоустойчивости	σ_0 , кПа	2,86	5,03	1,62
	Δ , мм/мм	0,037	0,044	0,072

Заключение. На основании полученных данных рациональными для обеспечения оптимального сочетания пластичности, агрегативной устойчиво-

сти, формоустойчивости цементных смесей для 3D-печати следует считать использование смесей на основе кварцевого песка (дозировка 125% от массы цемента). Для получения оптимальных значений всего комплекса реологических характеристик рациональными являются дозировки $\omega(\text{СП}) = 1,0 - 1,2\%$, $\omega(\text{МКЛ}) = 2\%$, $\omega(\text{КМ}) = 0,2\%$, $\omega(\text{ТКПФ}) = 0,2\%$, $\omega(\text{КНД}) = 0,01\%$ от массы цемента, при регулировании значений В/Ц для каждой конкретной системы.

Список литературы

1. Mechtcherine V. et al. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review // *Cement and Concrete Research*. 2020. Vol. 132. P. 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>.

2. Asprone D., Auricchio F., Menna C., et al. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach // *J. Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 165. P. 218-231.

3. Kazemian A., Xiao Yuan, Cochran Evan, et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture // *J. Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 145. P. 639-647.

4. Bing Lu, Yiwei Weng, Mingyang Li, et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials // *J. Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 207. P. 477-490.

5. Славчева Г.С., Бабенко Д.С., Шведова М.А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D печати // *Строительные материалы*. 2018. № 12. С. 34-40.

6. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation // *Magazine of Civil Engineering*. 2018. Vol. 84(8). P. 97-108.

7. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

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

9. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test // *Applied Rheology*. 2003. Vol. 13(3). P. 3-5.

10. Perrot Arnaud and Sofiane Amziane 3D Printing in Concrete: General Considerations and Technologies // *3D Printing of Concrete*. 2019. n. pag.

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>». Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662

References

1. Mechtcherine V. et al. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics : A review // *Cement and Concrete Research*. 2020. Vol. 132. P. 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>.

2. Asprone D., Auricchio F., Menna C., et al. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach // *J. Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 165. P. 218-231.

3. Kazemian A., Xiao Yuan, Cochran Evan, et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture // *J. Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 145. P. 639-647.

4. Bing Lu, Yiwei Weng, Mingyang Li, et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials // *J. Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 207. P.477-490.

5. Slavcheva G.S., Shvedova M.A., Babenko D.S. Analysis and criteria assessment of rheological behavior of mixes for construction 3-D printing // *Stroitel'nye Materialy*. 2018. No. 12. P. 34-40. (in Russian).

6. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation // Magazine of Civil Engineering. 2018. Vol. 84(8). P. 97-108.
7. Artamonova O.V. Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nyh kompozitov [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voronezh, Voronezhskij GASU, 2016. 100 p. (in Russian).
8. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. No 10. P. 1080-1085.
9. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test // Applied Rheology. 2003. Vol. 13(3). P. 3-5.
10. Perrot Arnaud and SofianeAmziane 3D Printing in Concrete: General Considerations and Technologies // 3D Printing of Concrete. 2019. n. pag.

Славчева Галина Станиславовна – д-р техн. наук, профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета
Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Шведова Мария Александровна – ассистент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Бабенко Дмитрий Сергеевич – инженер Высшей школы строительного материаловедения Воронежского государственного технического университета

УДК 691.32

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ГИПСОВЫХ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ

Н.А. Белькова*, Е.И. Шмитко

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

**Адрес для переписки: Белькова Наталья Анатольевна,*

E-mail: verlnata@mail.ru

В статье рассматриваются возможности модификации составов гипсовых штукатурных сухих строительных смесей. Основными путями оптимизации таких смесей является снижение их трещинообразования на основаниях различного типа и повышение показателей их основных свойств. Для реализации поставленных задач предлагается использовать дисперсное армирование смесей с помощью фиброволокна полиэфирного длиной 3 и 6 мм. Введение фиброволокна длиной 3 мм в количестве 0,2...0,4 % позволяет повысить основные потребительские свойства гипсовых штукатурных смесей.

***Ключевые слова:** гипсовые штукатурные смеси, полиэфирное волокно, прочность при изгибе, трещиностойкость, адгезия*

ENHANCEMENT RESEARCH QUALITY OF GYPSUM PLASTER MIXTURES

N.A. Belkova*, E.I. Shmitko

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letiya Octyabrya, 84*

**Corresponding author: Belkova Natalya Anatolyevna,*

E-mail: verlnata@mail.ru

The article considers the possibilities of modifying the composition of gypsum plaster dry construction laughs. The main ways to optimize such laughs are to reduce their cracks based on different types and increase the indicators of their main characteristics. For the implementation of the tasks it is proposed to use dispersed reinforcement-nes of laughter with the help of fibrovolkn pol-yether division 3 and 6 mm. The introduction of fiberglass 3 mm in the amount of 0.2..., 0.4% allows you to increase the basic usefulness of gypsum plaster laughs.

Keywords: gypsum plaster mixtures, polyester fiber, bending strength, crack-bone, adhesion

Введение. Рассматривая показатели долговечности и работоспособности системы «кладка-штукатурное покрытие», можно сказать, что именно качество самой штукатурной смеси является определяющим [1].

Гипсовые штукатурные смеси являются одним из основных и широко используемых видов смесей. Их выпуск в четыре раза превышает выпуск смесей на основе цемента и извести. Достоинством гипсовых штукатурных смесей является их огнестойкость, быстрое твердение, низкая теплопроводность и легкое нанесение на основания. К недостаткам относятся, прежде всего, низкая водостойкость, небольшая прочность при изгибе и трещиностойкость [2].

В связи с вышесказанным, можно сделать заключение, что вопросы поиска путей повышения качества сухих строительных смесей (ССС) на основе гипса являются достаточно актуальными.

При решении этих задач необходимо учитывать особенности СССР, которые заключаются в том, что перечень их свойств различается в зависимости от агрегатного состояния: сначала это порошкообразное состояние (смесь основных компонентов), потом (после затворения водой) – подвижная растворная смесь, а затем, в результате реакций гидратации, – твердое вещество – камень.

То есть для выявления факторов, обеспечивающих снижение или полную ликвидацию выявленных недостатков гипсовых штукатурных смесей необхо-

димо учитывать все основные стадии жизненного цикла продукта (начиная с его проектирования и заканчивая началом эксплуатации). На рис. 1 представлена диаграмма Исикавы, которая является одним из инструментов качества, который применяется при разработке и непрерывном совершенствовании продукции.

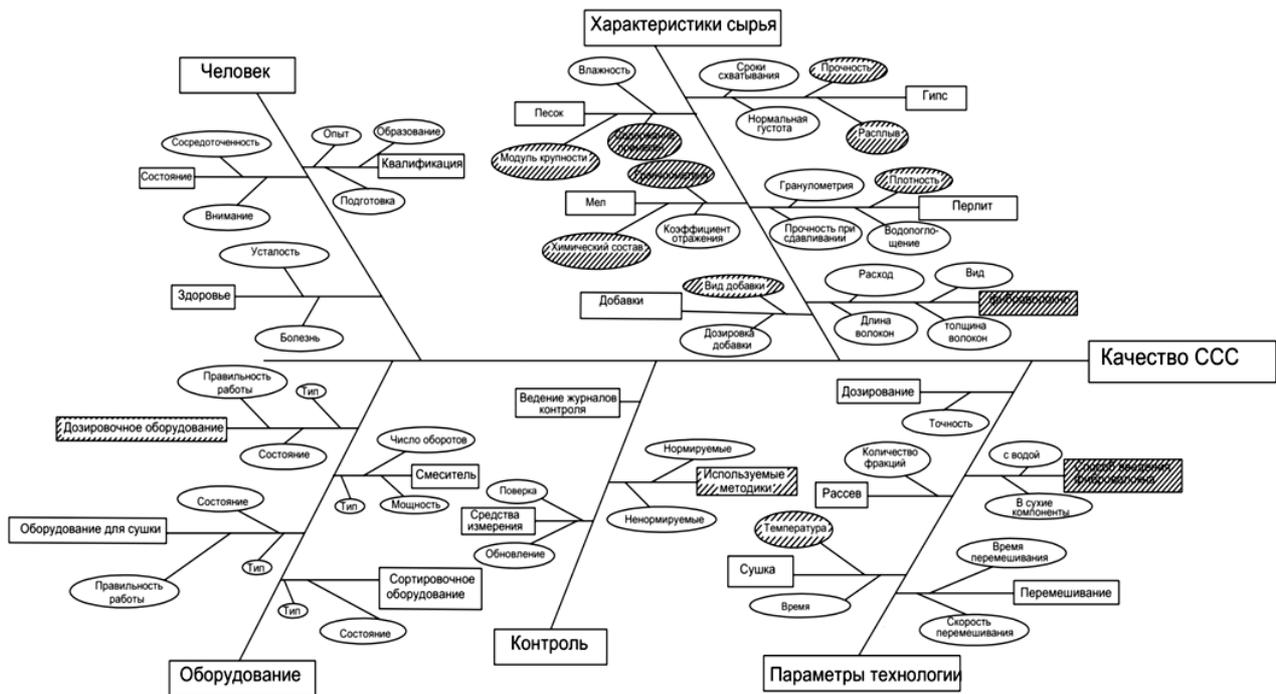


Рис. 1. Диаграмма Исикавы для получения качественных гипсовых штукатурных сухих строительных смесей

Проанализировав диаграмму, можно выделить следующие возможности совершенствования и управления качеством для гипсовой штукатурки:

- характеристики сырьевых материалов – гипса, добавок, фиброволокна;
- параметры технологии – температура сушки песка, способ введения добавок и фиброволокна;
- используемые методики контроля;
- характеристики оборудования.

Одним из путей повышения качества является «производство гипсовых штукатурок с добавлением фиброволокон».

Одним из основных недостатков гипсовых штукатурных смесей является ее достаточно высокая склонность к трещинообразованию. Согласно исследованиям [4], способы снижения растрескивания штукатурок можно разделить на 3 основные группы:

1. Улучшение водоудерживающей способности смесей;
2. Армирование штукатурного состава;
3. Снижение впитывающей способности поверхности основания стены.

Армирование штукатурных составов на одном из масштабных структурных уровней материала недостаточно эффективно решает задачу повышения трещиностойкости, поскольку образование трещин происходит на нескольких уровнях [5]. Этими вопросами занимались целый ряд исследователей [6-12], которые установили, что целенаправленное введение в дисперсную систему разноразмерных полиморфных армирующих элементов, называемое многоуровневым дисперсным армированием, может обеспечить принципиальное изменение условий образования трещин в структуре твердеющей системы.

Исследованиями [12, 13] показано, что введение тонкомолотых дисперсных минеральных добавок (кварцевого песка, стеклобоя и т.п.) упрочняют структуру гипсового камня. Если говорить об армировании сухих строительных смесей с помощью волокон различного типа (базальтовых, полимерных), то исследования [8, 14, 15] показано, что введение их в смесь приводит к уменьшению величины усадочных деформаций и повышению показателя прочности при изгибе.

Целью настоящих экспериментов является исследование влияния длины и расхода полиэфирного фиброволокна на основные свойства гипсовых штукатурных смесей.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследований использовалась одна из сухих строительных штукатурных смесей местного производителя. Характеристики базовой гипсовой штукатурки представлены в табл. 1.

Таблица 2

Характеристики эталонной гипсовой штукатурки

Характеристика	Показатель	
	по ГОСТ Р 58279-2018	фактические
Водоудерживающая способность, %	не менее 95	96
Жизнеспособность, мин.	45	90
Прочность сцепления с основанием (адгезия), МПа	не менее 0,3	0,3
Предел прочности при изгибе, МПа	не менее 1	0,9
Предел прочности на сжатие, МПа	не менее 2	1,9

В качестве армирующей добавки использовалось фиброволокно марки Fibra №1 (изготовитель ООО «ИНКОМСТРОЙ») с характеристиками, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики фиброволокна полиэфирного

Показатели свойств	Значение свойств
Толщина волокон, мкм	6-9
Прочность на разрыв, МПа	3200-3500
Модуль упругости, МПа	58000-63000
Удлинение, %	30-34
Плотность, г/см ³	1,36-1,38
Стойкость к щелочной среде бетона	очень высокая
Температура плавления, °С	300
Длина волокна, мм	6; 12

Параметры факторного пространства представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры факторного пространства

Вид фиброволокна	Расход, %					
	1	2	3	5	6	7
Fibra №1 Master 3 мм	0,2	0,4	0,6	-	-	-
Fibra №1 Master 6 мм	-	-	-	0,2	0,4	0,6

Основные свойства гипсовых штукатурных смесей оценивались по ГОСТ Р 58276-2018. Исследования по показателю стойкости к образованию трещин оптимизированных составов штукатурок по сравнению с базовым составом проводились следующим образом: на не грунтованную поверхность кладки из

силикатного кирпича и размерами 1000×1000 мм наносилась штукатурка толщиной от 3 до 20 мм и выдерживалась в течение 10 часов.

Образцы фотографировались, и визуально оценивалось количество и размеры трещин.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследований оценивалось влияние вида и расхода фиброволокна на показатель водоудерживающей способности свежеприготовленной растворной смеси. Как видно по полученным данным, введение фиброволокна любой длины незначительно увеличивает показатель водоудерживающей способности (с 96 до 97,6 % при максимальном расходе волокна) (рис. 2).

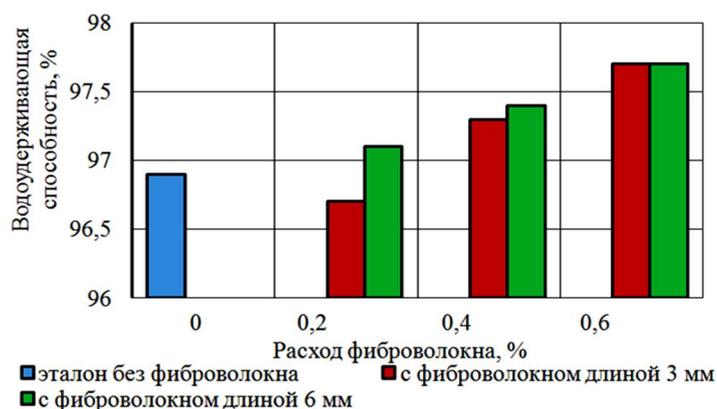


Рис. 2. Зависимость водоудерживающей способности гипсовой штукатурной смеси от длины и расхода фиброволокна

Далее проводились исследования влияния вида и расхода фиброволокна на показатели адгезии, прочности при сжатии и изгибе (рис. 3, 4, 5).

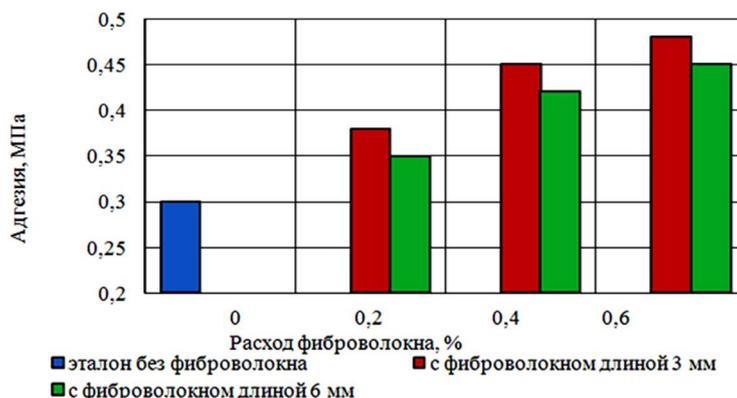


Рис. 3. Зависимость адгезии гипсовой штукатурной смеси от длины и расхода фиброволокна

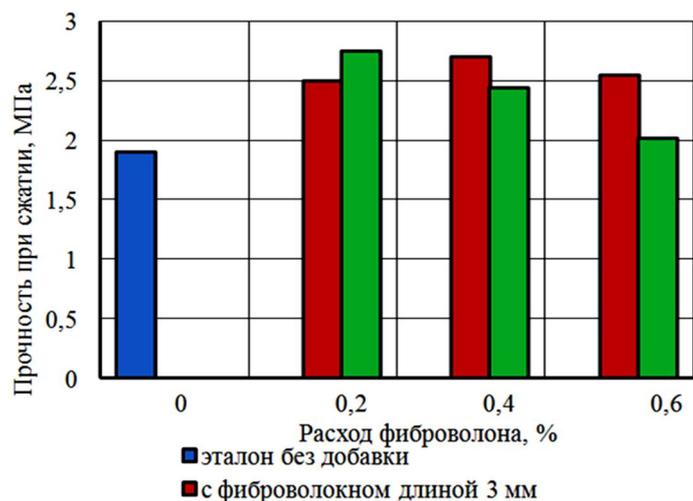


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии гипсовой штукатурной смеси от вида и расхода фиброволокна

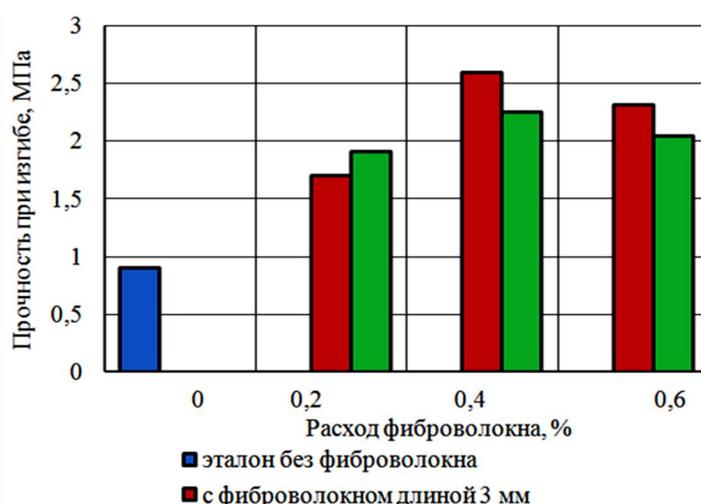


Рис. 5. Зависимость прочности при изгибе гипсовой штукатурной смеси от вида и расхода фиброволокна

Введение фиброволокна любой длины повышает значение показателя адгезии (прочность сцепления с основанием) на 17...50% (с 0,3 для эталона до 0,48 МПа для состава с фиброволокном длиной 3 мм). При этом более эффективно применение фиброволокна длиной 3 мм. Так при расходе 0,2 % от общей массы адгезия состава с фиброй длиной 3 мм составила 0,38 МПа, а для состава с фиброй длиной 6 мм несколько ниже - 0,35 МПа. Эта зависимость прослеживается для всех остальных расходов фиброволокна.

Что касается результатов, полученных для показателей прочности при сжатии, то введение фиброволокна любой длины повышает этот показатель с 1,9 МПа до 2,7 МПа (на 30 %). При этом для гипсовой штукатурки с фиброй

длиной 3 мм это значение получено при расходе 0,2 %, а для состава с волокном длиной 6 мм – при 0,4%. Повышение расхода волокна до 0,6 % (для состава с волокном длиной 3 мм) приводит к небольшому снижению прочности при сжатии.

Для составов с фиброволокном длиной 6 мм наблюдается значительное повышение прочности при расходе 0,2% и постепенное ее снижение (до 2,1 МПа) при расходе 0,6%.

Для показателя прочности при изгибе наблюдается несколько иная картина. Независимо от длины волокна повышение их расхода до 0,4 % от массы приводит к увеличению значений прочности при изгибе с 0,9 МПа до 2,6 МПа (при длине волокна 3 мм) и до 2,2 МПа (при длине 6 мм), то есть в 1,5...3 раза. Это объясняется тем, что фиброволокна создают в структуре гипсовых штукатурок объемную армирующую сетку, воспринимающую внешние растягивающие нагрузки. При этом при длине фибры 3 мм количество отдельных волокон в единице объема больше, в результате создается более плотная и объемная армирующая сетка, что и отражается в больших значениях показателей прочности. Повышение расхода фибры независимо от ее длины приводит к снижению показателя прочности при изгибе до 2,05...2,3 МПа (как и для показателя прочности при сжатии). Это можно объяснить разуплотняющим эффектом большого объема фиброволокна (средняя плотность затвердевшего раствора снижается с 1215 до 1135 кг/м³).

И, наконец, были проведены исследования по оценки стойкости к образованию трещин, результаты представлены на рис. 6.

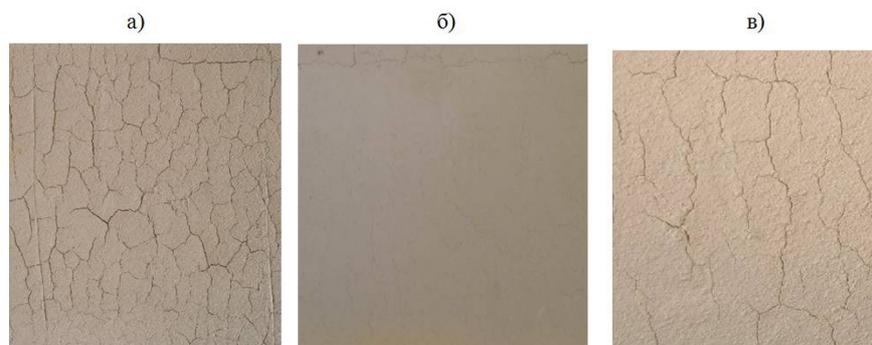


Рис. 6. Вид поверхности гипсовой штукатурки: а) базовый состав; б) с фиброволокном длиной 3 мм; в) с фиброволокном длиной 6 мм

На фотографиях видно, что на поверхности эталонного состава наблюдается большое количество трещин различной длины и толщины. Для состава с фиброволокном длиной 3 мм на поверхности присутствует небольшое количество волосяных трещин. Для гипсовой штукатурки с фиброволокном длиной 6 мм характерно наличие трещин в количестве меньшем, чем у эталонного состава, толщина их так же меньше, чем толщина трещин у эталонного состава. То есть можно сказать, что фиброволокно армирует структуру гипсового раствора и препятствует образованию трещин. Так же необходимо отметить, что методика, принятая в данных исследованиях, отличается от нормативной, но максимально приближена к реальным условиям применения и эксплуатации.

Заключение. Из полученных данных следует, что введение фиброволокна любой длины повышает прочностные показатели гипсовых штукатурных растворов: на 30...50 % для прочности при сжатии и адгезии, в 1,5...3 раза для показателя прочности при изгибе. Для повышения трещиностойкости гипсовой штукатурки на поверхностях силикатного кирпича оптимальным является введение фиброволокна длиной 3 мм в количестве 0,4 % от массы.

Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета.

Список литературы

1. Белова Т.К. Штукатурные растворы с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных сухих строительных смесей // Вестник Евразийской науки. 2019, №3, Том 11. С. 1-8. URL статьи: <https://esj.today/PDF/06SAVN319.pdf>.

2. Солдатов А.А., Яшин С.О., Худоярова К.С. Виды штукатурных смесей, их компоненты и особенности // III международный научно-практический конкурс/ МЦНС «НАУКА И ПРОСВЕЩЕНИЕ». Научные достижения и открытия. 2017. С. 37-39.

3. Акулова И.И., Усачев А.М., Рыкова К.А., Симонов Д.А. Комплексный подход к оценке конкурентоспособности сухих строительных смесей// ФЭС: Финансы. Экономика. Стратегия. 2022. № 2. С. 29-34.

4. Литвиненко С.В., Поташев М.Г., Балмасов Г.Ф. К вопросу о трещиностойкости гипсовых штукатурок на газобетонных основаниях // Сухие строительные смеси. №4. 2017. С. 30-37. [Электронный ресурс] URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_29677790_86412331.pdf.

5. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья// Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. 320 с.

6. Петропавловская В.Б., Завадько М.Ю., Новиченкова Т.Б., Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф. проектирование составов гипсовых сырьевых смесей, модифицированных добавками техногенного происхождения на основе местной сырьевой базы // Химия, физика и механика материалов. 2022. № 1(32). С. 76-90.

7. Селяев В.П., Нурлыбаев Р.Е., Куприяшкина Л.И., Орынбеков Е.С., Кульдеев Е.И., Лияскин О.В. Многокомпонентные системы сухих строительных смесей// Известия вузов. Строительство. 2019. № 4. С. 20-27.

8. Отман Азми С.Л., Коваленко КВ., Шпаковская Д.В. Разработка состава композиционного гипсового вяжущего для сухой штукатурной смеси// Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. №3. С. 125-138.

9. Загороднюк Л.Х., Лесовик В.С., Глагоев Е.С., Володченко А.А., Воронов В.В., Кучерова А.С. Теоретические основы создания сухих строительных смесей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 9. С. 40-52.

10. Бердов Г.И., Машкин Н.А. Перспективные направления совершенствования составов и технологии строительных материалов на основе мине-

ральных вяжущих веществ// Известия вузов. Строительство. 2015. № 4. С. 45-57.

11. Логанина В.И., Великанова И.С. Влияние поверхностной активности наполнителя на структурообразование отделочных покрытий на основе сухих смесей // Известия вузов. Строительство. 2005. № 5. С. 58-60.

12. Славчева Г.С., Акулова И.И. Определение первоочередных направлений повышения качества и конкурентоспособности строительных материалов: методика и алгоритм // Строительные материалы. 2022. № 3. С. 56-60.

13. Завадская Л.В., Бердов Г.И., Агалакова Я.С., Шишмакова Е.А. Влияние дисперсных минеральных добавок на структуру и прочность гипсового камня // Известия вузов. Строительство. 2013. № 10. С. 18-22.

14. Белых С.А., Кудяков А.И., Чикичев А.А. Сухая строительная смесь с повышенной адгезионной прочностью для отделки кирпичных поверхностей во влажных помещениях// Вестник ТГАСУ. 2017. №1 (60). С. 122–133.

15. Lesovik V.S. Designing of mortar compositions on the basis of dry mixes / V.S. Lesovik, L.K. Zagorodnyuk, A.L. Kudinova, D.A. Sumskoi, A.E. Mestnikov // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 5. P. 12383-12390.

References

1. Belova T.K. Stucco mortars with improved operational properties based on modified dry building mixtures//Bulletin of Eurasian Science. 2019, No. 3, Volume 11. S. 1-8. Article URL: <https://esj.today/PDF/06SAVN319.pdf>.

2. Soldatov A.A., Yashin S.O., Khudoyarova K.S. Types of plastering mixtures, their comets and features//III international scientific and practical competition/ICNS «SCIENCE AND ENLIGHTENMENT». Scientific achievements and discoveries. 2017. P. 37-39.

3. Akulova I.I., Usachev AM, Rykova K.A., Simonov D.A. An integrated approach to assessing the competitiveness of dry building mixtures//FES: Finance. Economics. Strategy. 2022. №2. P. 29-34.

4. Litvinenko S.V., Potashev M.G., Balmasov G.F. On the issue of crack resistance of gypsum plasters on aerated concrete bases//Dry building mixtures. №4. 2017. P. 30-37. [Electronic Resource] URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_29677790_86412331.pdf.

5. Chernysheva N.V., Lesovik V.S., Drebezgova M.Yu. Water-resistant gypsum composite materials using technogenic raw materials//Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova, 2015. 320 p.

6. Petropavlovskaya V.B., Zavadko M.Yu., Novichenkova T.B., Petropavlovsky K.S., Buryanov A.F. Designing compositions of gypsum raw mixtures, modifico-bath additives of technogenic origin based on the local raw material base // Chemistry, physics and mechanics of materials. 2022. № 1(32). P. 76-90.

7. Selyaev V.P., Nurlybaev R.E., Kupriyashkina L.I., Orynbekov E.S., Kuldeev E.I., Liyaskin O.V. Multicomponent systems of dry building mixtures//Izvestia of universities. Construction. 2019. № 4. P. 20-27.

8. OtmanAzmi S.L., Kovalenko K.V., Shpakovskaya D.V. Development of composition of composite gypsum binder for dry plaster mixture//Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2019. №3. P. 125-138.

9. Zagorodnyuk LH, Lesovik B.C., Glagoev E.S., Volodchenko A.A., Voronov V.V., Kucherova A.S. Theoretical foundations for the creation of dry building mixtures//Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova. 2016. № 9. P. 40-52.

10. Berdov G.I., Mashkin N.A. Promising areas of improvement of compositions and technologies of building materials based on mineral substances//Izvestia of universities. Construction. 2015. № 4. P. 45-57.

11. Loganina V.I., Velikanova I.S. Influence of the surface activity of the filler on the structure formation of finishing coatings based on dry sme-sei // Izvestia of universities. Construction. 2005. № 5. P. 58-60.
12. Slavcheva G.S., Akulova I.I. Determination of priority areas for improving the quality and competitiveness of building materials: methods and algorithm // Construction materials. 2022. № 3. P. 56-60.
13. Zavadskaya L.V., Berdov G.I., Agalakova Y.S., Shishmakova E.A. Influence of dispersed mineral additives on the structure and strength of gypsum stone / Izvestia of universities. Construction. 2013. № 10. P. 18-22.
14. Belykh S.A., Kudyakov A.I., Chikichev A.A. Dry construction mixture with the above-mentioned adhesion strength for finishing brick surfaces in wet rooms//TGASU Bulletin. 2017. №1 (60). P. 122-133.
15. Lesovik V.S. Designing of mortar compositions on the basis of dry mixes / V.S. Lesovik, L.K. Zagorodnyuk, A.L. Kudinova, D.A. Sumskoi, A.E. Mestnikov // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. T. 10. № 5. P. 12383-12390.

Белькова Наталья Анатольевна – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Шмитько Евгений Иванович – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

СОВРЕМЕННЫЕ ДОРОЖНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ШЛАКОВ И АДГЕЗИОННЫХ ДОБАВОК

А.О. Степанова, О.В. Артамонова*

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

**Адрес для переписки: Степанова Александра Олеговна,*

E-mail: astepanova@vgasu.vrn.ru

В работе рассмотрены современные дорожные покрытия, полученные с применением гранитного и шлакового щебня, модифицированных адгезионными добавками. Установлено, что наилучшие показатели асфальтобетонной смеси с использованием гранитного и шлакового щебня достигаются при применении адгезионной добавки марки Адгезол, при концентрации до 0,8% по массе. Установлено, что использование твердых отходов системы газоочистки электросталеплавильных печей в качестве минерального порошка для асфальтобетона способствует существенно увеличить номенклатуру материалов, применяемых для получения асфальтобетонных смесей. Это обеспечивает использование техногенных отходов в дорожном строительстве и позволяет снижать расходы на строительство и эксплуатацию автомобильных дорог.

Ключевые слова: дорожные покрытия, асфальтобетонные смеси, металлургические шлаки, шлаковый щебень, гранитный щебень, адгезионные добавки

MODERN ROAD SURFACES USING VARIOUS TYPES OF SLAG AND ADHESIVE ADDITIVES

A.O. Stepanova, O.V. Artamonova*

**Corresponding author: Stepanova Aleksandra Olegovna,*

E-mail: astepanova@vgasu.vrn.ru

The paper considers modern road surfaces obtained using granite and slag crushed stone, modified with adhesive additives. It has been established that the best performance of an asphalt concrete mixture using granite and slag gravel is achieved when using an adhesive additive of the Adgezol brand, at a concentration of up to 0,8% by weight. It has been established that the use of solid waste from the gas cleaning system of electric steel-smelting furnaces as a mineral powder for asphalt concrete can significantly increase the range of materials used to produce asphalt concrete mixtures. This ensures the use of industrial waste in road construction, which reduces the cost of construction and operation of roads.

***Keywords:** road surfaces, asphalt mixes, metallurgical slags, crushed slag, crushed granite, adhesive additive*

Введение. В настоящее время современным направлением развития дорожной сети Российской Федерации является разработка капитальных конструкций дорожных одежд, которые позволяли бы увеличить сроки службы и обеспечили бы высокие транспортно-эксплуатационные характеристики автомобильных дорог [1].

Разрушение дорожных покрытий при эксплуатации происходит под воздействием многих факторов. Одним из них является потеря адгезии между крупным заполнителем и связующим веществом. Способность двух материалов слипаться за счет появления и развития межмолекулярных связей в зоне их контакта называется адгезией. Ранее установлено [2], что увеличение адгезионных свойств крупного заполнителя (щебня) и связующего материала необходимо для различных покрытий, где в качестве наполнителя могут использоваться гранит или шлак. Стоит отметить, что степень адгезии определяется химической природой компонентов. При этом доменные шлаки, имеют положитель-

ный заряд и проявляют основные свойства, а гранитные щебни имеют отрицательный заряд и проявляют кислотные свойства.

Известно [3], что в составе битумов преобладают анионоактивные вещества. Слабая адгезия возникает при использовании кислых пород из-за различной полярности компонентов, поэтому для изменения свойств поверхности необходимо применять адгезионные добавки, которые будут изменять полярность компонентов и способствовать формированию более прочных межмолекулярных связей между битумом и крупным заполнителем. При этом повышение адгезии между компонентами будет препятствовать проникновению воды на разных уровнях структуры в течение всего срока службы дорожного покрытия.

Так как битум обладает кислотными свойствами, то со шлаковым щебнем наблюдается более высокая адгезия, чем с гранитным щебнем. Однако практический опыт использования различных шлаков в дорожном строительстве показал, что повышать адгезионные свойства нужно для обоих видов щебня.

Целью данной статьи является обобщение исследований по разработке составов асфальтобетонов, модифицированных различными шлаками и адгезионными добавками.

Асфальтобетон с гранитным и шлаковым щебнем с использованием адгезионных добавок

Адгезионные добавки, на сегодняшний день, обширно применяются при производстве асфальтобетона в качестве модификатора [4]. Они совершенствуют технические свойства нефтяного битума, увеличивая эффективность его сцепления со щебнем различного происхождения фракций. Таким образом, повышается качество асфальтобетонной смеси и асфальтобетона, как конечного композита, так как возрастает морозостойкость и водостойкость асфальтобетона. Стоит отметить, что адгезионные добавки влияют на износостойкость и твердость каменных заполнителей, входящих в состав асфальтобетона. Они облегчают распространение связующего вещества по поверхности заполнителя и

наполнителя. Вместе с тем, количество непокрытых битумом частиц уменьшается, что совершенствует консистенцию смеси и облегчает ее уплотнение.

Для оценки влияния адгезионных добавок на показатель адгезии битума в работе [5] были проведены исследования на определение качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня. Произведена оценка сцепления исходного и модифицированного битума с крупным заполнителем. В исследовании использовали: щебень гранитный и щебень шлаковый (фракции 10-20 мм); битум марки БНД 60; адгезионные добавки: ДАД-1 марка «А», ДАД-К, Азол 1002, Адгезол. Данные добавки представляют собой поверхностно-активные вещества катионного типа, рекомендуемая производителем дозировка составляет от 0,1% до 0,8% от массы битума.

В работе [5] установлено, что более эффективные показатели по сцеплению с битумным вяжущим веществом были достигнуты для шлакового щебня в сочетании с добавками марки ДАД-1 и Адгезол. При использовании адгезионной добавки марки ДАД-К в образце появилось шелушение на поверхности щебня, что свидетельствует о несовместимости этой добавки со шлаковым щебнем. Наилучшие результаты сцепления битума с гранитным щебнем были получены в сочетании с добавками ДАД-К и Адгезола.

Таким образом, при выборе адгезионной добавки для гранитного и шлакового щебня единственным вариантом является добавка марки Адгезол. Ее концентрация должна быть увеличена до 0,8% по массе в обоих случаях.

Щебеночно-мастичный асфальтобетон с использованием активированного минерального порошка

Для устройства верхних слоев покрытий автомобильных дорог на территории Российской Федерации начиная с двухтысячных годов, используют щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА). Опыт устройства дорожных покрытий из ЩМА более активно развивается в Липецкой области в нескольких направлениях. В настоящее время разработаны и оптимизированы пять составов ЩМА на основе шлакового щебня с различным содержанием активированного минерального порошка.

К базовым компонентам ЩМА относятся: щебень различных фракций, битумное вяжущее, минеральный порошок, отсеvy дробления крупного заполнителя, стабилизирующая добавка «Стилобит», адгезионная добавка ДАД-С.

Отличительной чертой ЩМА от обычного асфальтобетона является ограничение на размеры используемого щебня. Это обуславливается наличием в структуре большого объема пустот, заполняемых битумной мастикой. Макроструктуру или каркас составляет фракционированный щебень кубовидной формы размером 5-10, 10-15 или 15-20 миллиметров в количестве 70%-80% по массе. Именно полидисперсность зернового состава дает возможность ЩМА одновременно обеспечивать повышенную шероховатость поверхности, наилучшую плотность и низкую водонепроницаемость.

В качестве наполнителя [7] используют активированный минеральный порошок, так он как имеет улучшенную адгезию с битумом, обладает пониженной пористостью и гидрофобными свойствами, не слеживается при хранении и транспортировании.

Процесс активирования минерального порошка (марки МП-1ГФ) на основе известнякового щебня состоит в том, что измельчение исходного сырья происходит совместно с обработкой его активирующими веществами: поверхностно-активными веществами (ПАВ) и битумом [2]. При этом устанавливаются прочные межмолекулярные катионного типа связи на поверхности частиц размером до 70 микрометров. Добавленные, особым образом, в измельчительную камеру ПАВ адсорбируются на каждой частице минерального порошка, образуя пленку толщиной примерно 15 нанометров. При этом частицы заполнителя приобретают новые свойства.

В качестве стабилизирующей используют добавку марки «Стилобит» [7]. В основе данной добавки лежат комбинации ризотилового и базальтового волокна, пропитанного битумным вяжущим. Данная добавка имеет высокую термостойкость (до 700°С), повышает усталостную прочность асфальтобетона, при этом, не меняет своих свойств при перегреве и при повышенной влажности, увеличивает срок ее эксплуатации и хранения.

При производстве щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси необходимо поддерживать температурный режим ($t < 170^{\circ}\text{C}$) как для битума, так и для минеральной части смеси, так как перегрев приводит к старению битума, последующему увеличению хрупкости и снижению пластичности. При этом у асфальтобетона снижается трещиностойкость, ухудшаются технологические свойства. Сравнительная характеристика физико-химических показателей различных наполнителей асфальтобетонов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика физико-химических показателей различных наполненных асфальтобетонов

Показатели, единицы измерения	Шлако-асфальтобетон	Щебеночно-мастичный асфальтобетон
Средняя плотность, к/см^3	2,37	2,38
Пористость минеральной части, %	21,7	16,6
Остаточная пористость, %	3,1	3,5
Водонасыщение, %	1,7	2,4
Предел прочности при сжатии, при температуре 50°C , МПа	2,6	0,9
Предел прочности при сжатии, при температуре 20°C , МПа	4,4	2,5
Водостойкость, %	0,87	0,87
Сдвигоустойчивость по: - коэффициенту внутреннего трения, МПа	0,88	0,94
- сцеплению при сдвиге при температуре 50°C , МПа	0,66	0,2
Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0°C и скорости деформирования 50 мм/мин	2,8	3,1
Сцепление битума с поверхностью минеральной части	Выдерживает	Выдерживает
Стекание вяжущего, %	0,06	0,08

Таким образом, основным преимуществом использования ЦМА при устройстве верхних слоев дорожных покрытий являются высокие физико-механические показатели и долговечность, при этом основным результатом можно считать увеличение сроков службы дорожного полотна.

Асфальтобетоны с использованием в качестве добавок отходов металлургии

В Российской Федерации имеется большое количество предприятий черной металлургии, на которых в зависимости от технологии производства ме-

талла в значительном количестве возникают твердые отходы шлаков, шлама, пыли системы газоочистки различного состава и свойств [8-10].

Доменные шлаки широко используются в строительстве автомобильных дорог, так как их свойства хорошо исследованы. Тем не менее, достаточная группа металлургических предприятий в последние годы перешла на электро-сталеплавильный передел. При производстве стали в данном случае образуются пыль системы газоочистки и электросталеплавильные шлаки (табл. 2).

Таблица 2

Основные показатели различных твердых отходов

Показатели, единицы измерения	Пыль системы газоочистки электросталеплавильной печи ООО «Кама-Сталь»	Металлургический шлак печь-ковш
Зерновой состав твердых отходов, мас. %:		
фракция < 1,25 мм	100	>90
фракция < 0,315 мм	95	81
фракция < 0,071 мм	80	>60
Пористость, %	28	40
Набухание образцов из смеси порошка с битумом, %	2,9	1,6
Водостойкость образцов из смеси порошка с битумом, %	0,7	0,7
Показатель битумоемкости, г	79	74
Влажность, мас. %	0,05	0,17
Средняя плотность, г/см ³	1,81	1,18

Их свойства резко отличаются от свойств отходов доменного производства.

Стоит отметить, что на предприятиях эти твердые отходы скапливаются в больших количествах, а именно в Белгородской области на Оскольском электрометаллургическом комбинате в отвалах набралось более 5 миллионов отходов, при ежегодном увеличении их количества на 400 тысяч тонн; в Перми на территории ООО «Кама Сталь» улавливается системой газоочистки электросталеплавильной печи до 5 тысяч тонн пыли в год [8].

Однако, анализ научно-технической и патентной информации, подтверждается возможностью использования отходов электрометаллургических ком-

бинатов в качестве минерального компонента для модифицирования дорожных покрытий [8-10].

Так, в работе [8] предлагается следующий компонентный состав для получения асфальтобетона: минеральный порошок – 4% (пыль системы газоочистки); песок – 36%; отсев – 17 %; щебень – 43%.

Заключение. Все выше перечисленное стимулирует постоянный поиск более экономичных и эффективных модифицированных материалов, которые позволят получить наиболее качественные и надежные дорожные покрытия.

При этом актуальные покрытия дорожных одежд должны обеспечивать высокую коррозионную стойкость – при воздействии противогололедных материалов, пониженную трещиностойкость – при пониженных температурах, повышенную сдвигоустойчивость – при высоких летних температурах. Благодаря этому, в настоящее время применяются различные типы модифицирования дорожных покрытий: улучшение адгезионных свойств поверхности битума, путем ее обработки различными поверхностно-активными веществами; усиление минерального каркаса и другое. А также применяются новые методы проектирования многокомпонентных дорожных покрытий.

Список литературы

1. Хасанова В.К., Шильникова Н.В. Проблема утилизации промышленных отходов в России на современном этапе её развития // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 2. С. 76-78.

2. Гончарова М.А., Ткачева И.А. Практический опыт применения щебеночно-мастичного асфальтобетона с использованием активированного минерального порошка // Строительные материалы. 2016. № 10. С. 84-90.

3. Емельянычева Е.А., Абдуллин А.И. Способы улучшения адгезионных свойств дорожных битумов к минеральным материалам // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 3. С. 198-204.

4. Идрисов М.Р., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Создание адгезионной добавки к щебеночно-мастичному асфальтобетону // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 9. С. 226-228.

5. Гончарова М.А., Ткачева И.А. Применение адгезионных добавок в асфальтобетоне с гранитным и шлаковым щебнем // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 39-41.

6. Иноземцев С.С., Королев Е.В. Эксплуатационные свойства наномодифицированных щебеночно-мастичных асфальтобетонов // Вестник МГСУ, 2015. № 3. С. 29-39.

7. Ядыкина В.В., Гридчин А.М., Тоболенко С.С. Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного асфальтобетона из отходов промышленности // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 64-65.

8. Пугин К.Г. Использование отходов металлургии в асфальтобетонах // Строительные материалы. 2011. № 10. С. 26-27.

9. Пугин К.Г. Снижение экологической нагрузки сталеплавильного производства за счет использования мелкодисперсных железосодержащих отходов в металлургии // Научные исследования и инновации, 2010. Т. 4. № 3. С. 64-71.

10. Гриневич Н.А. Металлургические шлаки в дорожном строительстве. Управление инновациями в дорожном хозяйстве // Сборник научных трудов ГИПРОДОРНИИ, 2014. № 5(64). С. 124-129.

References

1. Khasanova V.K., Shilnikova N.V. The problem of industrial waste disposal in Russia at the present stage of its development // Bulletin of the Kazan Technological University, 2012. V. 15. No. 2. P. 76-78.

2. Goncharova M.A., Tkacheva I.A. Practical experience in the use of crushed-stone-mastic asphalt concrete using activated mineral powder. Stroitel'nye materialy, 2016. No. 10. P. 84-90.

3. Emelyanycheva E.A., Abdullin A.I. Ways to improve the adhesive properties of road bitumen to mineral materials // Bulletin of the Kazan Technological University, 2013. No. 3. P. 198-204.
4. Idrisov M.R., Kemalov R.A., Kemalov A.F. Creation of an adhesive additive to crushed-stone-mastic asphalt concrete // Bulletin of the Kazan Technological University, 2011. No. 9. P. 226-228.
5. Goncharova M.A., Tkacheva I.A. Application of adhesive additives in asphalt concrete with crushed granite and slag // Stroitelnye materialy, 2017. No. 11. P. 39-41.
6. Inozemtsev S.S., Korolev E.V. Operational properties of nanomodified crushed-stone mastic asphalt concrete // Bulletin of MGSU, 2015. No. 3. P. 29-39.
7. Yadykina V.V., Gridchin A.M., Tobolenko S.S. Stabilizing additive for crushed-stone-mastic asphalt concrete from industrial waste // Construction materials, 2012. No. 8. P. 64-65.
8. Pugin K.G. Use of metallurgy waste in asphalt concrete. // Construction Materials, 2011. No. 10. P. 26-27.
9. Pugin K.G. Reducing the environmental burden of steelmaking through the use of fine iron-containing waste in metallurgy. Nauchnye issledovaniya i innovatsii, 2010. V. 4. No. 3. P. 64-71.
10. Grinevich N.A. Metallurgical slags in road construction. Management of innovations in the road sector // Collection of scientific works of GI-PRODORNII, 2014. No. 5(64). P. 124-129.

Степанова Александра Олеговна – магистрант гр. мТПАД-211 кафедры проектирования автомобильных дорог и мостов Воронежского государственного технического университета
Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 691.33

**СРАВНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНА НА БАЗЕ КАУЧУКОВОГО
СВЯЗУЮЩЕГО (КАУТОНА) И ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА,
СОДЕРЖАЩЕГО РЕЗИНОВУЮ КРОШКУ**

*Т.О. Офоркаджа, А.В. Левченко, Ф.Ф. Хошимова, И.А. Потехин**

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

**Адрес для переписки: Потехин Игорь Алексеевич,*

E-mail: potekhin_300587@mail.ru

В статье приведено сравнение двух видов бетонов, в составе которых присутствуют органические вещества резиновой природы. Для того, чтобы инженеру по бетонам, а также студенту избежать путаницы, нами проведено сравнение и описание этих материалов. Целью является представление существенных сходств и различий данных материалов для специалистов строительной отрасли, занимающихся выбором материалов для строительных конструкций.

Ключевые слова: бетон, резиновая крошка, каучук, модифицирование, условия эксплуатации, стойкость, каутон

**COMPARISON OF POLYMER CONCRETE BASED ON A RUBBER
BINDER (KAUTON) AND CEMENT CONCRETE WITH RUBBER CRUMB**

*T.O. Oforkadzha, A.V. Levchenko, F.F. Khoshimova, I.A. Potekhin**

Voronezh State Technical University,

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

**Address for correspondence: Potekhin Igor Alekseevich,*

E-mail: potekhin_300587@mail.ru

The article presents a comparison of two types of concrete, which contain organic substances of a rubber nature. In order for the concrete engineer, as well as the student to avoid confusion, we have compared and described these materials. The purpose is to present significant similarities and differences of these materials for specialists in the construction industry engaged in the selection of materials for building structures.

Keywords: *concrete, rubber crumb, rubber, modification, operating conditions, durability, kauton*

Бетон, являясь строительным композитом, представляет собой широкую гамму материалов, зависящих от разновидностей наполнителей, заполнителей и связующих. Наиболее распространенным и известным для широкого круга специалистов в области строительства, и работающих в смежных областях, является бетон на цементном связующем. Также известными являются разновидности заполнителей – гранит, доменный шлак, бой бетона или кирпича. К редким видам бетонов, которые мало знакомы строительным инженерам, сотрудникам коммерческих служб строительных предприятий и студентам строительных специальностей, являются полимербетоны. В научной и учебной литературе имеется их подробное описание, но оно сходное и при поверхностном прочтении не всегда вносит ясность. В данной статье поставлена цель подробно рассмотреть категорию полимербетонов и обычных бетонов, с добавками полимеров с целью определить их различия, для того, чтобы донести их до студентов строительных специальностей и для специалистов строительной отрасли, занимающихся проектированием. В качестве примеров, нами выбраны каутон (бетон на каучуковом связующем) и цементный бетон с добавлением резиновой крошки в свою структуру. В качестве источником литературы использованы монография, а также статьи с результатами испытаний свойств данных материалов. Рассмотрим классификацию бетонов (табл. 1).

Классификация бетонополимеров [1]

Наименование	Описание
Минералполимерные бетоны	Бетоны с минеральными наполнителями, обработанными полимерами
Полимернаполненные бетоны	Бетоны, содержащие кроме минеральных наполнителей и заполнителей полимерные наполнители
Модифицированные бетоны	Бетоны с малыми добавками полимеров
Фибробетоны	Бетоны, армированные стальным, стеклопластиковым или полимерным волокном
Полимерцементные бетоны	Цементные бетоны, в процессе приготовления которых в смесь добавляют кремнийорганические или водорастворимые олигомеры и полимеры, водные эмульсии типа поливинилацетатной, водорастворимые эпоксидные смолы и т.д.
Полимерсиликатные бетоны	Кислотостойкие бетоны на основе жидкого стекла, в состав которых в процессе приготовления вводят полимерные добавки. Введение в состав таких бетонов фурилового спирта или некоторых других олигомеров делает полимерсиликатные бетоны практически непроницаемыми для растворов различных кислот
Серные и полимерсерные бетоны	Высоконаполненные композиции на основе расплавленной серы с различными модифицирующими добавками и минеральных заполнителей и наполнителей без использования минеральных вяжущих и воды
Полимербетоны	Высоконаполненные композиции, полученные на основе синтетических смол или мономеров и химически стойких наполнителей и заполнителей без участия минеральных вяжущих и воды
Бетонополимеры	Цементные бетоны, которые после завершения процессов твердения и структурообразования подвергаются сушке и пропитке различными мономерами или олигомерами с их последующей радиационной или термокаталитической полимеризацией в поровой структуре бетона. Пропитка цементных бетонов мономерами или олигомерами обеспечивает возможность получения бетонополимеров, обладающих высокими плотностью и прочностью

Согласно имеющимся данным о каутоне [7, 8, 9, 10, 11, 12] и бетоне с добавлением резиновой крошки [2, 3, 4, 5, 6, 13] по характеристикам их наполнителей и связующих, данные материалы можно отнести к следующим видам из табл. 1:

- каутон – относится к классу «полимербетон», так как он является высоконаполненной композицией, полученной на основе синтетических смол или мономеров (олигодienes марок СКДН или СКДП, или бытовое название «кау-

чук») и химически стойких наполнителей и заполнителей (песок, зола уноса, гранит) без участия минеральных вяжущих и воды;

- цементный бетон с добавлением резиновой крошки – относится к классу «модифицированные бетоны». Ведь в составе рассматриваемого бетона, количество резиновой крошки от 2 до 18%. При этом, образцы с удельным весом крошки 18% можно отнести к классу «полимернаполненные бетоны». В этом классе, Бетоны, содержат кроме минеральных наполнителей и заполнителей, еще и полимерные наполнители.

Далее, подробно рассмотрим каждый из сравниваемых материалов. В табл. 2, 3 и 4 приведены состав и основные прочностные характеристики цементного бетона с резиновой крошкой, то есть согласно классификации – модифицированного.

Таблица 2

Составы мелкозернистых цементобетонов, с добавлением резиновой крошки [2]

Маркировка серии	Состав в массовых частях		
	Цемент	Песок	Резиновая крошка
А (0%)	1	3,3	0,000
Б (1%)	1	3,5	0,026
В (3%)	1	3,7	0,078
Г (5%)	1	3,2	0,131
Д (7%)	1	2,9	0,182

Примечание: 1) Водоцементное отношение (В/Ц) принято равным 0,5; 2) Подвижность смеси характеризовалась расплывом малого конуса – 12,5-13,5 см; 3) В скобках дано процентное содержание резиновой крошки по объему цемента-бетонной смеси

Физико-химические свойства материалов, составляющих бетон

Цемент	ПЦ400Д0, НГЦТ 24,5%, ОАО «Михайловцемент»
Песок	Мкр=2,6, ОАО «Вяземское карьероуправление»
Гранулы резиновой крошки	РД 0,5, ОАО «Чеховского регенератного завода»

Таблица 3

Изменение относительных величин прочностных характеристик мелкозернистых цементобетонов в результате воздействия попеременного замораживания-оттаивания [2]

Состав	20 циклов		30 циклов		45 циклов		75 циклов	
	Изменение предела прочности, % при							
	изгибе	сжатии	изгибе	сжатии	изгибе	сжатии	изгибе	сжатии
А (0%)	-2,2	-6,4	-3,4	-9,6	-5,1	-14,4	-7,3	-19,6
Б (1%)	-2,7	-2,1	-4,2	-5,2	-6,2	-8,4	-10,3	-11,0
В (3%)	-0,8	-1,9	-2,5	-3,1	-4,4	-4,9	-7,5	-8,6
Г (5%)	-2,0	-1,6	-6,3	-3,2	-9,9	-5,6	-13,4	-9,7
Д (7%)	-6,8	-4,0	-10,2	-7,1	-13,7	-12,7	-19,3	-19,0

Показатели поровой структуры образцов цементобетона с добавлением резиновой крошки [2]

Состав	Водопоглощение по объему, W_0 , %	Плотность, $\text{кг}/\text{см}^3$	Истинная плотность, $\text{кг}/\text{см}^3$	Полный объем пор P_n	Объем открытых пор P_o	Объем условно-замкнутых пор P_z
А (0%)	3,48	1,91	2,51	24,00	6,65	17,4
Б (1%)	2,19	2,22	2,62	15,30	4,86	10,4
В (3%)	3,14	1,96	2,55	23,18	6,15	17,0
Г (5%)	2,68	2,08	2,60	19,82	5,57	14,2
Д (7%)	2,86	1,92	2,52	23,86	5,49	18,4

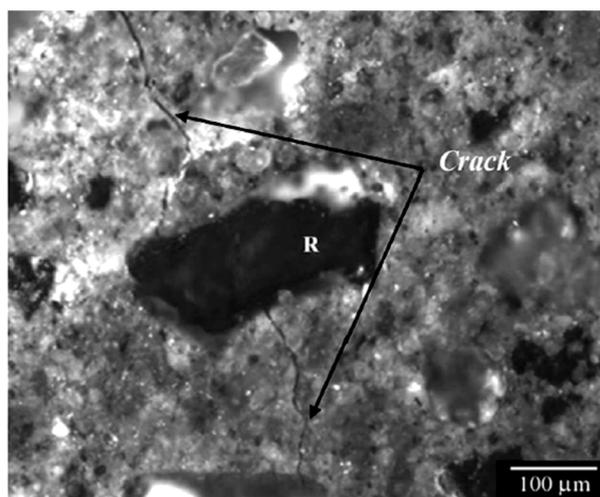


Рис. 1. Характеристики поровой структуры цементобетона с добавлением резиновой крошки (модифицированного бетона) [13]

Образец такого модифицированного бетона представлен на рис. 2.



Рис. 2. Образец цементобетона с добавлением резиновой крошки [3]

На серии иллюстраций, приведенных на рис. 3 и 4 показаны графики изменения прочностных характеристик модифицированного бетона под воздействием температурных и силовых нагрузок.

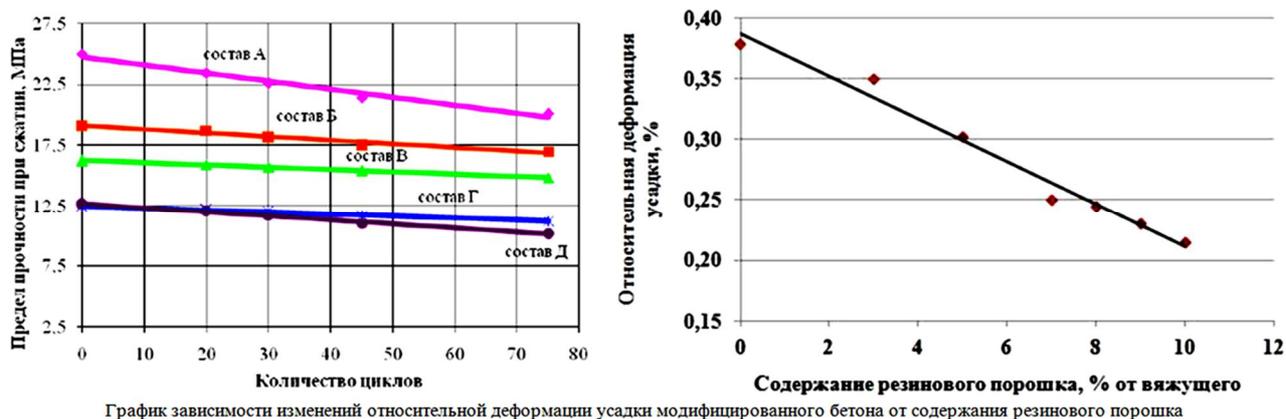


Рис. 3. Графики изменений характеристик цементнобетона с резиновой крошкой [4, 5]

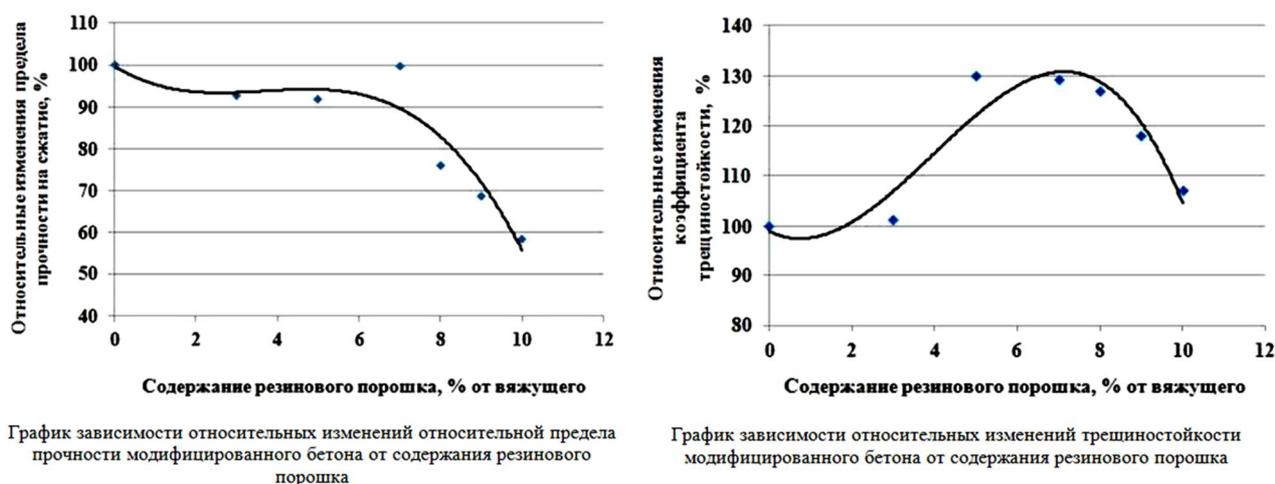


Рис. 4. Графики изменений характеристик цементного бетона с резиновой крошкой при испытаниях механических свойств[6]

Рассмотрим второй исследуемый материал. Он имеет несколько наименований, которые также могут ввести в заблуждение инженера-строителя, не являющегося узким специалистом в области специальных защитных бетонов и материалов. Среди названий данного материала упоминаются – «Каутон» (запатентованное название) [7, 8, 9, 10, 11, 12], каучуковый бетон, резинобетон, полимербетон, силикатизированный бетон, бетон на основе силикатных или серных полимеров. Названия «каучуковый бетон», «резинобетон» близки по смысловой нагрузке с «бетон с резиновой крошкой», и поэтому могут быть приняты специалистами по материально-техническому снабжению строительных площадок, как один и тот же материал, или аналог. Для подтверждения или опровержения этого факта, мы подробно рассмотрим характеристики и этого материала.

Согласно классификации табл. 1, данный материал относится уже к другому классу. Он является «полимербетоном», в отличие от «модифицированного бетона» или «полимернаполненного бетона», каким является наш первый образец (цементный бетон с резиновой крошкой). На рис. 5 приведен внешний вид образца «каутона» (каучукового бетона из класса «полимербетоны»).



Рис. 5. Образец каутона (слева) и бетона с резиновой крошкой (справа) [7, 3]

Внешний вид данного образца (слева) указывает на то, что наличие резиновой фазы в данном материале представляет собой основную массу и является несущей матрицей. Это видно в сравнении с правым рисунком.

Далее, мы рассмотрим основные технические характеристики каучукового бетона – его состав, микроструктуру, механические характеристики (табл. 5, б) а также сравнение характеристик каутона и цементного бетона (табл. 7).

Таблица 5

Физико-химические характеристики компонентов каутона [7]

Марка	Молекулярная масса	Вязкость при 25 ⁰ С, Пас	Функциональность	Микроструктура, %			
				1,2-винил	1,4-транс	1,4-цис	Цикл
Первая группа – малеинизированные олигодиены							
N4-5MA	5500	40	5	-	-	-	-
N4-10MA	8200	75	7,5	-	-	-	-
Вторая группа – олигодиены без функциональных групп							
AL	1000	4	-	40...55	15...25	10...20	15...20
PH	2600	8	-	35...50	30...40	15...25	-
PM4	1500	0,7	-	15...25	40...50	20...30	-
HFN4	5000	4	-	10...20	50...60	25...35	-
Третья группа – сополимеры бутадиена							
СКДП-Н	3200	до 16,0	1,1	15...20	58...62	18...28	-
СКДН-Н	3000	до 12	1,0	10...20	20...30	50...60	-

Таблица 6

Физико-химические характеристики каутона [7]

Характеристики	Температура, °С / номер измерения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	-75	-60	-40	-20	-10	0	20	40	60	80
Прочность на сжатие	123,5	121,4	116,2	111,0	106,5	104,4	103,8	91,7	82,5	64,1
Изменение массы	1,19	1,17	1,12	1,07	1,03	1,01	1,00	0,88	0,80	0,62
Эластичность	30100	29250	25650	24350	23550	22600	22300	21900	19600	11650
Упругость	1,35	1,31	1,15	1,09	1,06	1,01	1,00	0,98	0,88	0,50
Образование трещин в объеме, %	0,0074	0,0076	0,0077	0,0079	0,0081	0,0085	0,0086	0,0093	0,0114	0,0212
Растекаемость	0,86	0,88	0,90	0,92	0,94	0,99	1,00	1,09	1,33	2,47

Таблица 7

Сравнение модулей упругости каутона и бетона [9]

Начальный модуль упругости бетона, ГПа, на основе каучука марки		Начальный модуль упругости бетона, ГПа, для классов					
ПБН	СКДН-Н	B15	B20	B25	B30	B35	B40
20...35	15...18	23	27	30	32,5	34,5	36

Данный полимербетон на основе каучуковых полимеров подвергался широкомасштабным испытаниям под действиям температур, химических реактивов, механическим нагрузкам [12]. Основные результаты испытаний (рис. 7) позволили представить эксплуатационные характеристики каутона под реальной нагрузкой.

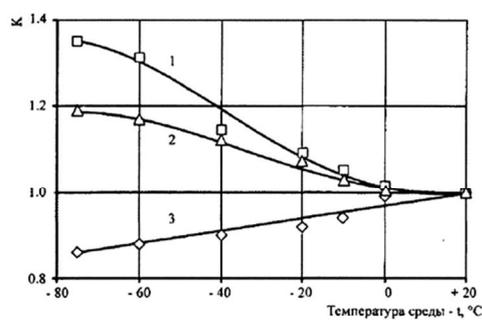
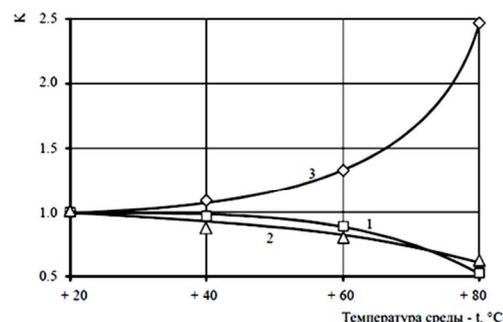
Зависимость коэффициентов изменения: 1 – модуля упругости β , 2 – призмочной прочности $m_{пр}$, 3 – предельных деформаций α при действии пониженных температурЗависимость коэффициентов изменения: 1 – модуля упругости β , 2 – призмочной прочности $m_{пр}$, 3 – предельных деформаций α при действии повышенных температурах.

Рис. 7. Графики эксплуатационных характеристик каутона [10]

В результате выполненного нами сравнения двух сходных по названию бетонных материалов, нами были сделаны следующие выводы (табл. 8). В данной таблице, наблюдения проклассифицированы по тем признакам, которые удалось выявить в ходе рассмотрения технических характеристик и описания материалов.

Таблица 8

Сходства и различия каутона и бетона с добавками резиновой крошки

Различия	Сходства
<p>1. Класс материала. Материалы относятся к разным классам, соответственно их структуры имеют абсолютно разную конструкцию:</p> <p>1.1 в каутоне полимерная фаза занимает почти весь объем материала, и является основным связующим и несущим элементом.</p> <p>1.2 в бетоне с добавками, резиновая фаза имеет незначительную долю (2-18%) и представляет собой лишь вкрапления в связующий элемент.</p> <p>2. Назначение, условия эксплуатации бетона:</p> <p>2.1 каутон предназначен для защиты стальных и бетонных строительных конструкций от химической коррозии, вызываемой производственными жидкостями (щелочами, кислотами на химических и сахарных заводах);</p> <p>2.2 бетон с резиновой крошкой применяется для дорожных ограждений и покрытий, а также в некоторых конструкциях зданий и сооружений, основными требованиями к которым является высокая морозостойкость или снижение шумности;</p> <p>3. Технические характеристики:</p> <p>3.1 каутон – химически стойкий материал. Прочность выше цементного бетона при длительном химическом и температурном воздействии</p> <p>3.2 бетон с добавлением резиновой крошки – морозостойкий материал. Прочность на сжатие, выше чем у каутона. Но при этом не предполагается эксплуатация при воздействии химически агрессивных веществ.</p>	<p>1. В обоих материалах присутствуют органические полимерные добавки сходной природы (силикатная группа олигодиенов);</p> <p>2. Органические полимерные вещества, вне зависимости от их концентрации в матрице, влияют на бетон в целом на повышение их стойкости к изменению температур, повышению гибкости, увеличению химической стойкости, уменьшению модуля прочности;</p> <p>3. Исходя из предыдущего пункта, следует, что бетоны с добавлением резиноподобных полимеров имеют другие служебные свойства, в отличие от обычных цементных бетонов, и их специфические свойства позволяют их более успешно использовать в тех технических условиях эксплуатации, где стандартные цементные бетоны будут подвергаться более быстрому износу (коррозии различной природы) и разрушаться гораздо быстрее.</p>

Данные выводы помогут студентам и специалистам строительной отрасли сделать правильный выбор при проектировании строительных конструкций промышленного назначения, а также для фасадных конструкций входной группы и цоколя здания.

Список литературы

1. Патуроев В.В. Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 1987. 286 с.
2. Мещеряков В.М. Актуальность применения и степень исследованности изгибаемых конструкций из бетона с добавлением резиновой крошки // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук. Сборник докладов Национальной конференции с международным участием. Белгород, 2022. С. 233-241.
3. Чередниченко Р.В., Провора Д.А. Улучшение механических свойств бетона путем замена части минерального заполнителя переработки шин // В сборнике: Образование. Наука. Производство. XIII Международный молодежный форум. Белгород, 2021. С. 1237-1241.
4. Гладких А.С., Кретов В.А. Повышение морозостойкости низкомарочных цементных бетонов, используемых для устройства оснований дорожных одежд // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2009. № 4 (16). С. 166-172.
5. Молочко Н.А. Модификация составов асфальто- и цементобетона резиновой крошкой // В сборнике: Молодежь и научно-технический прогресс. Сборник докладов XV международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 2-х томах. Сост.: Е.Н. Иванцова, В.М. Уваров [и др.]. Губкин, 2022. С. 263-265.
6. Гладких А.С., Кретов В.А. Снижение величины температурных напряжений в асфальтобетонном покрытии жестких дорожных одежд за счет применения в основании низкомарочных цементобетонов, включающих в свой состав гранулы резиновой крошки // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2009. № 4 (16). С. 159-165.

7. Фиговский О., Футорянский А., Штейнбок А. Шпалы для скоростных железных дорог из полимербетона // Инженерный вестник Дона. 2019. № 4 (55). С. 5.

8. Оплетаева К.С., Овеян А.Г., Янбаков Н.А. Обоснование конкурентных преимуществ от внедрения инновационных технологий рециклинга при запуске проекта по строительству завода по производству железобетонных изделий и товарного бетона с включением крошки из резино-технических изделий // В сборнике: Современные проблемы земельно-имущественных отношений, урбанизации территории и формирования комфортной городской среды. Сборник докладов Международной научно-практической конференции. Тюмень, 2022. С. 193-199.

9. Барабаш Д.Е., Борисов Ю.М., Гошев С.А., Королев Е.В. Обеспечение защиты строительных конструкций теплостойкими каутонами // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2011. № 4 (24). С. 208-213.

10. Гужвий Ю.В., Чередниченко Т.Ф. Эксплуатационные показатели слоистых конструкций - каутонов // В сборнике: Актуальные проблемы и перспективы развития строительного Комплекса. Сборник трудов Международной научно-практической конференции, в 2 ч. Волгоград, 2021. С. 164-169.

11. Бойматов О.Ф., Хошимова Ф.Ф., Манохин В.Я. Исследование огнестойкости строительных конструкций из полимерных материалов // Химия, физика и механика материалов. 2022. № 2 (33). С. 98-107.

12. Rongzhou Yang, Ying Xu, Jia Wang. Experimental study on dynamic mechanics and energy evolution of rubber concrete under cyclic impact loading and dynamic splitting tension // Construction and Building Materials 17 July 2020. Volume 262 (Cover date: 30 November 2020) Article 120071.

13. Rida Assaggaf, Mohammed Maslehuddin, Shamsad Ahmad. Properties and sustainability of treated crumb rubber concrete // Journal of Building Engineering, 24 February 2022, №1, P. 101-110.

References

1. Paturoev V.V. Polymer concrete / Research Institute of Concrete and Reinforced Concrete. M.: Stroyizdat, 1987. 286 p.
2. Meshcheryakov V.M. The relevance of the application and the degree of research of bent concrete structures with the addition of rubber crumbs // In the collection: International Scientific and Technical Conference of young scientists of V.G. Shukhov BSTU, dedicated to the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences. Collection of reports of the National Conference with international participation. Belgorod, 2022. P. 233-241.
3. Cherednichenko R.V., Provora D.A. Improving the mechanical properties of concrete by replacing part of the mineral filler of tire recycling // In the collection: Education. The science. Production. XIII International Youth Forum. Belgorod, 2021. P. 1237-1241.
4. Gladkikh A.S., Kretov V.A. Increasing the frost resistance of low-grade cement concretes used for the device of the bases of road clothes // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and architecture. 2009. No. 4 (16). P. 166-172.
5. Molochko N.A. Modification of asphalt and cement concrete compositions with rubber crumb // In the collection: Youth and scientific and technological progress. Collection of reports of the XV International Scientific and practical Conference of students, postgraduates and young scientists. In 2 volumes. Comp.: E.N. Ivantsova, V.M. Uvarov [et al.]. Gubkin, 2022. P. 263-265.
6. Gladkikh A.S., Kretov V.A. Reducing the magnitude of temperature stresses in the asphalt concrete coating of rigid road surfaces due to the use of low-grade cement concrete in the base, including rubber crumb granules in its composition // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and architecture. 2009. No. 4 (16). P. 159-165.
7. Figovsky O., Futoryansky A., Steinbock A. Sleepers for high-speed railways made of polymer concrete // Engineering Bulletin of the Don. 2019. No. 4 (55). P. 5.

8. Opletaeva K.S., Oveyan A.G., Yanbakov N.A. Justification of competitive advantages from the introduction of innovative recycling technologies when launching a project for the construction of a plant for the production of reinforced concrete products and ready-mixed concrete with the inclusion of crumbs from rubber-technical products // In the collection: Modern problems of land and property relations, urbanization of the territory and the formation of a comfortable urban environment. Collection of reports of the, 2022. P. 193-199.

9. Barabash D.E., Borisov Y.M., Goshev S.A., Korolev E.V. Ensuring the protection of building structures with heat-resistant kautons // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and architecture. 2011. No. 4 (24). P. 208-213.

10. Guzhviy Yu.V., Cherednichenko T.F. Performance indicators of layered structures - kautons // In the collection: Actual problems and prospects of development of the construction complex. proceedings of the International Scientific and Practical Conference, in 2 hours. Volgograd, 2021. P. 164-169.

11. Boymatov O.F., Khoshimova F.F., Manokhin V.Ya. Research of fire resistance of building structures made of polymer materials // Chemistry, Physics and mechanics of materials. 2022. No. 2 (33). P. 98-107.

12. Rongzhou Yang, Ying Xu, Jia Wang. Experimental study on dynamic mechanics and energy evolution of rubber concrete under cyclic impact loading and dynamic splitting tension // Construction and Building Materials 17 July 2020 Volume 262 (Cover date: 30 November 2020) Article 120071.

13. Rida Assaggaf, Mohammed Maslehuddin, Shamsad Ahmad. Properties and sustainability of treated crumb rubber concrete // Journal of Building Engineering 24 February 2022, №1, P. 101-110.

Офоркаджа Теофилус Оситадинма – ассистент кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов Воронежского государственного технического университета
Левченко Артем Владимирович – ассистент кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов Воронежского государственного технического университета
Хошимова Феруза Фахридиновна – ассистент кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов Воронежского государственного технического университета
Потехин Игорь Алексеевич – канд. экон. наук, менеджер Инновационного бизнес-инкубатора Воронежского государственного технического университета

УДК 543.683

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СТОКАХ
ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ МИП-СЕНСОРОМ**

*Бу Хоанг Иен^{1,2}, А.А. Меренкова³, К.В. Жужукин⁴,
А.Н. Зяблов^{1*}, Л.И. Бельчинская⁴*

¹*Воронежский государственный университет,
Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская пл., 1*

²*Пищевой Промышленный Университет Хошимина,
Вьетнам, 72009, г. Хошимин, ЛеЧонгТан, 140*

³*ООО «ЭКО ЦЕНТР», Российская Федерация,
394049, г. Воронеж, Рабочий проспект, 101*

⁴*Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г. Ф. Морозова,
Российская Федерация, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8*

**Адрес для переписки: Зяблов Александр Николаевич,
E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

В работе проведено определение содержания формальдегида в стоках деревообрабатывающего предприятия с помощью пьезосенсора, модифицированного молекулярно-импринтированным полимером (МИП). Молекулярно-импринтированный полимер синтезировали непосредственно на поверхности электрода пьезосенсора в две стадии при 80°C и 180°C. Экспериментально установлены метрологические характеристики МИП-сенсора. Диапазон определяемых концентраций составил $1.0 - 10^{-4}$ моль/дм³, предел обнаружения

формальдегида $0.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Концентрацию формальдегида определяли с помощью метода градуировочного графика, который имеет линейную зависимость и высокий коэффициент детерминации ($R^2 = 0.97$). Получены высокие значения импринтинг-фактора. Установлено, что сенсор на основе МИП-Formaldehyde более чувствителен к молекулам формальдегида, чем сенсор с неимпринтированным полимером. Для проверки правильности определения концентрации формальдегида в модельных растворах и стоках использовали метод «введено-найдено». Показано, что МИП-сенсор чувствителен к формальдегиду. Относительное стандартное отклонение результатов не превышает 5.0 %.

Ключевые слова: молекулярно-импринтированный полимер, формальдегид, полиимид, пьезосенсоры

DETERMINATION OF FORMALDEHYDE IN WASTEWATER FROM WOODWORKING ENTERPRISES USING MIP-SENSOR

*Vu Hoang Yen^{1,2}, A.A. Merenkova³, K.V. Zhuzhukin⁴,
A.N. Zyablov^{1*}, L.I. Belchinskaya⁴*

¹Voronezh State University,

Russian Federation, 394018, Voronezh, Universitetskaya square, 1

²Ho Chi Minh City University of Food Industry,

Vietnam, 72009, Le Trong Tan, Ho Chi Minh City, 140

³LLC "ECO CENTER", Russian Federation,

394049, Voronezh, Work Avenue, 101

⁴Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov,

Russian Federation, 394087, Voronezh, st. Timiryazev, 8

**Corresponding author: Aleksandr N. Zyablov, E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

In this study, the formaldehyde content of the wastewater from woodworking enterprises was determined using a piezoelectric sensor, which modified by molecularly imprinted polymer (MIP). The molecularly imprinted polymer was synthesized directly on the electrode surface of the

piezosensor in two stages at 80°C and 180°C. The metrological characteristics of the MIP-sensor were experimentally established. The range of determined concentrations was 1.0 – 10⁻⁴ mol/l and the detection limit of formaldehyde was 0.6·10⁻⁴ mol/l. The formaldehyde concentration was determined using the calibration curve method, which had a linear relationship and a high coefficient of determination ($R^2 = 0.97$). A high value of the imprinting factor was obtained. It was found that the sensor based on MIP-Formaldehyde was more sensitive to formaldehyde molecules than the sensor with a non-imprinted polymer. To check the correctness of determining of the formaldehyde concentration in the model solutions and the effluents was using the “added-found” method. It was shown that the MIP-sensor was sensitive to formaldehyde and the relative standard deviation of the results did not exceed 5.0%.

Keywords: *molecularly imprinted polymer, formaldehyde, polyimide, piezosensors*

Введение. Формальдегид известен как самый простой и летучий альдегид. Формальдегид используется во многих областях: в медицине, в бытовых продуктах, клеях, инсектицидах, антисептиках и дезинфицирующих средствах, и особенно в деревообрабатывающей промышленности.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) формальдегид относится к опасным для здоровья человека. Кратковременное воздействие его может вызвать раздражение глаз и слизистых оболочек, головную боль и затрудненное дыхание, а при длительном воздействии наносит серьезный вред коже, дыхательной системе и др., что может привести к онкологическим заболеваниям [1-3].

В деревообрабатывающих предприятиях для производства клея, склеивании, прессовании используют фенолформальдегидные смолы, основным сырьем является формальдегид [4]. Поэтому определение содержания формальдегида в стоках деревообрабатывающих предприятий является актуальной аналитической и экологической задачей, поскольку его высокое содержание негативно сказывается на качестве деревянных изделий, а также на здоровье человека.

Для определения формальдегида используют, как правило, спектральные и хроматографические методы, имеющие сложное и дорогостоящее оборудование [2, 5, 6]. Однако зачастую требуется проводить анализ во внелабораторных

условиях, поэтому целесообразно применять портативные устройства такие как химические сенсоры. Эти устройства обладают рядом неоспоримых достоинств: они миниатюрны, высокочувствительны, не требовательны к квалификации персонала и др. [7, 8]. Одними из перспективных являются пьезоэлектрические сенсоры (пьезосенсоры), позволяющие проводить определение веществ в жидких и газовых средах. Для создания высокоселективных сенсоров поверхность их электродов модифицируют различными материалами, в частности, молекулярно-импринтированными полимерами [9-12].

Целью работы было определение формальдегида в стоках деревообрабатывающего предприятия пьезосенсорами модифицированными молекулярно-импринтированным полимером.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводили на установке, состоящей из USB-частотомера MP732, генератора и пьезоэлектрического сенсора [13, 14]. В качестве сенсоров использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами толщиной 0.3 мм и диаметром 5 мм (производство ОАО «Пьезокварц», г. Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

Для получения селективных сенсоров поверхность их электродов модифицировали молекулярно-импринтированным полимером с отпечатком формальдегида. Для этого на электрод штампом наносили предполимеризационную смесь, состоящую из сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ОАО МИПП НПО «Пластик» г. Москва) и раствора формальдегида в отношении 1:1. Далее сенсор помещали в сушильный шкаф на 60 минут при температуре 80°C, а затем на 30 минут при температуре 180°C. После чего сенсоры охлаждали и затем экстрагировали формальдегид с поверхности пленки в течение 24 часов дистиллированной водой. При этом образуются поры (отпечатки) комплементарные молекулам формальдегида [15, 16]. Так были получены сенсоры МИП-Formaldehyde и аналогичным образом, но без добавления формальдегида были получены неимпринтированные сенсо-

ры (НИП). Для увеличения срока службы сенсора после измерений его промывали дистиллированной водой и сушили при 50⁰С в течение 60 минут.

Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы формальдегида из реактивов квалификации «ч.д.а.» в диапазоне концентраций 0.0001 – 1.000 моль/дм³ растворением точной навески в дистиллированной воде. Измерения проводили, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным.

Относительный сдвиг частоты колебаний сенсора при контакте с жидкостями Δf вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2,$$

где f_1 – частота колебаний сенсора с холостой пробой, МГц; f_2 – частота колебаний сенсора с анализируемым раствором, МГц.

Для оценки способности распознавать молекулу-темплат (формальдегид) пьезосенсорами на основе МИП-Formaldehyde рассчитывали значение импринтинг-фактора по формуле:

$$IF = \Delta f_{\text{МИП}} / \Delta f_{\text{НИП}},$$

где $\Delta f_{\text{МИП}}$ – разностная частота колебаний сенсора с МИП-Formaldehyde, $\Delta f_{\text{НИП}}$ – разностная частота колебаний сенсора с НИП.

Результаты и их обсуждение. В работе получены МИП-Formaldehyde сенсор и НИП-сенсор. Экспериментально установлены метрологические характеристики полученного МИП-сенсора, представленные в табл. 1. Показано, что предел обнаружения формальдегида в водных растворах составил $0.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Определение формальдегида проводили методом градуировочного графика описываемый уравнением прямой вида $\Delta F = -0,432 \cdot C + 0.851$, $R^2 = 0.97$.

Одной из важных характеристик молекулярно-импринтированных полимеров является способность распознавать целевые молекулы-темлаты. Для этого были рассчитаны значение импринтинг-фактора (IF). Экспериментально получено значение $IF = 28.3$. Это свидетельствует о том, что сенсор на основе МИП-Formaldehyde обладает вышей избирательностью к формальдегиду по сравнению с неимпринтированным полимером.

Таблица 1

Метрологические характеристики определения формальдегида сенсорами, модифицированными молекулярно-импринтированным полимером

Сенсор	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, моль/дм ³	C_{min} , моль/ дм ³	S_r , %
МИП-Formaldehyde	Формальдегид	$1.0 - 10^{-4}$	$0.6 \cdot 10^{-4}$	1.3

Для проверки правильности определения формальдегида МИП-сенсором использовали метод «введено – найдено» (табл. 2). Показано, что МИП-сенсор чувствителен только к формальдегиду. В качестве референтного метода при проверке правильности определения формальдегида использовали титриметрию. Относительное стандартное отклонение результатов определения формальдегида пьезорезонансным сенсором и титриметрически не превышала 5 %.

Таблица 2

Определение формальдегида в модельных растворах и надсмольной части стоков методом «введено-найденно»

Аналит	C , моль/дм ³		S_r , %
	Введено	Найдено	
Формальдегид	0.100	0.091 ± 0.05	5.1
	0.010	0.01 ± 0.15	2.0
	0.001	0.001 ± 0.01	1.5
Контрольный раствор	$0.333 \pm 0.005^*$	0.339 ± 0.01	1.8
Надсмольная часть технологических стоков	$0.007 \pm 0.002^*$	0.007 ± 0.01	1.9

Примечание: * - концентрация определена титриметрическим методом

Апробацию МИП-сенсора с отпечатком формальдегида проводили на технологических стоках деревообрабатывающего предприятия ООО «Графская кухня». Установлено, что полученный сенсор с молекулярными отпечатками проявляет селективность по отношению к формальдегиду. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 2.0 %.

Заключение. В ходе работы был получен пьезоэлектрический сенсор, модифицированный молекулярно-импринтированными полимерами с отпечатком формальдегида. Установлено, что сенсор с МИП-Formaldehyde имеет высокое значение импринтинг-фактор и селективен к формальдегиду, который использовал в качестве темплата при синтезе полимерного покрытия. Полученный сенсор апробирован при исследовании содержания формальдегида в модельных растворах и стоках деревообрабатывающего предприятия. Установлено, что диапазон определяемых концентраций $1.0 - 10^{-4}$ моль/дм³, предел обнаружения формальдегида $0.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Правильность измеренных концентраций доказана с помощью метода «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение полученных результатов не превышает 5%.

Таким образом, разработанный МИП-сенсор может быть использован при мониторинге содержания формальдегида в производственных стоках.

Список литературы

1. Черенков В.Г. Клиническая онкология. 3-е изд. М.: Медицинская книга, 2010. 434 с.
2. Кочетков П.П., Малышева А.Г., Глебов В.В. Определение формальдегида в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием твердофазной экстракции // Гигиена и санитария. 2017. V. 96(3). С. 281-284.
3. Тараненко Н.А.. Проблемы мониторинга формальдегида в окружающей среде и биосредах детского населения (обзор) // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2012. № 6 (88). С. 156-159.

4. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999. №1. С. 43-46.
5. ГОСТ Р 55227-2012 Вода. Методы определения содержания формальдегида. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
6. Sumin Kim, Hyun-Joong Kim. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins // Bioresource Technology. 2005. V. 96. P. 1457-1464.
7. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиторал УРСС, 2002. 304 с.
8. Зими́на Т.М., Лучинин В.В. От сенсоров к микроаналитическим системам. М.: Техносфера, 2005. 302 с.
9. ВуХоанг Иен, КаоНьят Линь, Зяблов А.Н. Анализ свойств пленок молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. №. 3. С. 360- 368.
10. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И.А. Кривоносова [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 152-157.
11. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / А.Н. Зяблов [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 438-441.
12. Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменев В.Ф. Детектирование аминокислот в препарате "ВСАА" пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 406 - 409.
13. Пат. RU 102264 U1. Пьезосенсор на основе полимеров с молекулярным отпечатком аминокислот / А.Н. Зяблов [и др.]. № 2010142819/28; заявл. 19.10.2010; опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5. 9 с.

14. Пат. 137946 РФ, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / А.Н. Зяблов [и др.]. № 2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. 6 с.

15. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А.Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93-95.

16. Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 4. С. 691-695.

References

1. Cherenkov V.G. *Klinicheskaya onkologiya [Clinical Oncology]*. 3rd ed. Moscow: Meditsinskaya kniga, 2010. 434 p. (in Russian).

2. Kochetkov P.P., Malysheva A.G., Glebov V.V. [Determination of formaldehyde in water by high performance liquid chromatography with the use of solid phase extraction]. *Gigiena i Sanitaria [Hygiene and Sanitation]*, 2017, vol. 96(3), P. 281-284. (In Russian). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-3-281-284>.

3. Taranenko N.A. [Problems associated with monitoring of formaldehyde in environment and biomaterials of children (review)]. *Byulleten' VSNTS SO RAMN [Bulletin ESSC SB RAMS]*, 2012, no. 6 (88), P. 156-159.

4. Malysheva A.G. [Volatile organic compounds in the air of residential and public buildings]. *Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]*, 1999, no. 1, P. 43-46 (in Russian).

5. GOST R 55227-2012 *Voda. Metody opredeleniia sodержaniia formaldegida [State Standart R 55227-2012. Water. Methods for determination of formaldehyde]*. Moscow: Standartinform Publ., 2013. 20 p. (in Russian).

6. Sumin Kim, Hyun-Joong Kim. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins // *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, P. 1457–1464.

7. Zolotov I.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie testmetody analiza* [Chemical analysis test methods]. Moscow: Editorial URSS Publ., 2002. 304 p. (in Russian).

8. Zimina T.M., Luchinin V.V. *Ot sensorov k mikroanaliticheskim sistemam* [From sensors to microanalytical systems]. Moscow: Tekhnosfera Publ., 2005. 302 p. (in Russian).

9. Vu Hoang Yen, Cao Nhat Linh, Zyablov A.N. [Analysis of the properties of films of molecularly imprinted polymers based on polyimide]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2021, vol. 21, no.3, P. 360-368 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3469

10. Krivonosova I.A., Duvanova O.V., Zyablov A.N., Sokolova S.A., Diakonova O.V. [Determination of fatty acids in liquids piezoelectric sensors based on polymers with molecular imprints]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov communications], 2015, vol. 42, no. 6. P. 152-157 (in Russian).

11. Zyablov A.N., Govorukhin S.I., Duvanova O.V., Selemenev V.F., An' T'en Nguen [Flow-injection determination of valine with piezoelectric sensors, modified by molecularly imprinted polymers] *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 18, no. 4, P. 438-441 (in Russian). DOI: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.4.010>.

12. Zyablov A.N., Monicheva T.S., Selemenev V.F. [Detection of aminoacids in preparation «BCAA» piezoquartz sensors, modified molecularly imprinting polymers] *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol. 16, no. 4, P. 406-409 (in Russian).

13. Zyablov A.N., Nikitskaya L.M., Zhibrova Yu.A., Kalach A.V., Selemenev V.F. *Piezosensor na osnove polimerov s molekulyarnym otpechatkom aminokislot*

[Piezosensor based on polymers with molecular imprint of amino acids]. Patent RF, no. 102264 U1, 2010 (in Russian).

14. Zyablov A.N., Duvanova O.V., Volodina L.B., Selemenev V.F., Diakonova O.V. Piezoelektricheskiy sensor na osnove molekulyarno-imprintirovannogo polimera dlya opredeleniya oleinoy kisloty [Piezoelectric sensor based on molecular imprinted polymer for determination of oleic acid]. Patent RF. no. 137946, 2014 (in Russian).

15. Zyablov A.N., Kalach A.V., Zhibrova Yu.A., Selemenev V.F., D'yakonova O.V. Determination of glycine in aqueous solutions using a molecularly imprinted polymer-modified piezosensor // Journal of Analytical Chemistry, 2010, vol. 65, no. 1, P. 91-93. DOI: 10.1134/S106193481001017X

16. Duvanova O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V. [Flowinjection determination of oleic and palmitic acids by modified piezoelectric sensors]. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorptions and chromatographic processes], 2014, vol. 14, no. 4, P. 691-695 (in Russian).

Ву Хоанг Иен – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; преподаватель кафедры Менеджмента качества и безопасности пищевых продуктов Пищевого Промышленного Университета Хошимина.

Меренкова Анна Андреевна – инженер-химик, ООО «ЭКО ЦЕНТР» г. Воронежа

Жужукин Константин Викторович – аспирант лесопромышленного факультета Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова

Зяблов Александр Николаевич – д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Бельчинская Лариса Ивановна – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры химии Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова

УДК 628.54

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИЩЕНИЯ ОТХОДОВ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Т.В. Степанова, В.С. Шевченко, Т.А. Новикова**

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

**Адрес для переписки: Степанова Татьяна Викторовна,*

E-mail: stv19839@gmail.com

С развитием научно-технического прогресса, урбанизацией городов и другими факторами загрязнённая окружающая среда на сегодняшний день является актуальной проблемой. В данной научной статье речь пойдет об одном из видов загрязнений и методах решения данного вопроса. Подробно описаны основные методы для очищения и осветления отходов сахарного производства. Также представлены способы получения результата, указаны сведения об используемых материалах и оборудовании. Нам удалось найти замкнутую систему для повторного использования, для технических нужд. Представлен механизм оптимизации результатов исследований комплексной системы очистки отходов свеклосахарного производства с применением системы озонирования. На основании проделанной очистки и применении контрольных замеров с помощью определения коэффициентов пропускания оптической плотности был предоставлен результат очистки, удовлетворяющий всем требованиям, включая стандарты качества очистки сточных вод.

Ключевые слова: отходы сахарной промышленности, очищение, осветление, показание спектрофотометра.

LABORATORY RESEARCH TO IMPROVE THE TECHNOLOGY FOR CLEANING THE WASTE OF THE SUGAR INDUSTRY AND GARBAGE

*T.V. Stepanova, V.S. Shevchenko, T.A. Novikova**

**Corresponding author: Tatyana V. Stepanova, E-mail: stv19839@gmail.com*

With the development of scientific and technological progress, urban urbanization and other factors, the polluted environment is an urgent problem today. In this scientific article we will talk about one of the types of pollution and methods of solving this issue. The main methods for purification and clarification of sugar production waste are described in detail. The methods of obtaining the result are also presented, information about the materials and equipment used is indicated. We managed to find a closed system for reuse, for technical needs. A mechanism for optimizing the results of studies of a complex system for cleaning sugar beet production waste using an ozonation system is presented. Based on the cleaning done and the use of control measurements by determining the optical density transmittance coefficients, a cleaning result was provided that meets all requirements, including wastewater treatment quality standards.

Keywords: *sugar industry waste, purification, clarification, spectrophotometer readings*

Введение. В настоящее время усовершенствование технологий очищения отходов сахарной промышленности является приоритетным направлением, при этом одной из проблем считается, что при производстве сахара используется большое количество воды. На завод поступает сырье, загрязненное землёй и мусором. Эти загрязнения являются основным источником бактерий. Поэтому промывка является очень важной технологической операцией для подготовки сырьевого материала. Также, вода необходима для охлаждения пара в барометрических или поверхностных конденсаторах и других.

В сахарной промышленности при проведении очищения и обработки используются в основном поверхностные воды (реки, водохранилища, пруды). В данный момент на территории Российской Федерации, сброс отработанных сточных вод на поля фильтрации постановлением правительства России запрещен.

Решением данной проблемы является внедрение технологического процесса оборотного водоснабжения, для этого необходимо отслеживать качество

использованных в технологических процессах вод и искать методы, позволяющие их повторное использование II категории – транспортно-мочная вода, до тех показателей, которые позволяли бы использовать её вторично в процессе производства. Данный тип воды содержит в своем составе минеральные и органические вещества в больших количествах. По данным некоторых авторов [4] при среднем выходе сахара 10-12% к массе переработанной свеклы образуемая около 83% свежего свекольного жома 5,4% массы, 12% фильтрационного осадка, 15% транспортно-мочного осадка, 1,4% отсева известкового камня, до 35% сточных вод, около 10% свекловичного «боя» и хвостиков.

Задачей данной работы является определение более рационального использования воды в технологии очищения отходов сахарной промышленности.

Подготовка к проведению опыта. Среднегодовые нормы потребления и отведения воды для свеклосахарного производства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Норма воды м³/т свеклы

Потребление	Норма воды м ³ /т свеклы
Оборотная, последовательно используемая вода	20
Свежая вода	2,49
В том числе:	
1. Техническая	1,64
2. Питьевая для нужд:	
• Производственных	0,05
• Хозяйственных	0,05
Отведение	Норма воды м ³ /т свеклы
Общее количество сточных вод, в том числе подлежащих очистке от загрязнений:	1,7
1. Производственных	1,62
2. Бытовых	0,08
3. Не требующих очистки	0

При использовании воды сахарными заводами, существуют допустимые показатели воды, при их заборе из водоемного источника. Данные по этим показателям приведены в табл. 2.

Таблица 2

Допускаемые показатели воды

Показатель	Максимальное значение
Температура °С	25
Цвет	Без цвета
Запах	Без запаха
Прозрачность, см	15
Взвешенные вещества, мг/л	120
Реагирующие среды рН	6,5-8,5
ХПК м ² /л	200
БПК ₅ м ² /л	150
Сухой остаток, м ² /л	1000
Жесткость, м ² -экв/л:	
1. Общая	15
2. Карбонатная	8

Как уже отмечалось сточные воды сахарного завода содержат большое количество разных примесей и различные показатели этих вод приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика сточных вод сахарных заводов

Показатель	Значение показателей
Температура °С	12-28
Цвет	Серо-коричневый
Запах	Затхлый, гнилостный
Прозрачность, см	0
Содержание взвешенных веществ, м ² /л	666-49948
рН среды	7,5-8,9
Растворенный кислород, м ² /л	0
БПК _{кон} м ² /л	3248-7636
ХПК м ² /л	4547-10110
Сухой остаток, м ² /л	3760-10133
Содержание, м ² /л	
1. Азот органических соединений	18-136
2. Аммиак и соли аммония	3,5-22,4
3. Нитриты, нитраты	Следы
4. Сероводород	1,9-13,5
5. Сульфаты	9,8-131
6. Фосфаты	1,2-16,0
7. Хлориды	17-198
8. Сапонин	5-12
Общая жесткость м ² -экв/л	8,3-32,8

В транспортно-мочных водах содержится большой объем осадков и взвешенных веществ. Перед сбросом этих вод в отстойники производится ча-

стичное удаление механических примесей различными способами. По данным [1] в отстойники попадают различные примеси с/о от общей массы:

Мелкий бой свеклы, хвостики и мезга	4,8-7,0;
Эпидермис свеклы	0,9-1,3;
Мелкий песок, илстые частицы	64,3-86,2.

Нормативные характеристики транспортно-мочных вод приведен в табл. 4.

Таблица 4

Нормативные характеристики

Номенклатура показателей, единицы измерения	Значение показателя		
Содержание в воде, г/л:			
1. Взвешенные вещества	1971-22820	1200-8500	150-300
2. Сухого остатка	462-3648	450-3500	300-2500
3. Остаток после прокаливания, г	185-1128	150-1000	150-1250
4. Общего азота, %	9,4-27	10-30	10-30
5. Аммиака и солей аммония	2,1-12	2-12	2-12
6. Сульфатов	74-101	10-100	1-100
7. Фосфатов	2,8-12,1	2-9	2-9
8. Хлоридов	18,5-126	20-140	15-135
рН	6,0-7,3	10-12	10-12
ХПК, м ² О ₂ /л	611-5394	600-5200	600-5200
БПК ₅ , м ² О ₂ /л	470-4150	400-4000	400-4000

Транспортно-мочная вода заводов по производству сахара, содержатся как биологические, так и химические загрязнения. Также загрязнения состоят, в основном, из минеральных солей, сахара, микроорганизмов. В транспортно-мочных водах хорошо размножаются различные микроорганизмы. Часто по данным литературы, в 1 г свекловичной стружки содержится $5,7 \times 10^{10}$ различных микроорганизмов.

Во многих работах по очистке транспортно-мочных вод сахарных заводов большое внимание уделяется осветлению воды [6], а вопрос о микробиологических загрязнениях не рассматривается.

Нами были произведены эксперименты по доведению транспортно-мочных вод сахарного завода как от взвешенных веществ, так и от различных

микробиологических загрязнений с использованием разработанного нами [7] способа уничтожения различной микрофлоры в сточных водах.

Используя спектрофотометр, определили в лабораторных условиях оптическую плотность 9-ти образцов сточных вод сахарной промышленности (2-я сатурация).

Для измерения коэффициента пропускания оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения используют спектрофотометр В-1100.

Область применения спектрофотометра – химические, биологические, оптические, эко-аналитические лаборатории предприятий и научно-исследовательских институтов.

Спектрофотометр В-1100 идеальный прибор для широкого спектра исследовательских и прикладных задач. Он успешно используется в научных, промышленных и образовательных лабораториях. Диапазон волг 190-1100нм, ширина оптической щели 2нм, покрытая кварцем оптика. Вывод результатов измерений осуществляется на многострочный графический дисплей. Прибор обеспечивает высокую стабильность и обеспечивает высокоточные результаты измерений. Изготовитель устанавливает на спектрофотометр В-1100 3-х-позиционные кюветодержатели (предусмотрено использование кювет из комплекта спектрофотометра КФК-3 с рабочей длиной кюветы 100 мм). Название приборов наносится на Шильду на русском языке.

В целях ускорения процессов обеззараживанию и осветления использовали озонатор Алтай-100, на 1 литр воды 30 мин.

Экспериментальная часть. В ходе работы проделаны следующие эксперименты в целях освещения и очищения исходного материала. Мы взяли пробы отходов сахарного свекольника (г. Москва).

Перед измерениями проверили калибровку спектрофотометра.

В опыте происходит процесс понижения рН, методом добавления $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который представлен в табл. 5. На рис 1 показаны органолептические свойства образцов воды.

Результаты исследований органолептических свойств образцов воды

Номер образца	Образец	pH	Наблюдение после озонирования	Запах
1	Дистиллированная вода	9,8	-	-
2	Исх. + 5%CaO	10,5	прозрачная жидкость с бежевой пеной на поверхности и серо-зеленым осадком на дне.	отсутствует
3	Исх. + O + 15Ca(OH) ₂	6,5	мутная жидкость с серо-зеленым осадком на дне; по всему объему жидкости образовались пузырьки.	отсутствует
4	Исх. + O ₃ + 2CaO	9,8	прозрачная жидкость с желтоватым оттенком; имеет серо-зеленый осадок на дне; по всему объему жидкости образовались пузырьки.	отсутствует
5	Исх. + O ₃ + 1% NaOCl + 15% Ca(OH) ₂	7	прозрачную жидкость; имеет темно-серый осадок на дне.	не резкий хлора
6	Исх. + O ₃ + 1% NaOCl + 5Ca(OH) ₂	7,4	-	-
7	Исх. + O ₃ + 5%(NH ₄) ₂ SO ₄ + 15%Ca(OH) ₂ + O ₃	6,3	-	-
8	Исх. + O ₃ + 2CaO	5,3	-	-
9	Исх. + O ₃ + 2CaO Исх. + 7,5CaO + O ₃ + 5(NH ₄)SO ₄	9,8	-	-

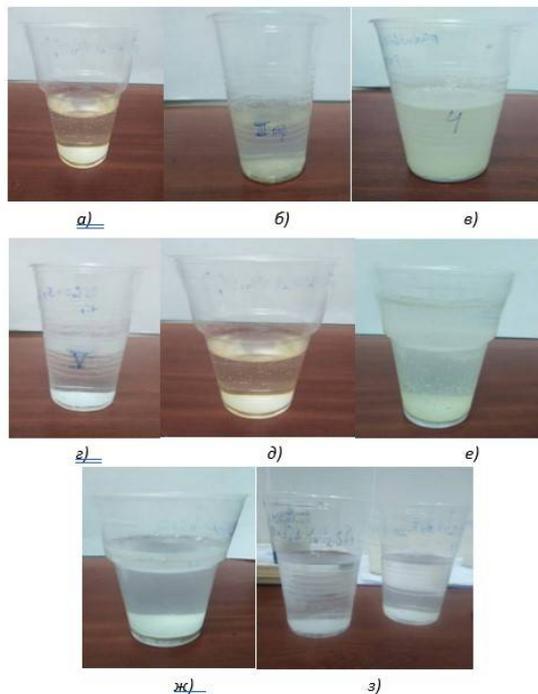


Рис. 1. Опытные образцы: а) дистиллированная вода; б) исходное вещество с добавлением 5%-го оксида кальция; в) исходное вещество с добавлением озона и гидроксида кальция; г) исходное вещество с добавлением озона и оксида кальция; д) исходное вещество с добавлением озона и 1%-го гипохлорита натрия и гидроксида кальция; е) исходное вещество с добавлением озона и 5%-го сульфата аммония и 15%-го гидроксида кальция; ж) исходное вещество с добавлением озона и оксид кальция

Первый образец - дистиллированная вода, которая имеет максимальную прозрачность при разных показателях спектрофотометра, что видно из табл. 6.

Таблица 6

Результаты измерений интенсивности света

№ пробы	Дата и время	рН	Длина волны, нм		
			350	800	550
Образец 1	22.09.2022	9,8	0,2231	0,0078	0,1324
Образец 2	22.09.2022	10,5	0,2348	0,0075	0,1369
Образец 3	22.09.2022	6,5	0,3973	0,0975	0,2975
Образец 4	22.09.2022	9,8	0,3650	0,3323	0,3184
Образец 5	22.09.2022	7,0	0,4012	0,3916	0,3202
Образец 6	22.09.2022	7,4	0,4059	0,3988	0,6701
Образец 7	22.09.2022	6,3	0,3997	0,3927	0,7844
Образец 8	22.09.2022	9,5	0,3934	0,2510	0,6505
Образец 9	22.09.2022	5,3	0,4132	0,5549	1,0496

Погрешность измерения длин волн на спектрофотометре В-1100 составляет ± 2 нм в области 200-800 нм.

Из результатов измерений мы построили график по измерению коэффициента пропускания оптической плотности рис. 2.

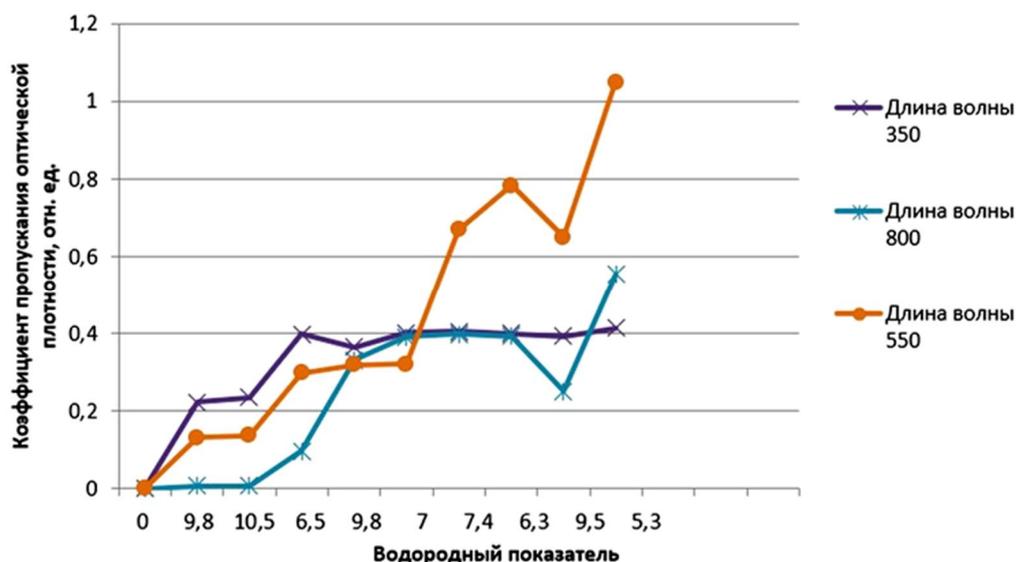


Рис. 2. График по измерению коэффициента пропускания оптической плотности

Результаты и их обсуждение. Схема очистки транспортно-моечными водами не так эффективна, как другие способы очистки и наносит огромный вред окружающей среде, что приводит к различным санкциям.

В июле 2016 г. ФЗ № 254-ФЗ от 03.07.2016 (ред. от 28.12.2016) «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» внесены изменения в ФЗ № 7-ФЗ от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды».

Кроме того, в соответствии с внесенными изменениями, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 3 ноября 2016 г. N 1134 «О вопросах осуществления холодного водоснабжения и водоотведения», предприятия обязаны согласовать и утвердить план по соблюдению требований всех норм и правил.

В практике очистки сточных вод применяются различные коагулянты и реагенты, применяемые для подщелачивания и умягчения воды. Наиболее распространенный минеральный коагулянт – это известь. Она снижает содержание растворенных органических веществ и повышает рН. Повышение данного показателя снижает пенообразование.

Содержащиеся в транспортно-моечной воде в большом количестве сульфаты, восстанавливаются в сульфиды и образуют густой осадок после вертикального отстойника, затем направляются в стоки вод III категории.

Опыты с лакмусом, различными метиловыми и кислотно-основными индикаторами позволяют провести оценку рН, но погрешность высока. Гораздо удобнее смотреть на цифровые значения. Они показывают более точные показания. Применяют рН метры для контроля питьевой воды, продуктов питания, а также медицинских препаратов и многого другого.

Для измерения коэффициента пропускания оптической плотности и концентрации жидких проб использовали спектрофотометр В-1100.

Физико-химические причины включают в себя все явления, связанные с изменением состояния поглощающих частиц. Чаще всего это ассоциация, диссоциация или полимеризация в растворах. Исходя из закона Ламберта-Бугера-Бееера который гласит, что при данной длине волны оптическая плотность обратно пропорциональна концентрации поглощающих частиц и толщине поглощающего слоя.

$$A = \sum A_i = l \sum \epsilon_i C_i,$$

где ϵ_i и C_i - соответственно коэффициент погашения и концентрация i -го компонента смеси.

Коэффициент погашения зависит от природы поглощающей среды, длины волны падающего света и температуры. Величины A и T зависят от концентрации C и толщины поглощающего слоя. В данном эксперименте по графику видно, как переходя от одной длины волны к двум другим приходится работать с кюветами различной толщины, что показывает нам разнообразие оптических плоскостей.

По графику измерения коэффициента пропускания оптической плотности причин отклонений от закона о светоплощениии – много. Из-за изменения концентрации вещества в растворе меняется сила взаимодействия частиц. Спектр поглощающего вещества меняется, потому что в растворе имеются непоглощающие вещества. А погрешность спектральных измерений носит относительный характер и растёт с ростом коэффициента поглощающих частиц.

Ниже приведены реакции, при которых закон справедлив:

- 1) Калибровка;
- 2) pH=9,8, образец дистиллированная вода;
- 3) pH= 10,5, Исходная (сахарной промышленности) + 5% Ca(OH)₂ промыш+1%NaOCl+O₃, (прозрачная, осадок);
- 4) Исходная (сахарной промышленности) + O₃ + 15 % Ca(OH)₂, pH =6,5;
- 5) (Основа сахарной промышленности) + O₃ + 2% Ca(OH)₂, pH =9,8, (мутность осталась);
- 6) Основа + O₃ + 1% NaOCl + 15% Ca(OH)₂, pH =7;
- 7) Основа +O₃ + 1% NaOCl + 5 % Ca(OH)₂, pH =7,4;
- 8) Основа + O₃ + 5% (NH₄)₂ SO₄ + 15% Ca(OH)₂;
- 9) Основа + O₃ + 2%Ca(OH)₂, pH = 9,8.

Заключение. Развитие сахарной промышленности возможно только при комплексном подходе к решению данной проблемы развития свеклосахарного производства на территории Российской Федерации. Для того, чтобы обеспечить развитие производства, нужно повысить качество посевного материала,

увеличить конкурентоспособность на внутреннем рынке и создать условия для меньшего загрязнения поверхностных вод. Все это в совокупности поможет нам для расширения усовершенствования технологии очищения сахарной промышленности.

Для этой работы мы собрали нормы потребления и отведения воды для свеклосахарного производства, допускаемые показатели воды, характеристики сточных вод сахарных заводов, нормативные характеристики транспортно-моечных вод. После проведения определённых исследований с помощью добавления $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добились понижения pH до нужного значения 9,8 (см. табл. 5). Таким образом мы пришли к решению проблемы путем внедрения технологического процесса оборотного водоснабжения.

Обобщенный закон Ламбера-Бугера-Беера справедлив только для прозрачных, разбавленных растворов и при монохроматическом излучении.

Список литературы

1. Спичак В.В., Пузанова Л.Н., Рыжкова Е.П., Базлов В.Н., Ананьсова П.А., Поливанова Т.В. Водное хозяйство сахарных заводов. Курск: ГНУ РНИИСП Россельхозакадемии, 2005. 167 с.
2. Сорокин А.И. Обратное водоснабжение сахарных заводов: приложение к журналу «Сахарная свекла: производство и переработка». М.: Агропромиздат, 1989. 176 с.
3. Бугаенко И.Ф. Анализ производственных и сточных вод сахарного производства, М.: Телер, 2000. 63 с.
4. Савостина О.А., Крицкая Е.Б. Отходы сахарного производства // Успехи современного естествоведения. 2008. №7. 68 с.
5. Поливанова Т.В., Морозова В.А., Уваркина А.В. Очистка транспортно-моечных вод свеклосахарного производства. Сборник научных работ. Курск: РНИИСП. 1999. С. 112-117.

6. Будьки Т.А., Франтова В.В. Очистка транспортно-моечных вод сахарного завода. Вестник РУДН. Серия инженерные исследования. 2011. №2. С. 47-50.
7. Яценко В.М., Бабкин В.Ф., Евсеев Е.П., Захаров П.Д. Патент на изобретение №2680509. Способ утилизации отработанного активного ила очистных сооружений. 21.02.2019 г.
8. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства, 1999. 200 с.
9. СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления». М.: Собрание законодательства Российской Федерации, 2003. 40 с.

References

1. Spichak V.V., Puzanova L.N., Ryzhkova E.P., Bazlov V.N., Anansova P.A., Polivanova T.V. Water management of sugar factories. Kursk: GNU RNIISP of the Russian Agricultural Academy, 2005. 167 p.
2. Sorokin A.I. Circulating water supply of sugar factories: appendix to the journal «Sugar beet: production and processing». Moscow: Agropromizdat, 1989. 176 p.
3. Bugaenko I.F. Analysis of industrial and waste water of sugar production, M.: Teler, 2000. 63 p.
4. Savostina O.A., Kritskaya E.B. Waste of sugar production // Successes of modern natural science. 2008. No. 7. 68 p.
5. Polivanova T.V., Morozova V.A., Uvarkina A.V. Purification of transport and washing waters of sugar beet production. Collection of scientific papers. Kursk: RNIISP. 1999. P. 112-117.
6. Budyki T.A., Frantova V.V. Cleaning of transport and washing waters of the sugar factory. Bulletin of the RUDN. Engineering research series. 2011.No.2. P 47-50.

7. Yatsenko V.M., Babkin V.F., Evseev E.P., Zakharov P.D. Patent for invention No. 2680509. The method of disposal of spent activated sludge of treatment facilities. 02/21/2019.

8. Saprnov A.R. Technology of sugar production., 1999, 200p. SanPiN 2.1.7.1322-03 «Hygienic requirements for the placement and neutralization of production and consumption waste». M.: Sobranie zakonodatel'nogo Rossiiskoi Federatsii, 2003. 40 p.

9. SanPiN 2.1.7.1322-03 «Hygienic requirements for the placement and disposal of production and consumption waste». M.: Collection of Legislation of the Russian Federation, 2003. 40 p.

Степанова Татьяна Викторовна – ассистент кафедры гидравлики водоснабжения и водоотведения Воронежского государственного технического университета

Шевченко Валерия Сергеевна – студент 3 курса строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Новикова Татьяна Александровна – студент 3 курса строительного факультета Воронежского государственного технического университета

ОЗОНИРОВАНИЕ И КАВИТАЦИЯ КАК МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Т.В. Степанова, К.Е. Кузнецова, С.Л. Фенева*

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

**Адрес для переписки: Степанова Татьяна Викторовна,*

E-mail: stv19839@gmail.com

В работе представлены экспериментальные данные лабораторного исследования очистки сточных вод с применением методов озонирования и кавитации на примере загрязненной воды одной из свалок г. Москва. При этом задействованы следующие приборы: генератор озона фирмы «Алтай» с последующим обеззараживаем 10% раствором сульфата аммония и 5% раствором гипохлорида натрия, а также кавитационное устройство. Для определения водородного показателя рН была использована лакмусовая бумага, а для показателя цветности - хром-кобальтовая шкала. Получены количественные данные о влиянии рассматриваемых методов на основные показатели качества воды (температура, мутность, прозрачность, запах, цвет, рН). Установлено, что наиболее эффективным методом очистки сточных вод является метод кавитации, так как он обладает рядом значительных преимуществ.

Ключевые слова: метод, кавитация, озонирование, сточные воды, очистка

OZONIZING AND CAVITATION AS WASTE WATER TREATMENT METHODS

T.V. Stepanova, K.E. Kuznetsova, S.L. Feneva*

**Corresponding author: Tatyana V. Stepanova, e-mail: stv19839@gmail.com*

The paper presents experimental data from a laboratory study of wastewater treatment using ozonation and cavitation methods on the example of polluted water from one of the Moscow landfills. In this case, the following devices are involved: an ozone generator from the Altai company, followed by disinfection with a 10% ammonium sulfate solution and a 5% sodium hypochlorite solution, as well as a cavitation device. To determine the pH value, litmus paper was used, and for the color index, a chromium-cobalt scale was used. Quantitative data were obtained on the influence of the considered methods on the main indicators of water quality (temperature, turbidity, transparency, odor, color, pH). It has been established that the most effective method of wastewater treatment is the cavitation method, since it has a number of significant advantages.

Keywords: *method, cavitation, ozonation, wastewater, purification*

Введение. Одной из важнейших проблем современности является загрязнение окружающей среды. Необходимо непрерывно искать наиболее актуальные решения этой проблемы, которые будут наиболее рациональными. С развитием технического прогресса, урбанизацией городов и другими факторами загрязнение окружающей среды стало глобальной проблемой [1].

Так, вода – один из важнейших ресурсов в мире. Если иссякнут водные запасы – человек попросту не сможет существовать. К примеру, без воды нельзя представить многие виды производств, как и сельское хозяйство: животные попросту вымрут от обезвоживания, а растения не смогут расти и давать плоды.

К счастью, наша страна довольно-таки богата как подземными водными запасами, так и надземными [2]. Ярким доказательством может послужить озеро Байкал, которое расположено в Восточной Сибири и является самым глубоким на земном шаре. Байкал – это огромный резервуар пресной воды, составляющий около 20% всех мировых озерных запасов.

Чтобы избежать подобной катастрофы, необходимо приложить все усилия для сохранения водных ресурсов, изучая причины загрязнения воды, их воздействие и методы очистки [3].

В ходе данного лабораторного исследования будут детально рассмотрены два метода очистки сточных вод: озонирование и кавитация; а также применяемое для этого оборудование.

Целью работы является определение и анализирование показателей водного объекта до и после использования вышеперечисленных методов.

Экспериментальная часть. Исходным образцом нашего исследования является проба сточной воды с одной из свалок г. Москва объемом 500 мл (рис. 1).

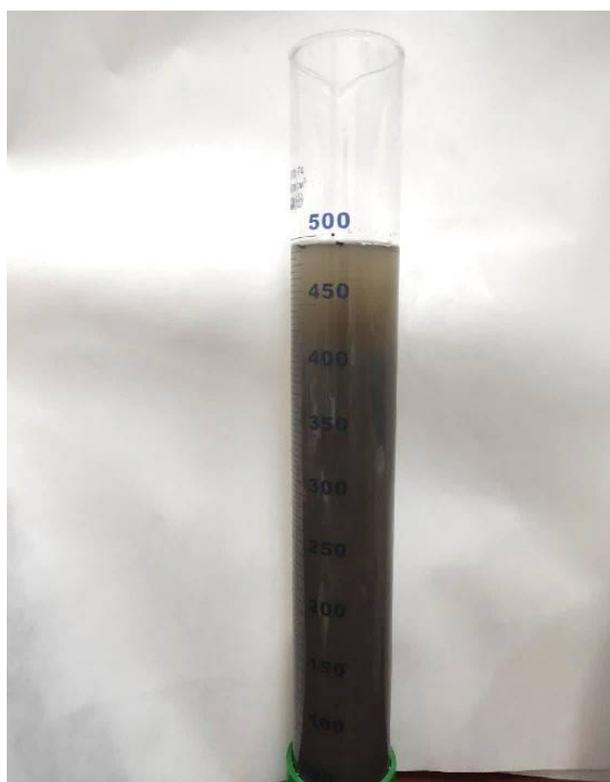


Рис. 1. Исходный образец сточной воды

Она обладала следующими органолептическими свойствами:

1. Резкий, характерный запах нефтепродуктов;
2. Заметная муть;

3. Тяжелый, черный осадок на дне и легкий на поверхности, а также масляные пятна;

4. $\text{pH} = 8,0$ – слабощелочная среда;

5. Температура = 20°C ;

6. Цветность = 65° .

1. Озонирование данного образца производили генератором озона фирмы «Алтай» (рис. 2) в течение 5 минут[4]. Дополнительно обеззаразили 10% раствором сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 5% раствором гипохлорида натрия (NaOCl) .



Рис. 2. Генератор озона «Алтай»

Процесс озонирования помог практически полностью избавиться от характерного запаха. Также жидкость стала более прозрачной, осадок с поверхности осел на дно, пропали масляные пятна.

Следующий этап – введение химических реагентов. Результаты показаны в табл. 1.

10% раствор сульфата аммония и 5% раствор гипохлорита натрия вводились в образец порционно по 10 и 5 мл соответственно, чтобы наглядно следить

за химической реакцией и использовать наиболее малое количество реагентов в целях экономичности.

Таблица 1

Введение химических реагентов

Название введенных реагентов	Объем введенных реагентов, мл	От объема исходной жидкости, %
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70	11,6
NaOCl	35	5,8
Итого	105	17,4

Данный этап помог нам достигнуть практически полного осветления воды, все частицы выпали в осадок, образовав консистенцию жидкой сметаны, неприятный запах исчез (рис. 3).

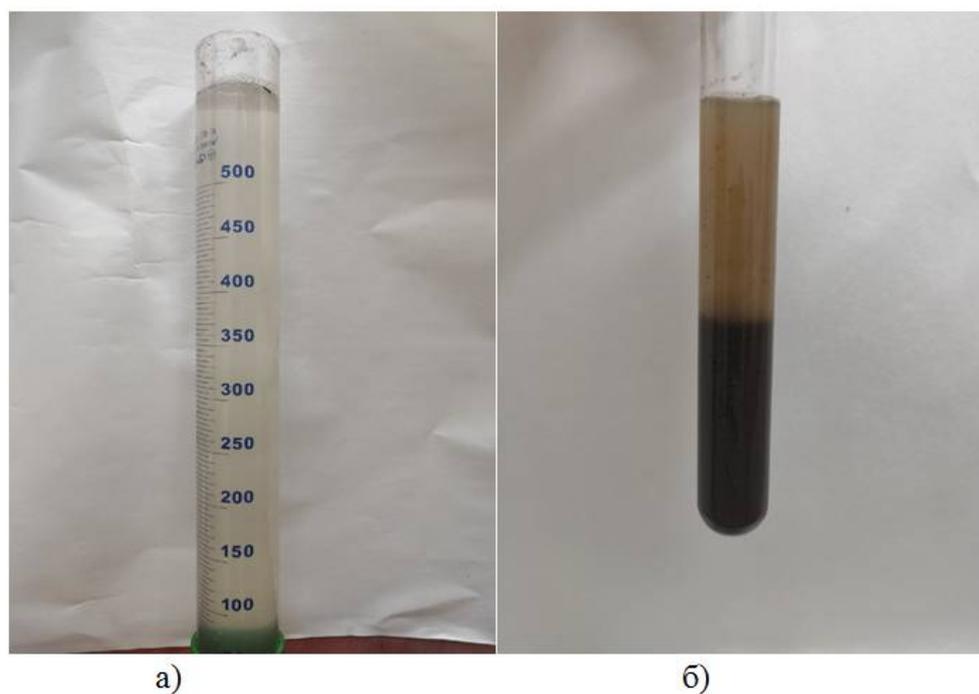


Рис. 3. а) очищенная вода; б) осадок

После добавления каждой порции химических реагентов определяли водородный показатель pH с помощью лакмусовой бумажки (рис. 4) и цветность воды с помощью хром-кобальтовой шкалы (рис. 5).



Рис. 4. Лакмусовая бумажка

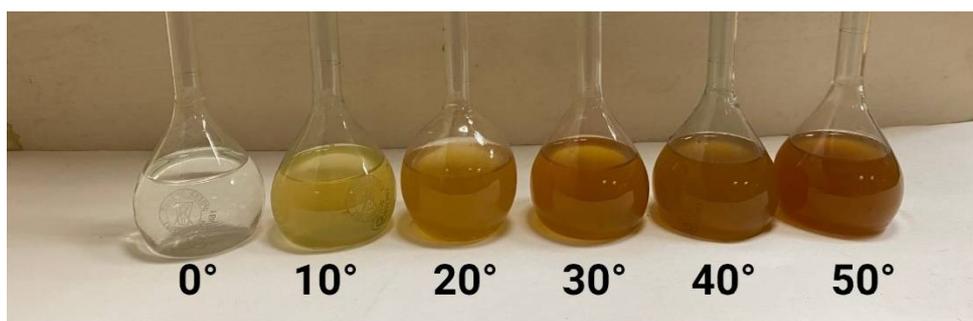


Рис. 5. Хром-кобальтовая шкала цветности

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения показателя pH и цветности воды от количества введенного реагента

Объем введенного реагента, мл	pH	Цветность, °
0	8,0	65
15	7,8	55
30	7,7	50
45	7,6	45
60	7,5	40
75	7,4	38
90	7,3	34
105	7,2	32

По данным табл. 2 получили графики изменения рН и цветности от количества введенных реагентов (рис. 6,7).

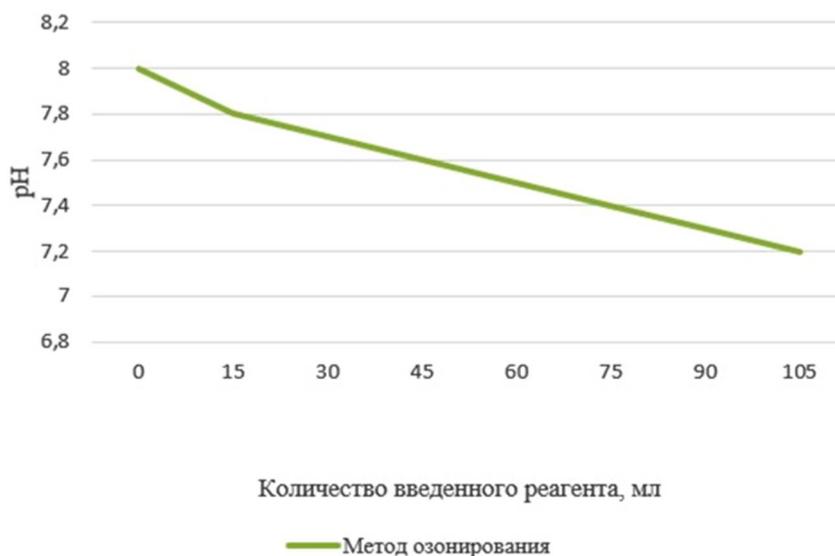


Рис. 6. Влияние реагентов на уровень рН

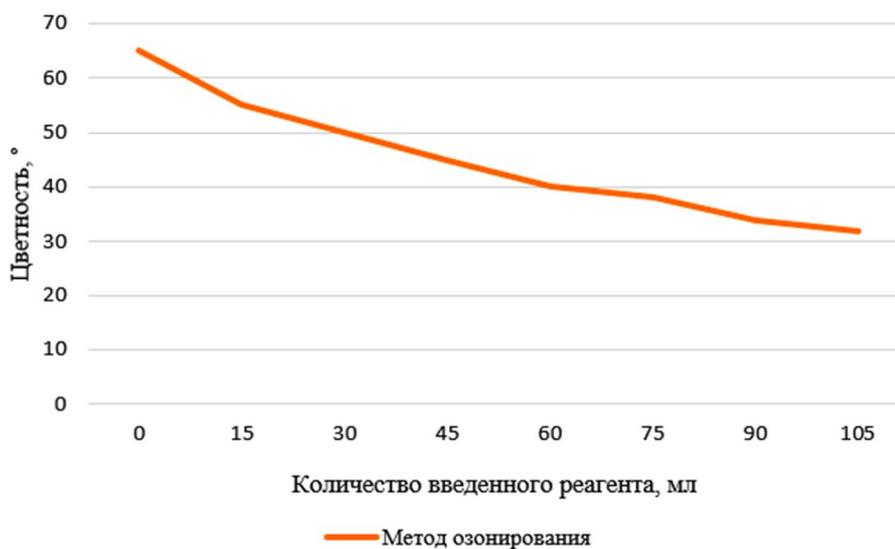


Рис. 7. Влияние реагентов на показатель цветности

2. Очистку образца методом кавитации производили в лабораторном устройстве – кавитационной установке (рис. 8) в течение 5-15 минут. Наблюдали за изменением физико-химических, а также микробиологических показателей до и после начала очистки.

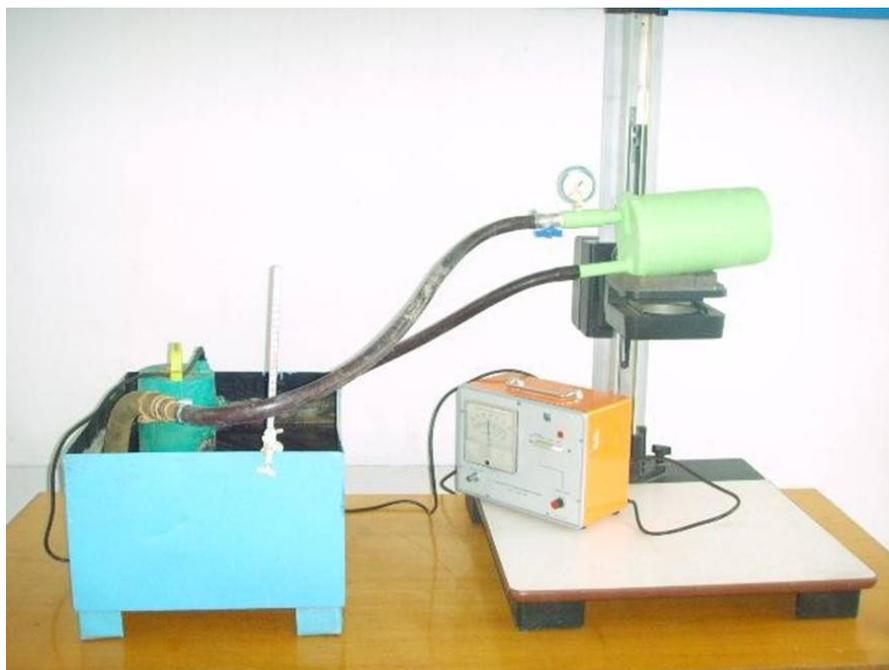


Рис. 8. Кавитационное устройство

Наблюдали воздействие кавитации по следующим микробиологическим показателям: общему микробному числу, бактериям группы кишечной палочки (БГКП), патогенным энтеробактериям (сальмонеллы) [5,6].

Результаты действия данных характеристик на состояние пробы сточной воды отображены в табл. 3.

Таблица 3

Количество микробиологических показателей

Номер испытания	Количество микробиологических показатели в 1 см ³ пробы		
	Общее микробное число	БГКП	Патогенные энтеробактерии (сальмонелла)
1 (до испытания)	$1,28 \times 10^8$	$1,61 \times 10^6$	след
2 (после испытания)	$6,97 \times 10^7$	$2,95 \times 10^5$	след

По результатам испытаний наблюдается уменьшение числа бактерий в исследуемой пробе сточной воды. После проведения эксперимента общее микробное число уменьшилось в 1,84 раза, а количество бактерий группы кишеч-

ной палочки снизилось в 5,46 раза. Но патогенные энтобактерии (сальмонелла) наблюдались до и после исследования.

Можно сделать вывод о том, что с увеличением проведения очистки воды методом кавитации количество бактерий будет снижаться до нормы.

После запуска кавитационной установки каждые две минуты определяли водородный показатель рН и цветность воды. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения показателя рН и цветности воды с течением времени

Время, с	рН	Цветность, °
0	8,0	65
120	7,6	45
240	7,3	35
360	7,2	33
480	7,2	32

По данным табл. 4 получили графики изменения рН и цветности с течением времени (рис. 9, 10).

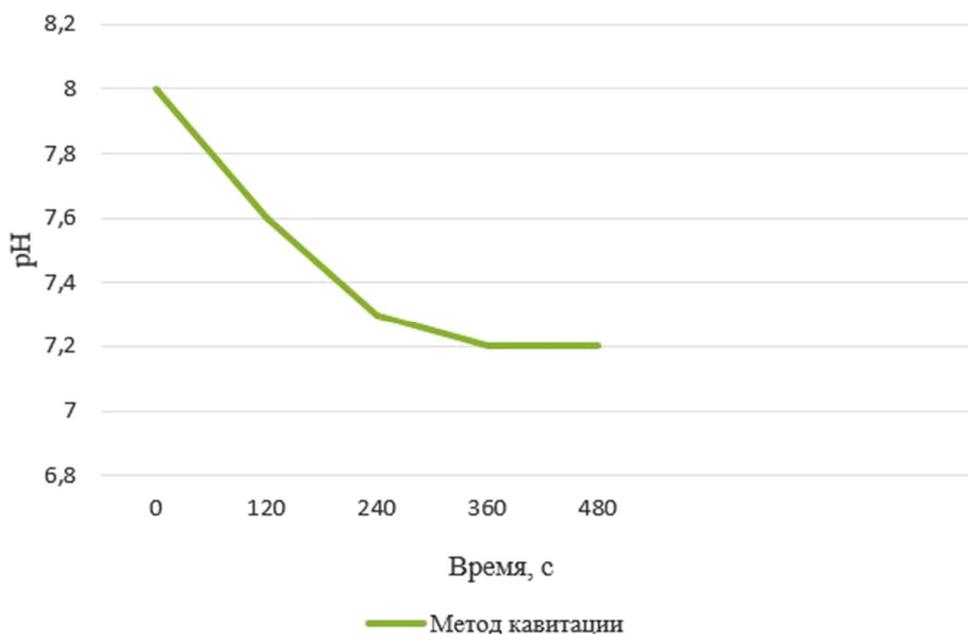


Рис. 9. Изменение рН с течением времени

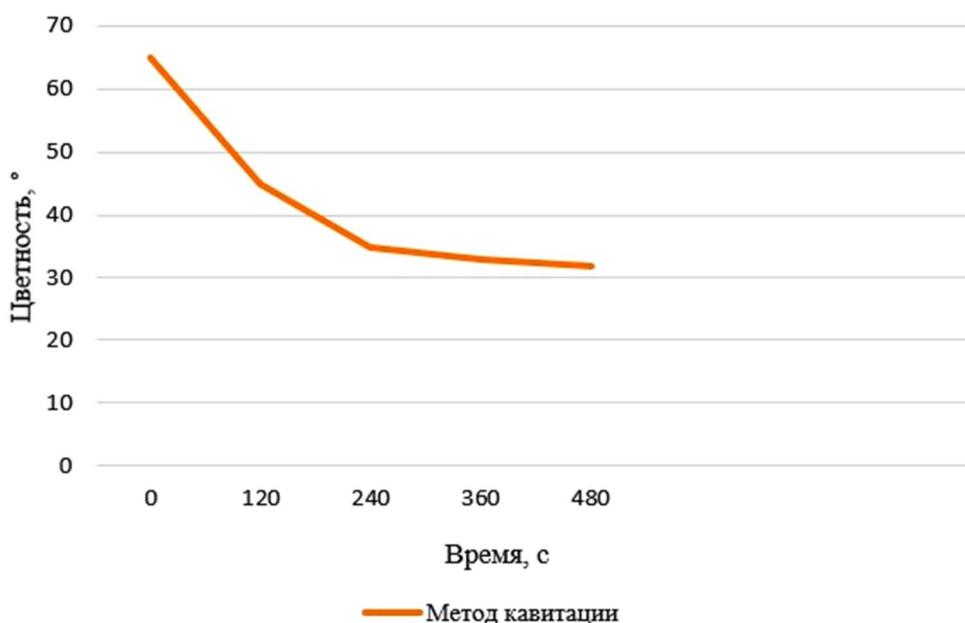


Рис. 10. Изменение показателя цветности с течением времени

Заключение. Исходя из наших исследований можно утверждать, что метод кавитации наиболее эффективен и экономичен.

При выполнении очистки сточных вод методом озонирования были выявлены следующие недостатки: высокая энергоемкость, значительные затраты на оборудование. Озон - токсичный газ, поэтому при озонировании требуется тщательный контроль техники безопасности.

Метод кавитации исключает множество проблем. Очистка сточных вод этим методом наиболее оптимальна. Также преимущества кавитации перед другими методами очистки сточных вод (хлорирование, озонирование и т. д.) заключаются в экономичности и экологичности. При использовании этого метода не используются и не выделяются токсические элементы, которые могут негативно влиять на организм. Кавитационная установка компактна, не занимает большого пространства. Кавитация позволяет очищать и использовать в промышленности и в быту даже сильно загрязнённую воду.

Но следует отметить, что кавитация - новый метод очистки сточных вод, требующий еще более тщательного изучения.

Список литературы

1. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: АСВ, 2004. 704 с.
2. Батмангхелидж Ф. Вода для здоровья. Минск: Попурри, 2004. 97 с.
3. Очистка городских сточных вод // Пробиотика URL: https://probiotica.ru/musornie_poligoni/gorodskie_stochnie_vodi/ (дата обращения: 17.09.2022).
4. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1964. 88 с.
5. Васильева Н.Б. Очистка сточных вод с использованием гидродинамической кавитации: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.04. Воронеж, 2019. 45 с.
6. Сенявин М.М., Мясоедов Б.Ф. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. М.: Наука, 1987. 105 с.

References

1. Yakovlev S.V., Voronov Yu.V. Drainage and wastewater treatment. M.: ASV, 2004. 704 p.
2. Batmanghelidzh F. Water for health. Minsk: Potpourri, 2004, 97 p.
3. Urban wastewater treatment // Probiotics URL: https://probiotica.ru/musornie_poligoni/gorodskie_stochnie_vodi/ (date of access: 17.09.2022).
4. Orlov V.A. Water ozonation. Moscow: Stroyizdat, 1964. 88 p.
5. Vasilyeva N.B. Wastewater treatment using hydrodynamic cavitation: Ph.D. dis. cand. tech. Sciences: 05.23.04., Voronezh, 2019. 45 p.
6. Senyavin M.M., Myasoedov B.F. The main properties of organic compounds normalized in waters. M.: Nauka, 1987. 105 p.

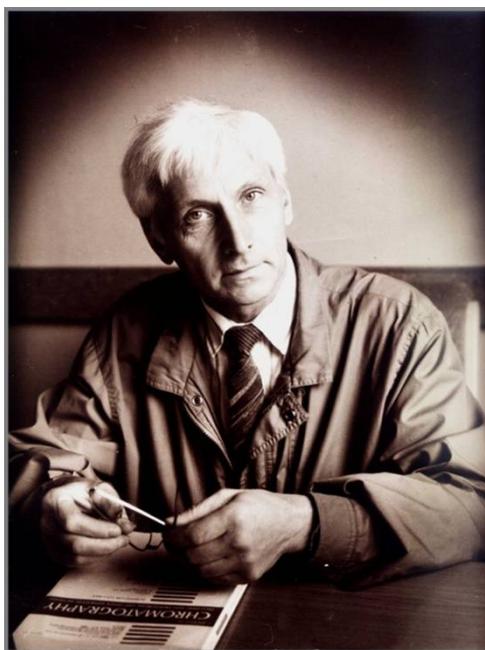
Степанова Татьяна Викторовна – старший преподаватель кафедры водоснабжения и водоотведения Воронежского государственного технического университета

Кузнецова Кристина Евгеньевна – студент 3 курс дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

Фенева Софья Леонидовна – студент 3 курс дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

ПЕРСОНАЛИИ

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ВАДИМА АЛЕКСАНДРОВИЧА ДАВАНКОВА



Известие о смерти 2 октября 2022 года выдающегося химика Вадима Александровича Даванкова причинило всем, кто знал его и его труды сильную боль. Кем был Вадим Александрович Даванков? Лучшее всего на этот вопрос ответил он сам в книге «Химики-аналитики о себе и своей науке», изданной в 2010 году издательством «Либроком». Только одному из составителей этой книги и автору этой публикации известно, сколько усилий было приложено для того, чтобы оторвать Вадима Александровича от написания монографии на английском языке и рассказать отечественному читателю о своем жизненном и творческом пути. Он родился в Москве 20 ноября 1937 г. Его родителями были преподавателями МХТИ им. Менделеева - Александр Борисович и Надежда Ивановна Даванковы. Еще в детстве он любил посещать лабораторию, где работали родители. На память от отца ему остался кусочек золота, который он получил сорбцией из морской воды. Естественно, что он поступил учиться в МХТИ им. Менделеева. Там он проучился два года, и после этого ему представилась возможность продолжить образование в Дрезденском техническом университете. Он понял, что начинать учебу надо с первого курса и Вадим Алек-

сандрович успешно проделал этот путь. По возвращению на родину, он был принят в Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова АН СССР (позже РАН), в котором он защитил кандидатскую, а затем докторскую диссертации, и прошел путь от лаборанта до заведующего лабораторией и заместителя директора по науке. Одним из главных достижений В.А. Даванкова была разработка лигандообменной хроматографии энантиомеров. Актуальность этой темы трудно переоценить. Достаточно сказать, что американская фирма «Реджис» десятилетиями продавала «колонки Даванкова» для энантиомерного анализа природных и синтетических аминокислот. Практическим результатом был запрет на продажу лекарств, содержащих рацематы. За эти работы ему была присуждена Государственная премия 1996 г., а в 1999 г. Золотая медаль по стереохимии (Chirality Medal) и Золотая медаль Мартина в 2006 г. (Martin-Gold Medal 2006). Продолжение работ по сорбции энантиомеров привело к созданию нового класса сорбентов, которые были названы сверхсшитыми полимерами стирола. Идеи, которые предложены В.А. Даванковым, противоречили канонам классической полимерной химии и вызвали потоки критики ведущих специалистов. Борьба с ними не только не сломила дух ученого, но и еще больше закалила его. Но нет пророка в своем отечестве. В 1971 г. британская фирма Purolite организовала крупномасштабное производство сверхсшитых полистирольных сорбентов. Им совместно с фирмой Purolite было организовано серийное производство сверхсшитых сорбентов MN (MacroNet) и марки NN (NanoNet). Сверхсшитые полимеры стали выпускать фирмы Isolut, UK, LiChrolut, Merck и наконец, отечественная фирма Био Хим Мак, Москва. За эти работы В.А. Даванкову были присуждены Международные премии Separation Science Award и Molecular Chirality Award (2010). Вадим Александрович опубликовал 436 статей в отечественной и 317 в зарубежной печати, однако ссылок на работы в отечественных журналах 2671, а в иностранных 8898 (!). Работы Вадима Александровича Даванкова нашли широкое применение в крупномасштабных сорбционных процессах пищевой, химической и фармацевтической промышленности.

Следует отметить, что за свои работы Вадим Александрович был номинирован на Нобелевскую премию, однако нобелевский комитет не подобрал ему «напарника» из американских или европейских химиков на высоком уровне занимающихся хроматографическим разделением оптических изомеров и его кандидатуру отклонили. Таковы подходы этого комитета (без комментариев). Один из авторов этой персоналии посвятил сонет к 70-летию В.А. Даванкова. Считаю уместным его привести:

Сонет к Вадиму Даванкову

Поток хиральных реагентов
Кровь элюирует в груди...
О, жизни чудные моменты
Приятно вспомнить! Впереди
Еще хватает элюента,
Насос работает, стучит
И сквозь сверхсшитые сорбенты
Судьба дела свои вершит...
Ее сценарий не известен,
Однако фрак уже пошит,
Нам остается ждать известий,
Когда в Стокгольме совершит
Король достойный Вас обряд.
Альфред, пожалуй, был бы рад!

Увы, мы не дождались заслуженной Вадимом Александровичем награды, а сердце его остановилось. Мы считаем большой удачей для себя то, что знали Вадима Александровича Даванкова лично, этого выдающего ученого, разносторонне образованного и духовно чистого человека. Светлую память о нем мы будем бережно хранить.

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 4 (35), 2022

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 27.12.2022.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 14,8. Уч.-изд. л. 10,1.
Тираж 35 экз. Заказ № 451
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