

ISSN2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. НАУКА В ЛИЦАХ
- СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ. ДЕРЕВЯННЫЕ КОНСТРУКЦИИ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ. ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 1 (24), 2020

ISSN 2587-9006

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: 394026 Воронеж, Московский проспект, 14

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. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. О.В. Тараканов (г. Пенза, ПГУАС); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ).

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

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

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2020

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. НАУКА В ЛИЦАХ

- Рудаков О.Б., Панфилов Д.В., Садыков С.О.**
Профессору Фиговскому Олегу Львовичу – 80 лет. Творческий путь ученого 4

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Перцев В.Т., Николенко С.Д., Козодаев С.П.**
Исследование свойств фибробетона 15

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Синяева Л.А., Хамизов Р.Х.**
Кинетика и макрокинетика ионообменных и сорбционных процессов 31

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ. ДЕРЕВЯННЫЕ КОНСТРУКЦИИ

- Бойматов Ф.Б., Назаренко Н.Г., Хошимова Ф.Ф.**
Методика расчета и конструирования стропил из составных деревянных элементов на нагельных пластинах 73

- Глазков С.С., Глазков Д.С., Козлов В.А.**
Оптимизация состава связующего на основе современной теории краевого угла смачивания 81

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Шведова М.А., Артамонова О.В., Славчева Г.С.**
Вопросы регулирования составов цементных смесей для строительной 3D-печати 93

- Перцев В.Т., Козодаев С.П.**
Химизация и наномодифицирование – современный путь совершенствования технологии цементных систем 119

- Брызгин Д.В., Ветохина Е.С.**
Разработка стендового производства железобетонных изделий крупногабаритных размеров 129

- Ожогина Л.В., Черепахина Р.Г., Гайдина Н.М., Прибытков А.В., Парусимов И.В.**
Перспективы развития безобжиговых технологий получения строительных материалов, изделий и конструкций 137

СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ. ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ

- Золотухин С.Н., Шмелёв Г.Д., Садыков С.О., Гордейченко В.С., Черепахина Р.Г.**
Продление срока службы здания школы 150

ПЕРСОНАЛИИ

- Рудаков О.Б., Кукина О.Б., Панфилов Д.В., Усачев С.М.**
К 70-летию профессора Перцева Виктора Тихоновича 165

- Рудаков О.Б., Шитикова М.В., Проскурин Д.К., Никифоров А.К.**
Светлой памяти Суровцева Игоря Степановича 169

УДК 691.175.664

**ПРОФЕССОРУ ФИГОВСКОМУ ОЛЕГУ ЛЬВОВИЧУ – 80 ЛЕТ.
ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ УЧЕНОГО**

О.Б. Рудаков, Д.В. Панфилов, С.О. Садыков*

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

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

Статья посвящена научному творчеству профессора Фиговского Олега Львовича, которому 9 апреля 2020 года исполняется 80 лет, из них он 60 лет посвятил материаловедению. Он один из первых отечественных ученых начал заниматься нанотехнологическими процессами. Фиговский О.Л. является крупнейшим изобретателем современности, автором более 500 патентов на изобретения, многие из которых внедрены в производство. Он внес большой вклад в разработку и изучение полимербетонов, полиуретанов неизоцианатного типа, антикоррозионных материалов, создал научную школу строительных нанотехнологий и инжиниринга.

Ключевые слова: материаловедение, строительные нанотехнологии, инжиниринг, научная школа, науковедение

**PROFESSOR FIGOVSKY OLEG LVOVICH IS 80 YEARS OLD.
CREATIVE PATH OF THE SCIENTIST**

O.B. Rudakov, D.V. Panfilov, S.O. Sadykov*

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

**Corresponding author: Rudakov Oleg B., E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

The article is devoted to the scientific work of Professor Figovsky Oleg Lvovich, who turns 80 on April 9, 2020, and has devoted 60 years of them to materials science. He was one of the first Russian scientists to start working on nanotechnological processes. Figovsky O. L. is the largest inventor of our time, is the author of more than 500 patents for inventions, many of which are implemented in production. He made a great contribution to the development and study of polymer concrete, non-isocyanate type polyurethanes, anticorrosive materials, and created a scientific school of construction nanotechnology and engineering.

Keywords: materials science, construction nanotechnology, engineering, scientific school, science studies



Статья посвящена 80-летию со дня рождения и 60-летию творческой деятельности крупного ученого-материаловеда и уникального изобретателя международного уровня Фиговского Олега Львовича. Статьи такого плана необходимы не только для понимания логики становления науки о материалах, но и в педагогических целях. Без информации о личностях, без исторического фона, без эмоционально окрашенных штрихов к портретам известных ученых, сложнее привлечь студентов, магистрантов, да и аспирантов к выбору непростого пути в науке. Молодым ученым нужны яркие примеры и личности, которые станут целеуказателями, наставниками в профессиональной деятельности, в стремлении достичь высоких результатов и обрести высокий смысл жизни.

Олег Фиговский родился 9 апреля 1940 г. в Москве в семье инженерной интеллигенции. Работать пошел в 18 лет в НИИ Мосстрой. Уже в 18-летнем возрасте он создал свое первое изобретение «Пластасфальтовый бетон». В 20 лет сделал первый научный доклад на семинаре вице-президента РААСН академика С. Давыдова.

Работая в НИИ Мосстрое, он окончил Технологический факультет ВЗИСИ (инженерно-строительного института). В этот период он написал книгу «Полиэфирные и полиуретановые смолы в строительстве» и оформил более 25 изобретений, в т. ч. клей «Бустилат», выпускавшийся более чем 20 предприятиями в СССР. Затем О. Фиговский перешел на работу в лабораторию антикоррозионной защиты ВНИПИ «Теплопроект» Минмонтажспецстроя СССР, где собрал творческий коллектив, занимающийся химическим сопротивлением неметаллических материалов. После защиты кандидатской диссертации он перешел в ЦНИИ Промзданий Госстроя СССР, где создал серию оригинальных составов и предложил оригинальные конструкции монолитных покрытий полов, опубликовал 2 книги по полам промышленных зданий, создал более 40 изобретений в области материалов для защиты от коррозии.

С 1981 года О. Фиговский возглавил департамент неметаллических материалов Межотраслевого научно-исследовательского комплекса «Антикор» ГКНТ СССР, где уделял наиболее пристальное внимание созданию материалов для экстремальных условий эксплуатации, в том числе для атомной и космической отраслей. В 1982 году он разработал первый в мире наноструктурированный антикоррозионный композиционный материал, в котором наночастицы формировались в ходе технологического процесса путем гидролиза эфиров ортокремниевой кислоты. В дальнейшем им были созданы высокотермостойкие и огнестойкие композиты для ракетно- и авиастроения.

Олег Львович написал книгу «Антикоррозионная служба предприятий» и создал более 50 изобретений, значительная часть которых была освоена промышленностью. Одновременно он преподавал на кафедре оргстройматериалов и пластмасс МИСИ и руководил рядом кандидатских работ. В 1986 году перешел во ВНИИК Минхимпрома СССР на должность заведующего отделом «Проблемы защиты от коррозии», одновременно исполнял обязанности зам. директора института по координации всех работ по защите от коррозии в этом министерстве. За время работы там им было опубликовано несколько обзоров

по технике защиты от коррозии и создано еще более 50 изобретений, также была подготовлена докторская диссертация.

В 1991 году О. Фиговский переехал на постоянное жительство в Израиль, где сначала стал работать как зам. директора Израильского коррозионного исследовательского института (Рамат-ха-Шарон) и в качестве директора технологической компании «Polyadd» (Нацрат-Илит), активно публикуясь в зарубежных научных журналах и выступая на международных конференциях, в основном в области композиционных материалов специального назначения.

В 1998 году Олег Фиговский создал научно-исследовательский центр «Polymate» (Мигдаль-ха-Эмек), где под его руководством стали разрабатываться новые материалы и способы их получения. Этот НИЦ сосредоточил основное внимание на нанотехнологических процессах. За последние годы им получено более 30 патентов (в основном американских) и опубликовано более 50 оригинальных научных работ, в т. ч. 3 статьи в Американской Энциклопедии коллоидной и поверхностной химии.

В 2014 году им были опубликованы две монографии «Полимерные бетоны и компаунды» (США) и «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (Германия), а в 2017 году «Зелёные нанотехнологии» (США). В 2017-2018 годах им были опубликованы в Германии первые две книги по инновационным системам.

О.Л. Фиговский является членом Европейской академии наук, президентом Израильской ассоциации изобретателей (IAI), иностранным членом двух российских академий наук, сопредседателем кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия».

Новые нанотехнологии, изобретённые профессором Фиговским, стали базой для создания нескольких промышленных производств в США, Канаде, Китае, Мексике, России и Израиле. За изобретения в области нанотехнологий он получил золотые и серебряные медали на IENA98 (Нюрнберг, Германия). С 1999 года он является главным редактором журнала «Научный Израиль – технологические преимущества», с 2008 года – «Открытого Коррозионного журнала», с 2014 г. – журнала «Инновации в науке о коррозии и материалам»

(США). Он является членом редакционной коллегии четырёх международных журналов.

Главная область научных интересов О.Л. Фиговского – развитие композитных материалов на полимерной основе, силикатной и других матрицах, технологии их создания и достижения высоких функциональных свойств при эксплуатации в чрезвычайных условиях. В последнее время он увлекся развитием 3D-технологий в строительной индустрии. Таким образом, профессор Фиговский О.Л. является автором более 300 научных публикаций и более 500 изобретений. Следует отметить, что изобретателей с таким заделом по изобретениям в мире насчитывается порядка 10 человек. Выражение автора более 1000 американских и около 3000 патентов других стран Томаса Эдисона «Гений – это один процент вдохновения и девяносто девять процентов пота» можно в полной мере отнести к деятельности профессора Фиговского О.Л., отличающегося удивительной работоспособностью, остротой ума, предприимчивостью и мобильностью.

Приведем лишь один пример. В Китае решили поддержать 1000 молодых гениев по разным научным направлениям. К ним в наставники на определенных материальных условиях пригласили ученых с высоким международным признанием и богатым опытом презентации своих проектов. Недавно О.Л. Фиговский согласился курировать 10 молодых представителей китайской науки в сфере нанотехнологий и инжиниринга. Идея китайцев такова, что надо поддерживать не только университеты, или иные научные организации, или коллективы, а непосредственно отдельных талантливых и перспективных ученых, привлекая наиболее продвинутых в своей области ученых.

Таким образом, О.Л. Фиговский активно совмещает научно-исследовательскую деятельность с большой публикационной и социальной активностью. Как почетный профессор Воронежского ГАСУ (ныне ВГТУ), он регулярно проводил мастер-классы с нашими преподавателями и студентами, привлекал и привлекает их к совместным научным разработкам, участвует в конференциях, проводимых на базе нашего Университета. Только коронавирус помешал ему в начале 2020 года провести очередной визит в ВГТУ.



Проф. Фиговский О.Л. обсуждает с коллегами из Москвы и Воронежа перспективы применения наноионитов в функциональных материалах. НИЦ Polymate, Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

С учеными-материаловедами нашего Университета О.Л. Фиговский сотрудничает более 20 лет [1-17], имеются совместные патенты [2,3] и публикации [3-17], посвященные композиционным материалам на основе неизоцианатных полиуретанов, эфиров ортокремниевой кислоты и др.



Проф. Фиговский О.Л. дает мастер-класс проф. Рудакову О.Б. НИЦ Polymate, Мигдаль-ха-Эмек, Израиль



Проф. Фиговский О.Л. знакомит коллег из Воронежа с г. Хайфа (Израиль)

Коллеги из строительного блока ВГТУ, друзья, редакционная коллегия научного журнала «Химия, физика и механика материалов» поздравляют юбиляра с днем рождения, желают здоровья и творческого долголетия.

Список литературы

1. Колодяжный С.А., Панфилов Д.В., Рудаков О.Б. 75 лет со дня рождения и 55 лет научной работы профессора Фиговского Олега Львовича // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, №10, 2015. С. 124-125.

2. Потапов Ю.Б., Борисов Ю.М., Фиговский О.Л. Полимербетонная смесь // Патент на изобретение RU 2135425 С1, 27.08.1999.

3. Бейлин Д.А., Борисов Ю.М., Фиговский О.Л., Суровцев И.С. Наноструктурирующее связующее для композиционных строительных материалов // Патент на изобретение RU 2408552 С1, 10.01.2011.

4. Фиговский О.Л., Барсукова Л.Г., Перцев В.Т., Усачев С.М., Скрипченков А.В., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. // Модифицированные структуры строительных композитов нанодобавкой на основе эфиров ортокремниевой кислоты

// Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. Вып. 2, 2009. С.22-29.

5. Figovsky O., Varabash D., Borisov Yu., Panfilov D., Anisimov A. Structural composites based on nonisocyanate polyurethanes // Scientific Israel. Technological Advantages. 2017. Т. 19. № 3. С. 19-24.

6. Фиговский О.Л., Барабаш Д.Е., Борисов Ю.М., Панфилов Д.В., Анисимов А.В. Конструкционные композиты на основе неизоцианатных полиуретанов // Композиционные строительные материалы и конструкции. Сборник научных статей по материалам научной конференции. 2014. С. 80-86.

7. Борисов Ю.М., Фиговский О.Л., Барабаш Д.Е., Панфилов Д.В., Анисимов А.В. Конструкционные свойства полимербетонов на основе неизоцианатных полиуретанов // Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов. Сборник статей по материалам 7-й международной научной конференции: в двух томах. 2013. С. 88-96.

8. Фиговский О.Л., Борисов Ю.М., Анисимов А.В. Безизоцианатные полиуретаны – основа экологически безопасного полимербетона // Вестник центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. 2012. № 11. С. 260-265.

9. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // Scientific Israel. Technological Advantages. 2012. Т. 14. № 1. С. 7-12.

10. Borisov Yu., Potapov Yu., Figovsky O., Beilin D. Water resistance of the polymer concretes // Scientific Israel. Technological Advantages. 2012. Т. 14. № 2-3. С. 84-91.

11. Фиговский О.Л., Пономарев А.Н., Бейлин Д.А., Борисов Ю.М. Использование нанотехнологических принципов при создании новых строительных материалов // БСТ: Бюллетень строительной техники. 2011. № 4 (920). С. 33-35.

12. Potapov Yu.B., Borisov Yu.M., Surovtsev I.S., Figovsky O., Beilin D. Increase of load carrying capacity of reinforced concrete structures by new polymer coating // Scientific Israel. Technological Advantages. 2006. T. 8. № S1-2. C. 103-106.

13. Potapov Yu.B., Borisov Yu.M., Panfilov D.V., Figovsky O., Beilin D. Research of polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part VII. Strength of continuously reinforced polymer concrete with various kinds of fibers // Scientific Israel. Technological Advantages. 2004. T. 6. № 3-4. C. 71-74.

14. Potapov Yu.B., Figovsky O., Borisov Yu.M., Pinaev S.A., Beilin D. Research of reinforced structural elements from polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part 1. Joint work of reinforcement and polymer concrete matrix // Scientific Israel. Technological Advantages. 2002. T. 4. № 3-4. C. 14-19.

15. Potapov Yu.B., Figovsky O., Borisov Yu.M., Polikushkin A., Beilin D. Research of reinforced structural elements from polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part 3. Influence of shear force on the behavior of polymer concrete beams at bend // Scientific Israel. Technological Advantages. 2002. T. 4. № 3-4. C. 25-31.

16. Potapov Yu., Borisov Yu., Figovsky O. Rubber matrix as the base of effective corrosion resistant composites building-cautions // Scientific Israel. Technological Advantages. 1999. T. 1. № 2. C. 53.

References

1. Kolodjazhnyj S.A., Panfilov D.V., Rudakov O.B. 75 let so dnja rozhdenija i 55 let nauchnoj raboty professora Figovskogo Olega L'vovicha // Nauchnyj vestnik VGASU. Serija: Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedenija, №10, 2015. P. 124-125.

2. Potapov Ju.B., Borisov Ju.M., Figovskij O.L. Polimerbetonnaja smes' // Patent na izobrenie RU 2135425 C1, 27.08.1999.

3. Bejlin D.A., Borisov Ju.M., Figovskij O.L., Surovcev I.S. Nanostrukturirujushhee svjazujushhee dlja kompozicionnyh stroitel'nyh materialov // Patent na izobrenie RU 2408552 C1, 10.01.2011.

4. Figovskij O.L., Barsukova L.G., Percev V.T., Usachev S.M., Skripchenkov A.V., Bajdicheva O.V., Rudakov O.B. // Modificirovannye struktury stroitel'nyh kompozitov nanodobavkoj na osnove jefirov ortokremnievoj kisloty // Nauchnyj vestnik VGASU. Serija: Fiziko-himicheskie problemy stroitel'nogo materialo vedenija. Vyp. 2, 2009, P.22-29.

5. Figovsky O., Barabash D., Borisov Yu., Panfilov D., Anisimov A. Structural composites based on nonysocianate polyurethanes // Scientific Israel. Technological Advantages. 2017. T. 19. № 3. P. 19-24.

6. Figovskij O.L., Barabash D.E., Borisov Ju.M., Panfilov D.V., Anisimov A.V. Konstrukcionnye kompozity na osnove neizocianatnyh poliuretanov // Kompozicionnye stroitel'nye materialy i konstrukcii. Sbornik nauchnyh statej po materialam nauchnoj konferencii. 2014. P. 80-86.

7. Borisov Ju.M., Figovskij O.L., Barabash D.E., Panfilov D.V., Anisimov A.V. Konstrukcionnye svojstva polimerbetonov na osnove neizocianatnyh poliuretanov // Mehanika razrushenija betona, zhelezobetona i drugih stroitel'nyh materialov. Sbornik statej po materialam 7-j mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii: v dvuh tomah. 2013. P. 88-96.

8. Figovskij O.L., Borisov Ju.M., Anisimov A.V. Bezizocianatnye poliuretany - osnova jekologicheski bezopasnogo polimerbetona // Vestnik central'nogo regional'nogo otdelenija Rossijskoj akademii arhitektury i stroitel'nyh nauk. 2012. № 11. P. 260-265.

9. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials // Scientific Israel. Technological Advantages. 2012. T. 14. № 1. P. 7-12.

10. Borisov Yu., Potapov Yu., Figovsky O., Beilin D. Water resistance of the polymer concretes // Scientific Israel. Technological Advantages. 2012. T. 14. № 2-3. P. 84-91.

11. Figovskij O.L., Ponomarev A.N., Bejlin D.A., Borisov Ju.M. Ispol'zovanie nanotehnologičeskikh principov pri sozdanii novyx stroitel'nyh materialov // BST: Bjuliten' stroitel'noj tehniki. 2011. № 4 (920). P. 33-35.

12. Potapov Yu.B., Borisov Yu.M., Surovtsev I.S., Figovsky O., Beilin D. Increase of load carrying capacity of reinforced concrete structures by new polymer coating // Scientific Israel. Technological Advantages. 2006. Т. 8. № 1-2. P. 103-106.
13. Potapov Yu.B., Borisov Yu.M., Panfilov D.V., Figovsky O., Beilin D. Research of polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part VII. Strength of continuously reinforced polymer concrete with various kinds of fibers // Scientific Israel. Technological Advantages. 2004. Т. 6. № 3-4. P. 71-74.
14. Potapov Yu.B., Figovsky O., Borisov Yu.M., Pinaev S.A., Beilin D. Research of reinforced structural elements from polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part 1. Joint work of reinforcement and polymer concrete matrix // Scientific Israel. Technological Advantages. 2002. Т. 4. № 3-4. P. 14-19.
15. Potapov Yu.B., Figovsky O., Borisov Yu.M., Polikushkin A., Beilin D. Research of reinforced structural elements from polymer concrete based on low molecular polybutadiene. Part 3. Influence of shear force on the behavior of polymer concrete beams at bend // Scientific Israel. Technological Advantages. 2002. Т. 4. № 3-4. P. 25-31.
16. Potapov Yu., Borisov Yu., Figovsky O. Rubber matrix as the base of effective corrosion resistant composites building-cautions // Scientific Israel. Technological Advantages. 1999. Т. 1. № 2. 53p.

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

Панфилов Дмитрий Вячеславович – канд. техн. наук, зав. кафедрой строительных конструкций, оснований и фундаментов им. проф. Борисова Ю.М., декан строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Садыков Сергей Омерович – старший преподаватель кафедры инженерной и компьютерной графики Воронежского государственного технического университета

УДК 691.328.44

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФИБРОБЕТОНА

В.Т. Перцев¹, С.Д. Николенко¹, С.П. Козодаев^{1,2}*

¹ *Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,*

² *Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а*

**Адрес для переписки: Козодаев Сергей Петрович, E-mail: kozodaev.s@mail.ru*

В работе приводятся результаты исследований свойств фибробетона со стальной фиброй различной конфигурации и различных размеров. Полученные результаты экспериментальных исследований показывают эффективность применения стальной фибры для фибробетонных строительных конструкций различного назначения.

Ключевые слова: стальная фибра, фибробетон, истираемость, трещиностойкость, сдвиг, усилие выдергивания, динамическая нагрузка, удар, ширина раскрытия трещин, прочность при сжатии

STUDY OF PROPERTIES OF FIBER REINFORCED CONCRETE

V.T. Pertsev¹, S.D. Nikolenko¹, S.P. Kozodaev^{1,2}*

¹ *Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktjabria, 84*

² *«Military Educational and Scientific Centre of the Air Force
N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh),
Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a*

**Corresponding author: Kozodaev Sergey Petrovich, E-mail: kozodaev.s@mail.ru*

The paper presents the results of studies of the properties of fiber concrete with steel fiber of different configurations and different sizes. The results of experimental studies show the effectiveness of the use of steel fiber in fiber-concrete building structures for various purposes.

Keywords: steel fiber, fiber concrete, abrasion resistance, crack resistance, shear, pulling force, dynamic load, impact, crack opening width, compressive strength

Введение. Согласно ГОСТ 25192-2012 [1] фибробетон – бетон, содержащий рассредоточенные, беспорядочно ориентированные волокна.

Для повышения ударной вязкости бетона, соответственно снижения хрупкости при ударе и вероятности растрескивания бетона при затвердевании, предпринимаются различные попытки улучшить прочность на растяжение по всему объему бетона. Одним из вариантов является добавление в бетонную смесь дисперсных волокон – фибр, которые равномерно распределяются по всей её массе. При этом характеристики бетона значительно улучшаются: прочность на растяжение увеличивается на 25-30 %, значительно возрастает ударная вязкость и стойкость к образованию трещин.

Фибра для бетона делится на две группы:

- металлическая – производится из стали, может иметь различную конфигурацию и размеры. Ее диаметр может составлять 0,1-0,5 мм, длина 10-50 мм);
- неметаллическая фибра, которая может быть представлена волокнами стекла, полиэтилена, полипропилена, полиамида, акрила, хлопка, вискозы, нейлона, полиэфира, базальта, асбеста, карбона, углерода.

В настоящее время наиболее популярны металлические и стеклянные волокна, хотя все большее признание приобретает фибра из полипропилена. Углеродная и базальтовая фибра используются достаточно редко по причине своей высокой стоимости. Добавление волокон хлопка, вискозы и нейлона в бетон, армированный стальной фиброй, позволяет получить материалы с весьма разнообразными свойствами. В сечении фибробетонная конструкция выглядит как

однородный материал, пронизанный во всех направлениях тончайшими волокнами, материал которых и определяет свойства бетона.

Свойства материала зависят от вида применяемых волокон: стальная фибра – повышает прочность бетона к усилиям растяжения и разрыва, снижает усадку материала и, соответственно, возможность возникновения трещин. Бетон обретает большие: морозостойкость, жаропрочность и водонепроницаемость; базальтовая фибра – улучшает показатели ударопрочности, трещинообразования и стойкости к деформациям; стекловолокно – имеет высокий модуль упругости, что влияет на такое свойство бетона как снижение пластичности. Однако оно неустойчиво к щелочной среде бетонной смеси, поэтому приходится пропитывать бетон полимерами и добавлять вещества, связывающие щелочи. В результате получается уникальный материал, обладающий высоким сопротивлением к ударам, температуре, воздействию влаги и химических веществ, истиранию; асбестовая фибра – улучшает такие свойства как прочность, долговечность, стойкость к воздействию щелочей и высоким температурам; синтетическая фибра (полиэтилен, полипропилен и другие синтетические волокна) повышает устойчивость бетона к растяжениям, к воздействию химических веществ, высоким температурам и значительно снижают его электропроводность. Кроме этого, фибра из синтетики заметно снижает вес бетонных конструкций, что очень важно при проведении некоторых строительных работ.

Фиброволокно применяют для изготовления конструкций, в которых могут быть наиболее эффективно использованы следующие его технические преимущества по сравнению с бетоном и железобетоном [2]:

- повышенные трещиностойкость, ударная вязкость, износостойкость, морозостойкость и атмосферостойкость;

- возможность использования более эффективных конструктивных решений, чем при обычном армировании, например: применение тонкостенных конструкций, конструкций без стержневой или сетчатой распределительной и поперечной арматуры и др.;

- возможность снижения или полного исключения расхода стальной арматуры, например, в конструкциях с экономической ответственностью;

- снижение трудозатрат и энергозатрат на арматурные работы, повышение степени механизации и автоматизации при производстве фибробетонных конструкций, например, сборных тонкостенных оболочек, складок, ребристых плит покрытий и перекрытий, дорожных покрытий, монолитных и сборных полов промышленных и общественных зданий, конструкций несъемной опалубки и др.;

- возможность применения новых, более производительных приемов формования армированных конструкций, например, пневмонабрызга, погипа свежееотформованных листовых изделий и др.

К конструкциям, эксплуатируемым в экстремальных условиях, относятся: промышленные полы, большие резервуары, облицовка тоннелей, изготовление шпал, фундаменты под оборудование динамического и ударного действия, покрытия дорог и настилы мостов, устройство бронированных и огнестойких перегородок в банковских хранилищах, берегозащитные сооружения, реакторные отделения атомных станций, здания в зонах высокой сейсмической активности. В домостроении фибробетон применяют там, где характеристики обычного бетона не обеспечивают необходимую прочность. Стеклофибробетон успешно используется в качестве шумозащитных экранов, расположенных вдоль автомагистралей и железных дорог. Высокая химическая стойкость позволяет использовать его в качестве материала для водоотводных лотков, канализационных коллекторов и гидроизоляционных покрытий. Широкое применение фибробетон получил при производстве реставрационных работ. Он позволяет получать прочные и относительно легкие архитектурные элементы любой конфигурации. При этом цветовая гамма фибробетона очень широка, что позволяет создавать конструкции, полностью имитирующие натуральный камень.

Целью в представленной работе являлся комплекс исследований по использованию стальной фибры в бетоне, который может применяться для конструкций различного назначения.

Для этого были спланированы экспериментальные исследования по моделированию работы фибры в фибробетонных конструкциях при различных воздействиях на них.

Оценивались: истираемость фибробетона, усилие сдвига фибры в бетоне и усилие выдергивания её из бетона, трещиностойкость фибробетона при ударе в зависимости от диаметра, длины и формы стальной фибры, прочностные показатели фибробетона.

Экспериментальная часть

Истираемость фибробетона определялась по методике, приведенной в ГОСТ 13087-81 «Бетоны. Методы определения истираемости» [3] на круге истирания ЛКИ-3.

Усилие сдвига фибры в бетоне и усилие выдергивания её из бетона определялись с помощью прибора, определяющего усилие на отрыв. Для этого в свежееотформованные бетонные образцы-кубы размером 10×10×10 см заглублялась стальная фибра различных размеров. Заглубление составляло 1, 2 и 3 см. После достижения бетонными образцами-кубами определенной прочности при сжатии фибра закреплялась в приборе для определения усилия на отрыв и определялись: усилие сдвига фибры в бетоне и усилие выдергивания её из бетона.

Для испытания фибробетона на трещиностойкость при ударе изготавливались в лабораторных условиях фибробетонные и фиброжелезобетонные плиты размером 40×40×3,5 см. Фибробетонные плиты армировались стальной фиброй различных размеров при расходе фибры 70 кг на 1 м³ бетона, а фиброжелезобетонные плиты армировались стальной фиброй различных размеров с выше указанным расходом и сеткой с ячейкой 20×20 мм из стальной проволоки Ø2 мм. Расход сетки составлял 25 кг на 1 м³ бетона.

В качестве эталонного образца изготавливалась плита из обычного тяжелого бетона со средней прочностью при сжатии $R_{сж} = 29,9$ МПа, при коэффициенте вариации по прочности бетона $C_v \leq 9$ %.

После твердения бетона плит принималась следующая схема испытания (рисунок). Плита опирается по двум сторонам на жесткие опоры. Шар массой 2,3 кг, поднятый на заданную высоту h , сбрасывается по центру плиты. После каждого испытания с помощью микроскопа «Мир-3», определялась ширина раскрытия трещин на тыльной стороне и оценивалось общее состояние плиты.

Работа, совершенная шаром при ударе, рассчитывалась по формуле

$$A = m \times h, \quad (1)$$

где m – масса шара, кг; h – высота сброса шара, м.

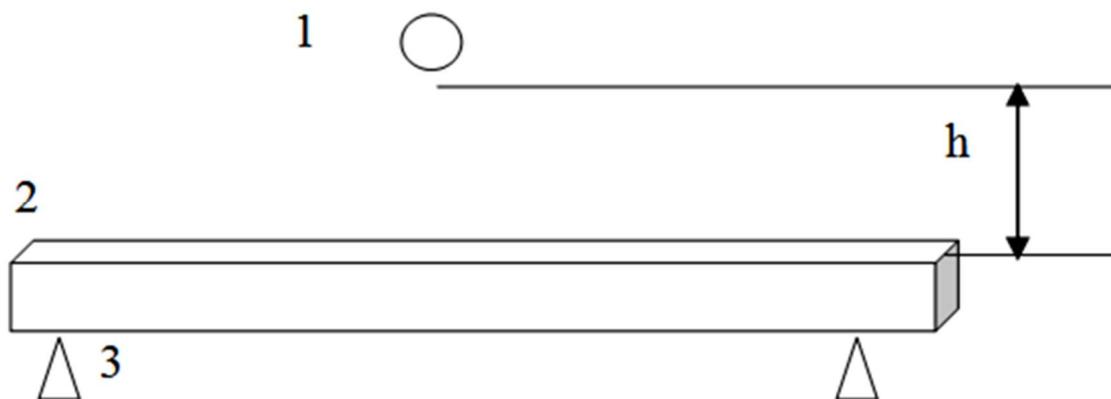


Схема испытания плиты на трещиностойкость при ударе:
1 – стальной шар, 2 – испытываемая плита, 3 – опора

Оценка прочностных показателей фибробетона проводилась на образцах-балочках размером $4 \times 4 \times 16$ см и на образцах-кубах $10 \times 10 \times 10$ см. Результаты испытаний статистически обрабатывались.

Результаты и их обсуждение

Для испытания истираемости фибробетона принимались бетоны с некоторыми видами фибры.

Результаты испытаний фибробетона на истираемость приведены в табл. 1.

Таблица 1

Испытания фибробетона на истираемость

№ образца	Масса образца, г		Площадь истираемой поверхности, см ²	Истираемость каждого образца, г/см ²	Переводной коэффициент	Истираемость каждого образца с учетом переводного коэффициента	Среднее значение истираемости, г/см ²
	до испытания	после испытания					
Размер фибры FS1 (37x0,55) мм							
1	760,54	749,14	47,61	0,239	2,5	0,597	0,54
2	760,66	753,06	47,60	0,159		0,397	
3	761,18	750,90	49,70	0,206		0,515	
4	715,48	702,60	49,00	0,262		0,655	
Размер фибры F1 (30x0,80) мм							
1	715,71	703,26	47,60	0,261	2,5	0,652	0,65
2	731,10	718,70	48,30	0,256		0,640	
3	728,10	714,80	48,30	0,275		0,687	
4	726,46	714,24	49,70	0,251		0,627	
Размер фибры 33x0,55мм							
1	760,18	743,44	46,92	0,228	2,5	0,570	0,57
2	752,84	742,28	45,56	0,231		0,577	
3	730,68	720,12	46,24	0,228		0,570	
4	726,46	715,89	48,30	0,218		0,545	

Истираемость бетонных образцов без фибры с той же прочностью при сжатии составляла 0,7 г/см².

Очевидно, что наличие фибры способствует повышению стойкости бетона к истиранию, причем, чем длиннее фибра, тем меньше истираемость фибробетона.

Результаты определения усилия сдвига фибры в бетоне и усилия выдергивания её из бетона представлены в табл. 2.

Таблица 2

Испытания на сдвиг и выдергивание фибры из бетона

Размеры фибры, мм (прочность при сжатии бетона, МПа)	Заглубление (анкеровка) фибры в бетон, см	Усилие сдвига фибры в теле бетона, кН	Среднее значение усилия сдвига фибры в теле бетона, кН	Усилие выдергивания, кН	Среднее значение усилия выдергивания, кН
33×0,6 (15,8)	1,0	0,8	0,800	1,0	1,900
	1,0	0,8		1,8	
	1,0	0,7		2,3	
	1,0	0,8		2,2	
	1,0	0,9		2,1	
	1,0	0,8		2,0	
	2,0	0,9	0,833	1,8	1,967
	2,0	0,8		2,0	
	2,0	0,8		2,2	
	2,0	0,7		1,8	
	2,0	1,0		2,0	
	2,0	0,8		2,0	
	3,0	0,7	0,800	2,0	2,017
		0,9		2,0	
0,8		2,1			
0,9		2,0			
0,8		2,0			
0,7		2,0			
30×0,6 – волнистая (16,18)	1,0	0,8	0,767	2,2	2,150
	1,0	0,7		2,2	
	1,0	0,8		2,1	
	1,0	0,7		2,1	
	1,0	0,8		2,2	
	1,0	0,8		2,1	
	2,0	0,8	1,050	2,1	2,167
	2,0	1,1		2,3	
	2,0	1,1		2,2	
	2,0	1,1		2,1	
	2,0	1,1		2,1	
	2,0	1,1		2,2	

Размеры фибры, мм (прочность при сжатии бетона, МПа)	Заглубление (анкеровка) фибры в бетон, см	Усилие сдвига фибры в теле бетона, кН	Среднее значение усилия сдвига фибры в теле бетона, кН	Усилие выдергивания, кН	Среднее значение усилия выдергивания, кН
40×0,65 (22,5)	1,0	1,0	0,850	2,3	2,150
	1,0	0,9		2,1	
	1,0	0,7		2,1	
	1,0	0,8		2,2	
	1,0	0,9		2,1	
	1,0	0,8		2,1	
	2,0	1,1	0,850	2,3	2,217
	2,0	0,8		2,3	
	2,0	0,7		2,2	
	2,0	0,8		2,3	
	2,0	0,9		2,1	
	2,0	0,8		2,1	
	3,0	0,8	0,817	2,2	2,083
	3,0	0,8		2,1	
	3,0	0,8		2,0	
3,0	0,7	2,1			
3,0	0,9	2,0			
3,0	0,9	2,1			
33×0,55 (21,84)	1,0	1,0	0,983	1,3	1,200
	1,0	1,0		1,1	
	1,0	1,0		1,2	
	1,0	1,0		1,2	
	1,0	0,9		1,2	
	1,0	1,0		1,2	
	2,0	1,0	0,983	1,1	1,133
	2,0	1,0		1,1	
	2,0	0,9		1,1	
	2,0	1,0		1,2	
	2,0	1,0		1,1	
	2,0	1,0		1,2	
	3,0	1,0	1,000	1,2	1,200
	3,0	1,0		1,1	
	3,0	1,0		1,3	
	3,0	1,0		1,2	
	3,0	1,0		1,2	
	3,0	1,0		1,2	

Размеры фибры, мм (прочность при сжатии бетона, МПа)	Заглубление (анкеровка) фибры в бе- тон, см	Усилие сдвига фибры в теле бетона, кН	Среднее значение усилия сдвига фибры в теле бе- тона, кН	Усилие выдер- гивания, кН	Среднее значение усилия выдерги- вания, Кн
50×0,75 (26,0)	1,0	1,0	0,967	1,3	1,217
	1,0	1,0		1,2	
	1,0	0,9		1,2	
	1,0	1,0		1,2	
	1,0	0,9		1,2	
	1,0	1,0		1,2	
	2,0	1,1	1,067	1,2	1,267
	2,0	1,0		1,2	
	2,0	1,1		1,3	
	2,0	1,1		1,3	
	2,0	1,0		1,3	
	2,0	1,1		1,3	
	3,0	1,0	0,983	1,2	1,233
	3,0	1,0		1,2	
	3,0	1,0		1,3	
	3,0	1,0		1,2	
	3,0	0,9		1,2	
	3,0	1,0		1,3	
50×1,0 (28,0)	1,0	1,2	0,967	1,4	1,367
	1,0	1,0		1,3	
	1,0	0,9		1,2	
	1,0	0,9		1,6	
	1,0	1,0		1,4	
	1,0	0,8		1,3	
	2,0	0,7	0,900	1,4	1,317
	2,0	1,0		1,3	
	2,0	0,8		1,3	
	2,0	1,0		1,2	
	2,0	0,9		1,3	
	2,0	1,0		1,4	
	3,0	1,2	1,050	1,5	1,367
	3,0	0,7		1,3	
	3,0	1,1		1,3	
	3,0	1,2		1,4	
	3,0	1,1		1,4	
	3,0	1,0		1,3	

Размеры фибры, мм (прочность при сжатии бетона, МПа)	Заглубление (анкеровка) фибры в бе- тон, см	Усилие сдвига фибры в теле бетона, кН	Среднее значение усилия сдвига фибры в теле бе- тона, кН	Усилие выдер- гивания, кН	Среднее значение усилия выдерги- вания, кН
37×0,55 (17,04)	1,0	0,8	0,933	1,2	1,167
	1,0	1,0		1,1	
	1,0	1,0		1,2	
	1,0	0,9		1,1	
	1,0	0,9		1,2	
	1,0	1,0		1,2	
	2,0	1,1	1,017	1,3	1,250
	2,0	1,0		1,2	
	2,0	0,9		1,2	
	2,0	1,0		1,3	
	2,0	1,0		1,2	
	2,0	1,1		1,2	
	3,0	1,0	1,033	1,3	1,283
	3,0	1,1		1,3	
	3,0	1,0		1,2	
	3,0	1,0		1,3	
	3,0	1,0		1,3	
	3,0	1,0		1,3	

Установлено, что усилие сдвига фибры в теле бетона повышается с увеличением глубины заделки фибры в бетон, но повышение это незначительно.

Усилие выдергивания фибры из бетона также повышается с увеличением глубины заделки фибры. При этом с ростом длины самой фибры усилие выдергивания фибры из бетона не возрастает, а наоборот снижается, что весьма неожиданно, учитывая конфигурацию фибры.

Результаты испытаний фибробетона на трещиностойкость при ударе приведены в табл. 3. Расход фибры составлял 70 кг на 1 м³ бетона, а при смешанном армировании дополнительно расход сетки составлял 25 кг на 1 м³ бетона.

Таблица 3

Результаты испытаний бетонной плиты на трещиностойкость при ударе

Марка и размер фибры	№ испытания	Работа удара, кг•м	Величина раскрытия трещин, мм*	Оценка состояния плиты
неармированный бетон				
-	1	0,23	-	Трещин не наблюдается
	2	0,46	-	Трещин не наблюдается
	3	0,69	0,1	Трещины на тыльной стороне плиты
	4	0,92	-	Плита разрушилась
фибробетон				
FF3 длина фибры -50 мм, диаметр фибры- 0,75 мм	1	0,92	-	Трещин не наблюдается
	2	1,38	-	Трещин не наблюдается
	3	1,84	0,066	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
Марка и размер фибры	№ испытания	Работа удара, кг•м	Величина раскрытия трещин, мм*	Оценка состояния плиты
	4	2,3	0,4	Трещины на тыльной стороне плиты
	5	2,76	0,66	Трещины на тыльной стороне плиты
	6	3,45	2	Наблюдаются выколы бетона по линии трещин, и «оголение» фибр. Плита сохраняет свои геометрические размеры и форму.
F1 длина фибры -30 мм, диаметр фибры- 0,8 мм	1	0,92	-	Трещин не наблюдается
	2	1,38	0,06	Волосяные трещины
	3	1,84	0,47	Трещины на тыльной стороне плиты
	4	2,76	5	Выколы, обнажилась фибра, плита сломалась
FS4N длина фибры -33 мм, диаметр фибры- 0,6 мм	1	0,92	-	Трещин не наблюдается
	2	1,38	0,06	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
	3	1,84	0,33	Трещины на тыльной стороне плиты
	4	2,76	2,5	Выколы, обнажилась фибра, плита сломалась
FS1 длина фибры -37 мм, диаметр фибры- 0,55 мм	1	0,92	-	Трещин не наблюдается
	2	1,38	-	Трещин не наблюдается
	3	1,84	0,13	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты

	4	2,76	0,4	Трещины на тыльной стороне Литы
	5	3,45	≥ 2	Выколы, обнажилась фибра, плита сломалась
бетон, армированный сеткой				
сетка с ячейкой 20x20мм из стальной проволоки Ø2мм	1	1,38	-	Трещин не наблюдается
	2	1,84	0,067	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
	3	2,76	0,17	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
	4	3,45	0,27	Трещины на тыльной стороне плиты, большие выколы диаметром до 3 см, глубиной до 5 мм.
	5	4,6	4	Трещины на тыльной стороне плиты, выколы диаметром 130 мм, обнажилась арматура
Марка и размер фибры	№ испытания	Работа удара, кг•м	Величина раскрытия трещин, мм*	Оценка состояния плиты
фибробетон со смешанным армированием				
фибра +сетка (длина фибры -30 мм, диаметр фибры- 0,8 мм)	1	1,84	-	Трещин не наблюдается
	2	2,76	0,066	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
	3	3,45	0,1	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
	4	4,6	1,33	Трещины на тыльной стороне плиты, небольшие выколы

*Определялась максимальная величина раскрытия трещин

Результаты испытаний неармированного фиброй бетона подтверждают известный факт «хрупкого» разрушения и невысокую ударную стойкость бетона при ударной нагрузке. Полученные данные рассматривались нами, как базовые для оценки стойкости фиброармированных плит ударным нагрузкам.

Показано, что трещины в некоторых испытываемых плитах с фиброй появляются при величине работы удара равной 1,38 и 1,84 кг•м, в то время как в неармированной бетонной плите при работе удара 0,69 кг•м. С ростом величины работы удара ширина раскрытия трещин всех плит возрастает в разы. Вместе с тем разрушение плит с фиброй при максимальном развитии трещин не происходит, и плиты при наличии сквозных трещин сохраняет свою форму и геометрию даже при многократном на них воздействии. Эти свойства фибробетона сохранились, например, при последовательном многократном испытании

плиты с фиброй FF3 при работе удара, вызвавшей первичное трещинообразование $A = 1,84 \text{ кг}\cdot\text{м}$ (табл. 4), а также при $A = 3,45 \text{ кг}\cdot\text{м}$ (табл. 5).

При величине работы удара $3,45 \text{ кг}\cdot\text{м}$ практически все плиты, армированные фиброй, имели сильные повреждения или ломались, а плиты, армированные сеткой из стальной проволоки и со смешанным армированием имели незначительное раскрытие трещин, что говорит о хорошей их трещиностойкости даже при большой работе удара.

Таблица 4

Результаты испытаний фибробетонной плиты при повторном приложении динамической нагрузки ($A=1,84 \text{ кг}\cdot\text{м}$), вызвавшей первичное появление трещин

№ испытания	Работа при ударе, $\text{кг}\cdot\text{м}$	Величина раскрытия трещин, мм	Оценка состояния плиты
1	1,84	0,07	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
2	1,84	0,1	Волосяные трещины на тыльной стороне плиты
3	1,84	0,2	Трещины на тыльной стороне плиты

Таблица 5

Результаты испытаний фибробетонной плиты при повторном приложении динамической нагрузки ($A=3,45 \text{ кг}\cdot\text{м}$), вызвавшей первичное появление трещин

№ испытания	Работа при ударе, $\text{кг}\cdot\text{м}$	Величина раскрытия трещин, мм	Оценка состояния плиты
1	3,45	0,17	Трещины на тыльной стороне плиты
2	3,45	0,33	Трещины на тыльной стороне плиты
3	3,45	0,8	Трещины с выколами и обнажением фибры

Испытания фибробетона на прочность при изгибе и сжатии проводились на образцах-балочках размером $4\times 4\times 16 \text{ см}$ и образцах-кубах размером $10\times 10\times 10 \text{ см}$. Результаты испытаний приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Результаты испытаний прочности при изгибе и сжатии фибробетона
(образцы-балочки $4\times 4\times 16 \text{ см}$)

№ испытания	Марка и размер фибры	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа
1	-	1,8	29,1
2	FS4N ($33\times 0,6\text{мм}$)	1,97	32,4
3	FS1 ($37\times 0,55\text{мм}$)	3,3	30,4
4	F1 ($30\times 0,8\text{мм}$)	1,85	29,6

Результаты испытаний прочности при сжатии из фибробетона
(образцы-кубы 10×10×10 см)

№ испытания	Марка и размер фибры	Предел прочности при сжатии, МПа
1	-	29,0
2	40×0,65 мм	32,8
3	FS1 (37×0,55 мм)	31,7
4	FS4N (33×0,6 мм)	29,4
5	50×1,0 мм	35,8
6	F1 (30×0,8 мм)	29,8

Результаты испытаний показывают рост прочности сталефибробетона при изгибе и сжатии по сравнению с обычным бетоном, что говорит о положительном влиянии на прочность бетона стальной фибры.

Заключение. В результате выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Содержание стальной фибры в бетоне повышает его стойкость к истиранию, что может обеспечить возможность снижения или полного исключения расхода стальной арматуры в железобетонных конструкциях, подвергающихся истирающему воздействию.
2. Увеличение глубины заделки (анкеровки) фибры в бетон способствует увеличению усилия сдвига фибры в бетоне и усилия выдергивания фибры из бетона, но при этом с ростом длины самой фибры усилие выдергивания фибры из бетона не возрастает, а наоборот снижается.
3. Введение стальной фибры способствует росту трещиностойкости бетона, а смешанное армирование бетона существенно увеличивает его трещиностойкость.
4. Прочность сталефибробетона при изгибе и сжатии возрастает по сравнению с обычным бетоном, что может способствовать в определенных случаях экономии материальных ресурсов (цемента, арматуры) при обеспечении неизменной требуемой прочности.

Применение дисперсного армирования стальной фиброй бетонных и железобетонных строительных конструкций позволяет увеличивать их сопротивляемость различным воздействиям.

Список литературы

1. ГОСТ 25192-2012 Бетоны. Классификация и общие технические требования. Введен в действ. 2013-07-01. М.: Стандартиформ, 2013. 6 с.
2. ВСН 56-97 Проектирование и основные положения технологий производства фибробетонных конструкций. Введ. в действ. 1997-07-01. М.: Департамент строительства г. Москвы. 76 с.
3. ГОСТ 13087-81. Бетоны. Методы определения истираемости. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 7 с.

References

1. GOST 25192-2012 Concrete. Classification and General technical requirements. Put into effect. 2013-07-01. Moscow: Standartinform, 2013. 6 p.
2. VSN 56-97 Design and basic provisions of production technologies of fiber concrete structures. «Yes», he said in action. 1997-07-01. Moscow: Department of construction of Moscow. 76 p.
3. GOST 13087-81. Concretes. Methods for determination of resistance to abrasion. M.: IPK Publishing house of standards, 2003. 7 p.

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

Николенко Сергей Дмитриевич – канд. техн. наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности Воронежского государственного технического университета

Козодаев Сергей Петрович – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета; старший научный сотрудник Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

УДК543.5

**КИНЕТИКА И МАКРОКИНЕТИКА ИОНООБМЕННЫХ
И СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Л.А. Синяева^{1}, Р.Х. Хамизов²*

¹*Воронежский государственный университет*

Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская пл. 1,

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
РАН (ГЕОХИ РАН), Российская Федерация, 119991, Москва, Косыгина, 19*

**Адрес для переписки: Синяева Лилия Александровна, E-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru*

В обзоре рассмотрены современные математические модели, описывающие кинетику и макрокинетику ионообменных и сорбционных процессов, происходящих на границе раздела твердой и жидкой фазы, в частности, описаны закономерности формирования и перемещения концентрационных профилей компонентов по слою сорбционного материала. Обсуждены экспериментальные данные и теоретические расчеты различных изотерм сорбции. Показано, что существующие представления еще требуют дальнейшего развития, однако уже сейчас могут быть полезными для описания многих современных технологических процессов в области концентрирования и разделения веществ.

Ключевые слова: ионный обмен, сорбция, ионообменные смолы, сорбенты, кинетика, макрокинетика

**KINETICS AND MACROKINETICS OF ION-EXCHANGE AND
SORPTION PROCESSES**

L.A. Sinyaeva^{1}, R.Kh. Khamizov²*

¹*Voronezh State University, 394018, Voronezh, University Square 1,*

²*Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
RAN (GEOCHI RAN), 119991, Moscow, Kosygina, 19*

**Correspondence address: Sinyaeva Liliya Alexandrovna, liliya.sinyaevavsu@mail.ru*

The review discusses modern mathematical models that describe the kinetics and macrokinetics of ion-exchange and sorption processes occurring at the interface between solid and liquid phases, in particular, describe the patterns of formation and movement of the concentration profiles of components along a layer of sorption material. Experimental data and theoretical calculations of various sorption isotherms are discussed. It is shown that the existing ideas still require further development, but now they can be useful for describing many modern technological processes in the field of concentration and separation of substances.

Keywords: ion exchange, sorption, ion exchange resins, sorbents, kinetics, macrokinetics

1. Краткое описание классического подхода к кинетике

1.1. Кинетика

Кинетика ионного обмена и молекулярной сорбции описывает зависимость концентраций компонентов в фазах от времени в ходе достижения равновесия.

Если все соотношения равновесия, как мы видели, могут быть выведены из условия сохранения энергии, то таким же образом, все соотношения для кинетики и динамики ионного обмена могут быть выведены из общего условия сохранения вещества в данной фазе. Например, мы можем утверждать, что в любом микрообъеме раствора (вокруг любой точки) изменения концентрации во времени должны компенсироваться изменениями в пространстве, если нет перехода вещества между фазами [1]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + \sigma, \quad (1)$$

где j_i – плотность потока компонента, $(-\sigma)$ – скорость переноса компонента в фазу ионита.

Для описания кинетики ионного обмена удобно использовать показанные на рис. 1 изображения, из которых первое демонстрирует схему обтекания сферической гранулы ионита раствором. Если раствор в глубине жидкой фазы движется с линейной скоростью v_0 относительно неподвижного сорбента, то легко понять, что из-за сил трения эта скорость будет уменьшаться с приближением к поверхности сорбента и непосредственно около поверхности станет равной нулю. Физически это можно представить себе так, что вокруг сферической поверхности зерна ионита формируется пленка раствора с неподвижной границей на поверхности и размытой диффузионной границей с фазой раствора. Математически удобно представить себе полностью неподвижную пленку с толщиной δ , зависящей от задаваемой линейной скорости жидкости в глубине ее фазы: чем больше v_0 тем меньше δ . Такая физическая модель, называемая пленкой Нернста, часто используется для описания диффузионных процессов. Если «вырезать» микроскопический участок, как показано на фиг. 1 рис. 1 прямоугольником, настолько малой толщины, что нельзя увидеть кривизну межфазной границы, то пленка Нернста, расположенная между фазами раствора и сорбента будет выглядеть так, как это показано на фигурах (2-4) рисунка.

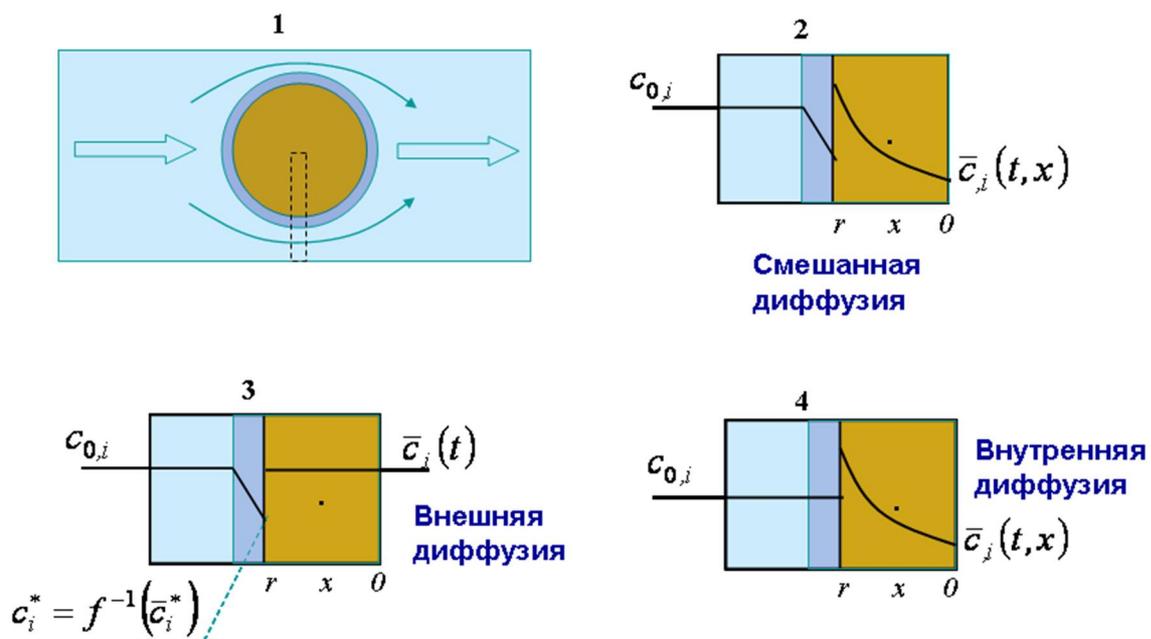


Рис. 1. Схема обтекания раствором зерна сорбента (1) и концентрационные профили компонента в фазах вблизи границы раздела фаз (2-4) для различных диффузионных механизмов

В общем случае, кинетика процесса массопереноса может определяться диффузионным торможением, как в жидкой, так и в твердой фазах. Тогда распределение концентраций некоторого i -компонента в фазах будет выглядеть так, как показано на фигуре 2. Более простые случаи показаны на фигурах 3 и 4. При внешнедиффузионном механизме компонент успевает практически мгновенно равномерно распределиться в фазе сорбента, а в случае внутридиффузионного механизма равномерное распределение наблюдается в жидкой фазе, включая диффузионную пленку.

Для простоты ограничимся рассмотрением внутридиффузионной и внешнедиффузионной задач.

Внутридиффузионная задача (фиг. 4 на рис. 1) характеризуется следующими условиями:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \quad j = -D \operatorname{grad} \bar{c}_i, \quad -\sigma = \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t}. \quad (2)$$

Подстановка этих выражений в основное уравнение сохранения вещества (1) сразу дает привычную форму диффузионного уравнения Фика 2-го рода:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial x^2}. \quad (3)$$

При определенных граничных условиях, в частности постоянстве во времени концентрации $c_{0,i}$ и линейной изотерме на границе раздела фаз ($\bar{c}_i^* = \Gamma c_i^*$), оно решается в виде бесконечного быстро сходящегося ряда (аналогичного решению для уравнения теплопроводности) [2]:

$$q = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp(-n^2 \pi^2 T), \quad (4)$$

где $q = \frac{\bar{c}_i(t)}{\bar{c}_{i,\infty}}$ и $T = \frac{\bar{D}_i t}{r^2}$.

Часто на практике используются асимптотические приближения для малых и больших значений «безразмерного» времени T .

Для больших значений времени:

$$q = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-\pi^2 T). \quad (5)$$

Для малых значений времени:

$$q_i = 2 \frac{\bar{S}}{\bar{V}} \sqrt{\frac{\bar{D}_i t}{\pi}}. \quad (6)$$

Внешнедиффузионная задача (фиг. 3 на рис. 1) легко формулируется из условий материального баланса. Например, для зерна сорбента сферической формы объемом \bar{V} и площадью поверхности \bar{S} очевидно, что единственным источником накопления компонента во времени в объеме зерна является стационарный поток через его поверхность:

$$\bar{V} \cdot \frac{d\bar{c}_i}{dt} = j_i \cdot \bar{S}, \quad (7)$$

где: $\bar{V} = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3$, $\bar{S} = 4\pi r^2$, $j = -D_i \text{grad} c_i$.

Подстановка этих выражений в (7) дает кинетическое уравнение внешнедиффузионного переноса:

$$\frac{d\bar{c}_i}{dt} = \frac{3D_i}{r\delta} (c_{0,i} - c_i^*) = \beta (c_{0,i} - c_i^*), \quad (8)$$

где β – коэффициент внешнего массопереноса, а c_i^* легко определяется из уравнения обратного условию изотермы (см. фиг. 3) в предположении, что на границе раздела фаз равновесие устанавливается мгновенно.

Следует также остановиться на широко используемом для макрокинетических расчетов на «неградиентном» диффузионном кинетическом уравнении с линейной движущей силой [1-3], а именно, приближенном уравнении Тихонова – Глюкауфа в применении к единичной грануле сорбента объемом ω , содержащий сорбируемый компонент « i »:

$$\frac{dq_{t,i}}{dt} = k_{i,l}(\bar{c}_{s,i} - q_{t,i}), \quad (9)$$

где $k_{i,l}$ – коэффициент массопереноса, $q_{t,i}$ – концентрация компонента, а $\bar{c}_{s,i}$ – концентрация на поверхности сорбента. Еще в позапрошлом веке эмпирическое уравнение такого типа было предложено Лагергреном для описания процесса адсорбции на границе раздела жидкость-твердое тело [4]. Особенностью уравнения является то, что движущая сила массопереноса будет определяться не градиентом концентраций в фазе, а разностью между граничным значением концентрации и ее средним значением (текущим) в сорбенте. Уравнение (3) в общем случае можно использовать для описания смешанно-диффузионного процесса сорбции.

1.2. Макрокинетика. Задача в колонне.

Макрокинетика (чаще называемая динамикой) описывает закономерности формирования, и перемещения концентрационных профилей компонентов по слою сорбционного материала. Пусть имеется сорбционная колонна, заполненная плотным слоем зерен ионита, которые занимают в пределах высоты этого слоя долю физического объема $(1 - \varepsilon)$, где ε – доля объема между зернами, занимаемая раствором. Через колонку в направлении оси x пропускается раствор с определенной линейной скоростью. В любом сечении колонны, все параметры, включая линейную скорость, а также концентрации компонента в растворе и в ионите, можно приводить, используя их физическое значение (только для одной из фаз) или нормируя на весь объем колонны в пределах высоты слоя сорбента. Если поток компонента определяется только линейной скоростью

пропускания компонента и его концентрацией в фазе раствора, то связи между физическими значениями параметров, а также их значениями в единых координатах колонны можно сформулировать следующим образом:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^\bullet}{\partial t} = \frac{\partial c_i}{\partial t}, j = \varepsilon v^\bullet c_i = v c_i, \sigma = (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{c}_i^\bullet}{\partial t} = \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t}. \quad (10-12)$$

Подстановка условий (10)-(14) в варианте, когда значения параметров даны для всей колонны в основное условие сохранение массы (12) приводит сразу же к условию материального баланса в динамике сорбции или ионного обмена:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + v \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0. \quad (13)$$

Вся система уравнений динамики, помимо условия материального баланса, включает также уравнение для равновесия, а также кинетики массопереноса в любом сечении колонны. Если помимо потока $j = v c_i$, есть еще другие не-диффузионные потоки, например, конвективные переносы за счет разниц в плотностях и т. д., то их также следует учитывать при подстановке в уравнение (12). В качестве примера приведем далее систему уравнений динамики ионного обмена в самом общем виде.

Математические модели могут быть созданы только после изучения физико-химических особенностей ионообменной системы, позволяющего выявить, в том числе, и основные определяющие процесс параметры. Большинство ионообменных процессов осуществляется в динамическом режиме, т. е. в колоннах с направленным относительным перемещением раствора или сорбента, иначе ионообменных фильтрах. Поэтому разработанное математическое и программное обеспечение основано на теории динамики сорбции, о которой говорилось выше и которая будет здесь изложена применительно к особенностям технологической реализации ионообменных процессов.

В общем виде все технологические ионообменные процессы должны быть описаны уравнениями динамики обмена многокомпонентных смесей [3-6]: уравнение (14) представляет собой описание массопереноса в колонне, уравнение (15) показывает связь между усредненной и локальной (по радиусу) концентрацией компонента в сорбенте, уравнения (16) и (17) описывают кинетику массопереноса из раствора в зерно и по зерну сорбента.

$$v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}; \quad (14)$$

$$\bar{c}_i = \frac{3(1-\varepsilon)^R}{R^3} \int_0^R \bar{c}_i^{(s)}(r,t,x) r^2 dr; \quad (15)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \beta_i \left[c_i - f^{-1} \left(\bar{c}_i^{(s)} \Big|_{r=R} \right) \right]; \quad (16)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i^{(s)}(r,t)}{\partial t} = \bar{D}_i \frac{\partial^2 \bar{c}_i^{(s)}(r,t)}{\partial r^2}; \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{c}_i^{(s)}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (18)$$

$$\bar{c}_i^s \Big|_{r=R} = \varphi_i(c_1^*, c_2^*, \dots, c_n^*). \quad (19)$$

С основными начальными и граничными условиями:

$$\bar{c}_i(x,0) = (1-\varepsilon) \bar{c}_i^{(s)}(x,r,0) = 0; \quad (20)$$

$$c_i(0,t) = c_{0,i}. \quad (21)$$

Уравнение (18) является условием симметрии для сферического зерна, уравнение (19) описывает равновесие ионного обмена по каждому из компонентов на границе зерна сорбента.

В написанных выше дифференциальных уравнениях и краевых условиях: $i = 1, 2, \dots, n$ – номер компонента; $c_{0,i}$ – исходная концентрация i -го иона в рас-

творе. В общем случае она может изменяться со временем: $c_i(o, t) = \psi_i(t)$ и тогда такие уравнения для всех компонентов образуют n дополнительных граничных условий для описания системы.

$c_i = c_i(x, t)$ – концентрация i -го иона в растворе;

$\bar{c}_i = \bar{c}_i(x, t)$ – концентрация i -го иона (усредненная) в сорбенте;

$\bar{c}_i^{(s)}$ – локальная концентрация i -го иона в зерне сорбента;

$c_i^* = c_i^*(x)$ – равновесная концентрация i -го иона в растворе. В допущении, что на границе между сорбентом и раствором устанавливается мгновенное равновесие, можно считать, что $c_i^* = c_i^S$, где c_i^S – концентрация i -го компонента в растворе на границе с зерном сорбента.

v – линейная скорость потока жидкости в колонне;

R – радиус зерна;

r – координата по радиусу зерна;

ε – доля пространства между зёрнами (порозность слоя сорбента в колонне);

β – коэффициент массопереноса (из раствора в сорбент, например, в с^{-1})

\bar{D}_i – коэффициент внутренней диффузии i -го иона (например, в $\text{см}^2/\text{с}$);

D_L – коэффициент продольного переноса компонента в колонне (в $\text{см}^2/\text{с}$, в связи с конвекцией, разницей в плотностях и всеми другими процессами перемешивания, не связанными с молекулярной диффузией);

x – координата по длине колонны;

t – координата по времени.

В многокомпонентной динамике сорбции число уравнений материального баланса, кинетики и изотермы должно быть записано для каждого компонента системы. Для математического решения система уравнений, записанная в общем виде, должна быть конкретизирована по механизму кинетики (внешняя и внутренняя диффузия, смешанный механизм), по типу изотермы (линейная, выпуклая, сильно выпуклая) и по виду краевых условий.

2. Модели кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме

На рубеже конца 90-х и начала 2000-х годов появились работы [7-9], показавшие весьма простой и почти универсальной прием для описания экспериментальных данных с помощью линеаризованных кинетических уравнений псевдо-второго порядка. К описанию кинетики сорбции определился практически типовой однообразный подход, который состоит в следующем: экспериментальные результаты сравнивают с линеаризованными интегральными формами кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков:

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{c}_t}{q_e}\right) = -k_I t, \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{II} q_\infty^2} + \frac{t}{q_\infty}, \quad (22-23)$$

где q_t и q_∞ – текущая и равновесная концентрации в сорбенте (усредненная), соответственно, k – константы скорости реакции.

При наибольшем совпадении результатов экспериментальных данных с уравнением (22) предусматривается диффузионный механизм сорбционного процесса, а при лучшем совпадении с уравнением (23) создается вывод о том, что лимитирующей стадией сорбционных процессов являются взаимодействия типа адсорбат-адсорбат (наибольший вклад химических реакций).

В качестве теоретического объяснения возможностей и условий, когда диффузионные процессы могут подчиняться уравнениям, выведенным для описания химических реакций [13] в литературе сделано несколько попыток [10-12]. В работе [14] показана возможность вывода интегрального уравнения псевдо-второго порядка из кинетического уравнения Ленгмюра. Если мы имеем дело с непостоянными граничными условиями массопереноса то можно сказать, что во всех случаях возникает возможность неоднозначного понимания диффузионных процессов. Такие условия чаще всего связаны с применением наиболее простых экспериментальных методик изучения кинетики сорбции в ограниченном объеме, когда в ходе массопереноса существенным образом изменяется концентрация сорбируемого компонента в растворе. В работах [15, 16] была сделана попытка более точно показать, почему при определенных из-

вестных упрощениях нелинейные кинетические уравнения с непостоянными краевыми условиями приводятся к общим видом разностных кинетических уравнений первого и второго порядков. Рассмотрим основные положения этих работ.

Моделирование кинетических процессов.

Будем использовать описанное в разделе 1 диффузионное кинетическое уравнение (9) с линейной движущей силой для описания смешанно-диффузионного процесса сорбции:

$$dq_{t,i}/dt = k_{i,l}(\bar{c}_{s,i} - q_{t,i}). \quad (24)$$

В качестве упрощения можно рассматривать внутридиффузионную задачу, в которой концентрация компонента в любой точке раствора будет одна и та же. Если в ходе массообмена концентрация постоянна и остается равной исходной концентрации, то мы имеем дело с граничным условием $c_{0,i} = Const$. В этом случае предполагаем, что $q_{s,i} = q_{\infty,i} = f(c_{0,i})$, где $q_{\infty,i}$ – равновесная концентрация в объеме сорбента. На практике такое условие может быть выполнено с наилучшим приближением, например, при обтекании зерна сорбента большим объемом раствора V в динамическом процессе, или в статике в реакторе с объемом V (в экспериментах обычно: $\omega/V \ll 1$), так, чтобы проводилось условие:

$$V \cdot c_{0,i} \gg \omega \cdot q_{s,i}. \quad (25)$$

В некоторых выкладках индекс « i » опустим и рассмотрим кинетику в ограниченном объеме, когда условие (25) не будет выполняться. Тогда концентрация в растворе в ходе процесса массообмена будет уменьшаться со временем, т. е. $c_s = c_s(t)$, причем из условия материального баланса: $\Delta c \cdot V = \Delta q \cdot \omega$ при $q_0 = 0$ следует:

$$c_s(t) = \left(c_0 - \frac{\omega}{V} q_t \right). \quad (26)$$

Уравнение диффузионной кинетики для ограниченного объема в общем виде может быть записано как:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_I \left[f \left(c_0 - q_t \frac{\omega}{V} \right) - q_t \right]. \quad (27)$$

1. Линейная изотерма

Изотерма равновесия линейна, а именно: $q_s(t) = \Gamma \cdot c(t) = \Gamma \cdot (c_0 - \omega q_t / V)$. Тогда из уравнения (26) можно получить следующее соотношение:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_I (1 + \Gamma \omega / V) \left[\frac{\Gamma c_0}{1 + \Gamma \omega / V} - q_t \right]. \quad (28)$$

При подстановках: $k_I (1 + \Gamma \omega / V) = k_I^*$, $q_e / (1 + \Gamma \omega / V) = q_e^*$ записываем:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_I^* (q_e^* - q_t), \quad (29)$$

q_e^* – константа, связанная с равновесной концентрацией компонента в сорбенте.

Для кинетики в ограниченном объеме при линейной изотерме математическая форма уравнения первого порядка сохраняется, однако, необходимо учесть значение $\Gamma \omega / V \neq 0$, для того чтобы в дальнейшем рассчитать корректные значения коэффициента массопереноса. Если сравнить экспериментальные данные, в ограниченном и неограниченном объемах, можно заметить, что коэффициент массопереноса в первом случае оказывается больше ($k_I^* > k_I$) при том, что время достижения равновесия может увеличиваться в связи с уменьшением «движущей силы» массопереноса $q_e^* - q_t$ в каждый момент времени по

сравнению с $q_e - q_t$. Значение равновесной концентрации компонента в сорбенте q_e^* , полученное в эксперименте с ограниченным объемом, соответствует конечной концентрации компонента в растворе $q_e^* = \Gamma c_e$. Действительно, из условия материального баланса следует, что $c_e = c_0 - q_e^* \omega/V$. Тогда соблюдается равенство: $q_e^* = \Gamma(c_0 - q_e^* \omega/V)$, решение которого относительно q_e^* имеет вид:

$$q_e^* = \Gamma c_0 / (1 + \Gamma \omega/V). \quad (30)$$

Уравнение (29) интегрируется в виде уравнения (22), которому могут подчиняться результаты экспериментальных данных по кинетике сорбции в ограниченном объеме.

2. Изотерма Ленгмюра

Предположим, что изотерма сорбции является нелинейной, а именно, изотерму Ленгмюра с константой A . Текущую концентрацию компонента на поверхности сорбента, имеющего полную емкость q_Σ , можно записать как:

$$q_s(t) = f(c) = \frac{Aq_\Sigma(c_0 - \omega q_t/V)}{1 + A(c_0 - \omega q_t/V)} = \frac{\alpha(1-x)}{1 + \beta(1-x)}, \quad (31)$$

$c = c(t) = c_0 - \omega q_t/V$, $x = \omega q_t/(Vc_0) = q_t \gamma$, $\alpha = Aq_\Sigma c_0$, $\beta = Ac_0$, (размерность константы A обратна размерности c , размерность константы γ обратна размерности q , α имеет размерность q , а параметры: β, x – безразмерны).

Кинетическое уравнение (24) после соответствующих преобразований можно привести к следующему виду:

$$\frac{dx}{dt} = k_I \left[\frac{\gamma \alpha (1-x)}{1 + \beta(1-x)} - x \right] = k_I \left[\frac{\frac{\gamma \alpha}{\beta} - x \left(\frac{\gamma \alpha + 1 + \beta}{\beta} - x \right)}{\frac{1 + \beta}{\beta} - x} \right], \quad (32)$$

k_I – кинетический коэффициент, t^{-1} .

Рассмотрим уравнение (32) для случаев, когда выполняется условие: $(1 + \beta)/\beta \gg x$ (при этом, очевидно, выполняется также условие: $(\gamma\alpha + 1 + \beta)/\beta \gg x$). Так как $0 < x \leq \omega q_{\infty}/(Vc_0)$ – переменная, то достаточно создать различие этих величин более чем на порядок при значении x в области «половинной сорбции» для кинетической кривой, что можно сформулировать (с учетом значений безразмерных переменных) в форме критерия, где физический смысл состоит в корректной постановке кинетического эксперимента:

$$KR_L = \frac{V(1+Ac_0)}{5A\omega q_e} \geq 1. \quad (33)$$

Для дальнейшего анализа можно провести различные варианты упрощений уравнения (32). Изменение числителя приводит нас обратно в область неограниченного объема (или малых концентраций). Из условия «насыщения» кинетической кривой: $x \Rightarrow x_{\infty}$ и $dx/dt \Rightarrow 0$ следует: $\gamma\alpha - (\gamma\alpha + 1 + \beta)x \Rightarrow 0$, что при введенных обозначениях легко сводится к условию для неограниченного объема: $\omega q_e/Vc_0 \Rightarrow 0$. Если, например, в уравнении (32), упростить и числитель, и знаменатель то получится приближенное соотношение в виде кинетического уравнения первого порядка с постоянным граничным условием:

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{k_I}{1+\beta} [\gamma\alpha - (\gamma\alpha + 1 + \beta)x]; \quad (34)$$

или:

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_I \left(1 + \frac{\omega q_e}{Vc_0}\right) \left[\frac{q_e}{1+\omega q_e/(Vc_0)} - q_t\right] = k_I^* (q_{e,I}^* - q_t), \quad (35)$$

(выражение (35) сводится к уравнению (29) в случае линейной изотермы при $q_{e,I}/c_0 = \Gamma$).

Таким образом, при выполнении условия (11) кинетика сорбции в ограниченном объеме с лучшим приближением может быть описан уравнением псевдо-первого порядка.

В случае, когда проводится упрощение в выражении (32) только в знаменателе, потребуются более серьезные выкладки, которые были сделаны в работе [15] и показано, что:

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_I^*(q_e^* - q_t) + k_{II}^*(q_e^{**} - q_t)^2, \quad (36)$$

с константами:

$$k_I^* = k_I \left[1 + \frac{q_e \omega (3 - 4Ac_0)}{7Vc_0} \right], \quad q_e^* = \frac{q_e}{49} \left[\frac{49 - 4(1 + Ac_0)^2 \frac{q_\Sigma \omega}{Vc_0}}{1 + \frac{q_\infty \omega (3 - 4Ac_0)}{7Vc_0}} \right]; \quad (37, 38)$$

$$k_{II}^* = \frac{k_I q_e \omega}{q_\Sigma V c_0}, \quad q_e^{**} = \frac{2q_\Sigma}{7} (1 + Ac_0) = \frac{2q_e (1 + Ac_0)^2}{7 Ac_0}, \quad (39, 40)$$

при $q_\infty = \alpha / (1 + \beta) = Aq_\Sigma c_0 / (1 + Ac_0)$ и коэффициенте массопереноса k_I в исходном кинетическом уравнении (нелинейном) (32) (размерность k_{II}^* соответствует размерности: $q^{-1} \cdot t^{-1}$, q_∞, q_Σ и A – значения параметров изотермы Ленгмюра).

Таким образом, приближенное решение нелинейного кинетического уравнения с граничным условием $q_s(t)$ для области концентраций, соответствующих нелинейной части изотермы Ленгмюра, приводит к сумме 2-х дифференциальных уравнений, соответственно, для псевдо-первого и псевдо-второго порядков с постоянными параметрами q_e^* и q_e^{**} , определяемыми свойствами сорбционного материала и варьируемыми условиями кинетического эксперимента. В работе [17] такое выражение было впервые выведено с помощью преобразования классического кинетического уравнения Ленгмюра [18]. Авторы [17] показали, что при одном и том же значении q_e в каждом из членов суммарного кинетического уравнения, в зависимости от величин соответствующих кинетических коэффициентов, последнее сводится либо к кинетике псевдо-первого, либо псевдо-второго порядка. При соизмеримых величинах q_e^*

и q_e^{**} в уравнении (35) и условии $k_{II}^* q_e \ll k_I^*$, можно согласиться с авторами работы [17] и использовать приближенное уравнение псевдо-первого порядка. Для понимания физической причины такой возможности следует отметить, что вклады составляющих суммарного процесса могут быть разнесенными во времени, т. е., существенная часть кинетического процесса может проходить на временной стадии, когда влиянием вклада кинетики псевдо-второго порядка можно пренебречь. Запишем выражение (36) в форме, учитывающей отдельно вклады каждого из составляющих общего кинетического процесса:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{dq_{t,I}}{dt} + \frac{dq_{t,II}}{dt} \approx k_I^* [(q_e^* - q_{t,II}) - q_{t,I}] + k_{II}^* [(q_e^{**} - q_{t,I}) - q_{t,II}]^2. \quad (41)$$

Если на стадии процесса кинетики сорбции, соответствующей интервалу времени $0 < t \leq t_I$, выполняется условие: $q_{t,II} \ll q_e^*$, то можно отдельно интегрировать первое из двух слагаемых суммы выражения (41) в виде решения для кинетического уравнения первого порядка:

$$q_{t,I} \approx q_e^* [1 - \exp(-k_I^* t)], \quad t_{0.5,I} \approx -\frac{\ln 0.5}{k_I^*} \approx \frac{0.69}{k_I^*}. \quad (42, 43)$$

Наоборот, начиная с какого-то времени $t \geq t_{II}$, можно считать, что кинетический процесс в соответствии с уравнением (42) достигает насыщения, т. е., соответствует еще одному условию: $q_{t,I} \approx q_e^*$, то можно отдельно интегрировать второе составляющее суммы выражения (42) в форме решения для кинетического уравнения второго порядка:

$$q_{t,II} \approx \frac{(q_e^{**} - q_e^*)^2 k_{II}^* t}{1 + (q_e^{**} - q_e^*) k_{II}^* t}, \quad t_{0.5,II} \approx \frac{1}{k_{II}^* (q_e^{**} - q_e^*)}. \quad (44, 45)$$

Значения $t_{0.5}$ в уравнениях (43) и (45) соответствуют характерным временам кинетических процессов. Возможное разнесение во времени отдельных кинетических процессов можно описать следующим выражением:

$$\frac{t_{0.5,II}}{t_{0.5,I}} \approx 5.8 \frac{1 + \frac{q_e \omega (1 - A c_0)}{2 V c_0}}{\frac{q_e (q_e \omega)}{q_\Sigma (V c_0)} \left\{ \frac{(1 + A c_0)^2}{A c_0} - \frac{1}{4} \left[\frac{16 - (1 + A c_0)^2 \frac{q_\Sigma \omega}{V c_0}}{1 + \frac{q_e \omega (1 - A c_0)}{2 V c_0}} \right] \right\}} \quad (46)$$

При некоторых похожих для экспериментов в ограниченном объеме масштабах значений: $q_\Sigma \omega / (V c_0) < 1$ и $A c_0 \sim 1$ заведомо выполняются оба условия, и характерные времена могут различаться больше, чем на порядок.

На рис. 2 схематично представлены интегральные кинетические кривые (q_t/q_e) для отдельных составляющих суммарного процесса: $q_t = q_{t,I} + q_{t,II}$.

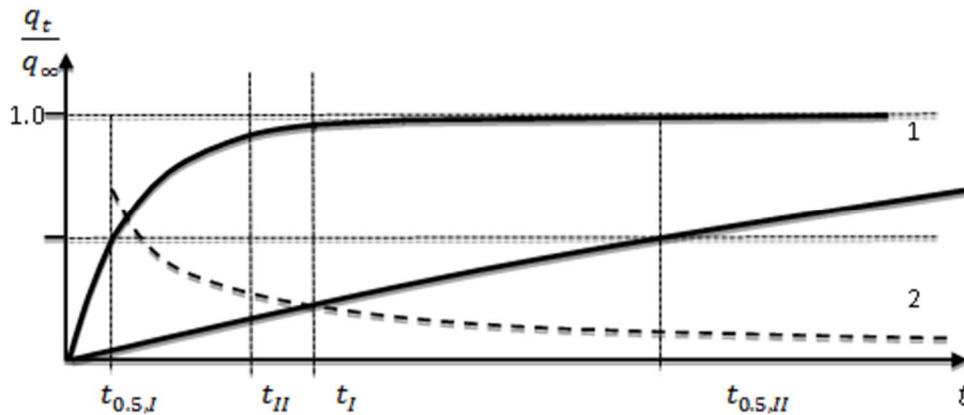


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые (q_t/q_e) для отдельных составляющих суммарного процесса: $q_t = q_{t,I} + q_{t,II}$.

При выборе границ интервалов t_I и t_{II} и условий 1-2, обеспечивающих возможность использования приближенных решений (43) и (45), нет необходимости держать точность больше, чем задается экспериментальными погрешностями в ограниченном объеме, в котором измеряется убывающая со временем концентрация сорбируемого компонента в растворе. Для баланса $q_t = V(c_0 - c_t)/\omega$ легко показать дифференцированием q_t по всем переменным с последующим переходом к конечным разностям, что максимальная относительная ошибка определения емкости сорбента по данному компоненту в кинетическом эксперименте зависит от суммы соответствующих относительных ошибок определения объемов (или масс) раствора и сорбента, а также измерения концентраций в растворе [19]:

$$\frac{\Delta q_t}{q_t} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta \omega}{\omega} + 2 \frac{\Delta c}{c} \frac{c_o}{c_o - c_t} > 2 \frac{\Delta c}{c} \frac{V c_o}{\omega q_t}. \quad (47)$$

Например, при относительной погрешности определения концентрации ($\Delta c/c = 0.03$) возможная погрешность: $\Delta q/q$ в любой точке кинетической кривой является убывающей во времени функцией.

Интегральная кинетическая кривая показывает возможные значения относительной погрешности определения емкости сорбента (рис. 2). Условия 1, 2 и значения границ интервалов t_{I} и t_{II} подобраны так, что $q_{t,II}/q_e^* < (\Delta q/q)_{exp}$ и $(q_e^* - q_{t,I})/q_e^* < (\Delta q/q)_{exp}$.

Рассмотрим общий кинетический процесс, определяемый суммой кривых 1 и 2 на стадии $t \geq t_{II}$. Кинетическая кривая 2 описывается линейризованным уравнением псевдо-второго порядка типа (2), получаемым с помощью преобразования выражения (45):

$$\frac{t}{q_{t,II}} \approx \frac{1}{k_{II}(q_e^{**} - q_e^*)^2} + \frac{t}{q_e^{**} - q_e^*}. \quad (48)$$

Кинетическая кривая 1 соответствует условию: $q_{t,I} \approx q_{\infty}^*$, откуда следует:

$$\frac{t}{q_{t,I}} \approx \frac{t}{q_e^*}. \quad (49)$$

Просуммировав правые и левые части выражений (27) и (28), и умножив на 1/4, получим следующее выражение:

$$\frac{t}{4 q_{t,I} q_{t,II} / q_t} \approx \frac{1}{k_{II} [2(q_e^{**} - q_e^*)]^2} + \frac{t}{4(q_e^{**} - q_e^*) q_e^* / q_e^{**}}. \quad (50)$$

В знаменателях крайних частей выражения (50) мы имеем среднегармонические величины от $q_{t,I}$ и $q_{t,II}$, а также $(q_e^{**} - q_e^*)$ и q_e^* , близкие к значениям q_t и q_e^{**} , соответственно. Покажем это на примере левой части выражения (50). Действительно, при $q_t = q_{t,I} + q_{t,II} \approx q_e^* + q_{t,II}$:

$$\left(\frac{\Delta q}{q}\right)_{theor} = \frac{q_t^{-4} q_{t,I} q_{t,II} / q_t}{q_t} \approx \frac{(q_e^* - q_{t,II})^2}{(q_e^* + q_{t,II})^2} < \left(\frac{\Delta q}{q}\right)_{exp} \approx 0.12 \frac{q_e^{**}}{q_t}, \quad (51)$$

при $q_t > 0$ и принятых ранее допущениях по экспериментальным погрешностям.

Таким образом, уточняя выводы, сделанные в работе [17], отметим, что для кинетического процесса, представляемого в виде суммы дифференциальных кинетических уравнений, соответственно, для псевдо-первого и псевдо-второго порядков с параметрами q_e^* и q_e^{**} и с разнесенными значениями характерных времен половинной сорбции, всегда можно найти приближенное решение типа уравнения (48), описывающее суммарный процесс для всей кинетической кривой, кроме начального ее участка. Первообразная такого решения имеет вид дифференциального уравнения псевдо-второго порядка:

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_{II}^* (\langle q_e^{**} \rangle - q_t)^2, \quad (52)$$

где $\langle q_e^{**} \rangle = 4(q_e^{**} - q_e^*)q_e^*/q_e^{**}$.

Ранее нами было показано, что при определенных допущениях кинетический процесс может быть также приближенно описан уравнением псевдо-первого порядка (35). Математические «уловки», которые были использованы в ходе проведенного анализа состоят в том, что нам удалось в кинетическом уравнении (24) заменить переменное граничное значение q_s на постоянные величины: $q_{e,I}^*$, q_e^* и q_e^{**} или $\langle q_e^{**} \rangle$ (для удобства обращения), добиваясь того, чтобы в исследуемой области изменений аргумента t приближенные значения функции q_t практически не искажались по сравнению с тем, если бы решалось нелинейное кинетическое уравнение первого порядка с переменным граничным условием.

Для описания кинетики процесса сорбции свинца, кадмия и некоторых других тяжелых металлов на природном цеолите – клиноптилолите Бланчардом с соавторами было предложено кинетическое уравнение псевдо-второго порядка, в предположении, что лимитирующей стадией в таких процессах является

химическая реакция обмена двухзарядных ионов на однозарядный ион натрия [20]. Благодаря, прежде всего, работам Хо и Маккея [7, 8] модель псевдо-второго порядка стала широко известной и популярной.

Особенность этой модели, сделавшей ее весьма привлекательной для неопытных исследователей состоит в том, что любая кинетическая кривая, построенная так, что ее часть, близкая к равновесию, занимает существенную долю от времени, отложенного на оси абсцисс, с хорошим коэффициентом корреляции будет описываться уравнением (23), что имеет показанное ранее объяснение: из $q_t \approx q_e$ следует: $t/q_t \approx t/q_e$. При возможных больших экспериментальных погрешностях для начальных участков кинетической кривой, полученной в эксперименте с ограниченным объемом, написанное выше выражение и уравнение (23) могут совпадать в рамках таких погрешностей.

3. Изотерма БЭТ

Рассмотрим нелинейную изотерму равновесия в рамках теории полимолекулярной сорбции БЭТ, адаптированной для жидких сред [21], с константами A_M и A_P , соответственно, для мономолекулярного слоя (Ленгмюровской сорбции) и заполнения полислоев. Текущую концентрацию компонента на поверхности сорбента, имеющего полную емкость монослоя q_Σ , можно записать следующим образом:

$$q_s(t) = \frac{A_M q_\Sigma (c_0 - \omega q_t / V)}{\{[1 - A_P (c_0 - \omega q_t / V)][1 - A_P (c_0 - \omega q_t / V) + A_M (c_0 - \omega q_t / V)]\}} \quad (53)$$

Для распространенного случая, когда: $A_M \gg A_P$ с учетом обозначений, похожих на введенные ранее: $\alpha = A_M q_\Sigma c_0$, $\beta_M = A_M c_0$, $\beta_P = A_P c_0$, $x = \omega q_t / (V c_0) = \gamma q_t$, кинетическое уравнение (24) с учетом (53) после соответствующих преобразований можно привести к виду:

$$\frac{dx}{dt} = k_I \gamma \left[\frac{\alpha(1-x)}{[1 - \beta_P(1-x)][1 + \beta_M(1-x)]} - \frac{x}{\gamma} \right] \quad (54)$$

Правую часть выражения (54) разложим в ряд Тейлора (при $x < 1$, вокруг точки $x = 0$) и получим коэффициенты для трех первых членов такого ряда:

$$f_P(0) = \frac{k_I \gamma \alpha}{(1-\beta_P)(1+\beta_M)}, \quad f_P'(0) = -k_I \gamma \left(\frac{\alpha}{(1-\beta_P)(1+\beta_M)} + \frac{1}{\gamma} \right); \quad (55, 56)$$

$$f_P''(0) = \frac{k_I \gamma \alpha}{(1-\beta_P)^3(1+\beta_M)^3} \left(\frac{\beta_M}{(1+\beta_M)} - \frac{\beta_P}{(1-\beta_P)} \right). \quad (57)$$

Отметим, что $f(0) > 0$ и $f'(0) < 0$ при $\beta_P < 1$, а $f''(0) \geq 0$ только при положительном значении выражения в последней скобке, т. е., при соблюдении условия: $[\beta_M/(1-\beta_P)]/[\beta_P/(1+\beta_M)] > 1$. Оба условия могут быть сформулированы в виде критерия:

$$KR_{BET} = \frac{A_M[1-A_P c_0]}{A_P[1+A_M c_0]} \geq 1. \quad (58)$$

С учетом найденных коэффициентов можно записать соотношения:

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{k_I \gamma \alpha}{(1-\beta_P)(1+\beta_M)} - k_I \gamma \left(\frac{\alpha}{(1-\beta_P)(1+\beta_M)} + \frac{1}{\gamma} \right) x + \frac{k_I \gamma \alpha \left(\frac{\beta_M}{1+\beta_M} - \frac{\beta_P}{1-\beta_P} \right)}{2(1-\beta_P)^3(1+\beta_M)^3} x^2. \quad (59)$$

Как показано в [15], после подстановки значений x , β и γ получим:

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_{II}^* (q_{e,BET}^* - q_t) + k_{II}^{**} (q_{e,BET}^{**} - q_t)^2, \quad (60)$$

с коэффициентами:

$$k_I^* = k_I \left[1 + \frac{q_{e,M} \omega}{V c_0} / (1 - A_P c_0) \right] \left[1 + \frac{4 q_{e,M} \omega}{V c_0} / (1 - A_P c_0) \right]; \quad (61)$$

$$q_{e,BET}^* = \frac{q_{e,M}}{49(1-A_P c_0)} \left\{ \frac{49 - 2 / \left(\frac{q_{e,M}}{q_{\Sigma,M}} \frac{A_P c_0}{1 - A_P c_0} \right)}{\left[1 + \frac{q_{e,M} \omega}{V c_0} / (1 - A_P c_0) \right] \left[1 + \frac{4 q_{e,M} \omega}{V c_0} / (1 - A_P c_0) \right]} \right\}; \quad (62)$$

$$k_{II}^{**} = \frac{k_I \left(\frac{q_{e,M} \omega}{V c_0} \right)^2 \left(\frac{q_{e,M}}{q_{\Sigma,M}} \frac{A_P c_0}{1 - A_P c_0} \right)}{2 q_{\Sigma} A_M c_0 (1 + A_M c_0) (1 - A_P c_0)^3}; \quad (63)$$

$$q_{\infty,BET}^{**} = \frac{2(1+A_M c_0)(1-A_P c_0)}{7 \omega \left(\frac{q_{e,M}}{q_{\Sigma,M}} \frac{A_P c_0}{1 - A_P c_0} \right)}, \quad (64)$$

где $q_{e,M} = q_{\Sigma} A_M c_0 / (1 + A_M c_0)$ – емкость сорбента по компоненту, равновесная c_0 в соответствии с изотермой Ленгмюра с константой A_M и суммарной емкостью моно-слоя q_{Σ} .

Таким образом, проведенный анализ демонстрирует, что кинетика полимолекулярной сорбции в ограниченном объеме также может быть описана в виде суммы уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков. С помощью весьма массивных и громоздких выкладок можно показать, что значения равновесных параметров в полученных кинетических уравнениях первого и второго порядков существенно отличаются, а именно: $q_{e,BET}^* / q_{e,BET}^{**} \leq (\Delta q / q)_{exp}$. Такое свойство дает возможность приближенного описания кинетики сорбции при изотерме БЭТ с использованием только уравнения псевдо-второго порядка. В отличие от случая изотермы Ленгмюра, здесь просто используется возможность пренебрежения вкладом в емкость сорбента процесса, идущего по первому порядку.

Сравнение расчетов с экспериментальными данными.

Изотерма Ленгмюра.

Выведенные в работе [15] и показанные выше соотношения были проверены в работе [16] на их применимость к описанию экспериментальных результатов, полученных в лаборатории физико-химии термальных вод Института проблем геотермии ДНЦ РАН, по адсорбции некоторых ионов на различных активированных углях (АУ). Часть из этих результатов приведена в работах [21, 22]. В качестве сорбентов использовались угли КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2, последние два были получены обработкой угля КМ-2 азотной и фосфорной кислотами соответственно. Изучение равновесия и кинетики сорбции исследуемых ионов проводились как на неполяризованных, так и на электрически поляризованных сорбентах. В качестве примеров были взяты системы, равновесие в которых хорошо описывается уравнением Ленгмюра, а экспериментальные результаты по кинетике описываются уравнением псевдо-второго порядка с высокими коэффициентами корреляции, при этом исходная концентрация раство-

ров, при которой выполнялись кинетические исследования, попадали в нелинейную область изотермы.

В табл. 1 представлены расчетные значения параметров, которые должны были бы получаться (в соответствии с приведенными выше соотношениями) для различных кинетических моделей: псевдо-первого порядка (столбец 3), псевдо-второго порядка (столбец 6), а также комбинированной модели в виде суммы уравнений для первого и второго порядков (столбцы 4 и 5).

Последние использованы как вспомогательные значения для расчета равновесного параметра кинетического уравнения псевдо-второго порядка. Параметры, которые можно сравнивать, выделены в представленных таблицах. Видно, что за редким исключением расчетные значения q_{∞} совпадают с экспериментальными значениями, полученными по изотермам, не хуже, чем приведенные в табл. 1 данные кинетических экспериментов (в рамках возможных экспериментальных погрешностей).

Таблица 1

Расчетные данные по кинетике сорбции на исследованных образцах

Сорбент-ион	KR_L (по (13))	$q_{e,1}^*$ (calc) (по (2))	q_e^* (calc) (по (5))	q_{e}^{**} (calc) (по (7))	$\langle q_e^{**} \rangle$ (calc) (по (8))	$k_{II}^* q_e^{**} / k_I^*$ (2,6,7)
1	2	3	4	5	6	7
КМ-2-Rb (бп)	5.9	2.1	2.1	2.6	1.7	0.04
КМ-2-Ca (бп)	2.4	10.3	11.0	15.8	13.4	0.14
КМ-2-Sr (бп)	4.9	6.4	6.6	8.5	6.0	0.07
ОКМ-2-Rb (кп)	1.5	6.8	6.7	9.4	7.8	0.21
ОКМ-2-Cs (кп)	1.2	8.5	9.3	14.0	12.5	0.26
КМ-2-Ca (кп)	1.1	18.9	15.1	42.4	38.9	0.71
КМ-2-SO ₄ (кп)	3.5	8.5	8.8	13.4	12.1	0.10
КМ-2-Rb (ап)	1.5	6.5	7.1	10.0	8.2	0.22
ОКМ-2-Rb (ап)	2.3	7.7	8.2	10.2	6.4	0.11
ФКМ-2-Rb (ап)	1.5	5.8	5.4	12.6	12.2	0.39
КМ-2-Cs (ап)	2.0	5.7	6.8	8.6	5.7	0.14
ФКМ-2-Cs (ап)	1.6	6.0	6.8	7.4	2.2	0.19
КМ-2-Ca (ап)	2.1	11.7	14.4	17.6	10.5	0.18

Это свидетельствует об адекватности проведенного выше теоретического анализа. Что касается несовпадения безразмерных параметров на основе кинетических коэффициентов, то нам представляется более правильным использование расчетных величин (столбец 7 в табл. 2), которые не противоречат физическому смыслу взаимоотношений между уравнениями разного порядка, в отличие от экспериментальных данных (столбец 8 в табл. 1), которые трудно получить с приемлемой точностью.

Изотерма БЭТ.

Сравним расчетные данные с результатами экспериментов по сорбции органического вещества – фосфатидилхолина (ФХ), одного из биологически активных эссенциальных фосфолипидов, на высокоупорядоченных мезопористых наноструктурированных материалах на основе оксида кремния: МСМ-41 (Sued-Chemie, Германия) и его аналогах, обозначенных как ММС-1 и ММС-1 и синтезированных с участием одного из соавторов данной статьи по методикам, изложенным в работах [23, 24].

В работах [25-27], опубликованных в последние годы сотрудниками кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, представлены результаты, исследованы равновесия и кинетики сорбции ФХ на указанных сорбентах, отличающихся пористостью и высокой удельной площадью поверхности, а также на промышленном силикагеле (марки «ИМИД», Россия). Эти же экспериментальные результаты представлены в диссертации Синяевой Л.А. [27].

На рис.3 показаны линеаризованные кинетические зависимости по уравнению псевдо-второго порядка (2) для сорбции фосфолипида на изученных сорбентах, рассчитанные нами по первичным кинетическим данным для $c_0 = 6$ ммоль/л.

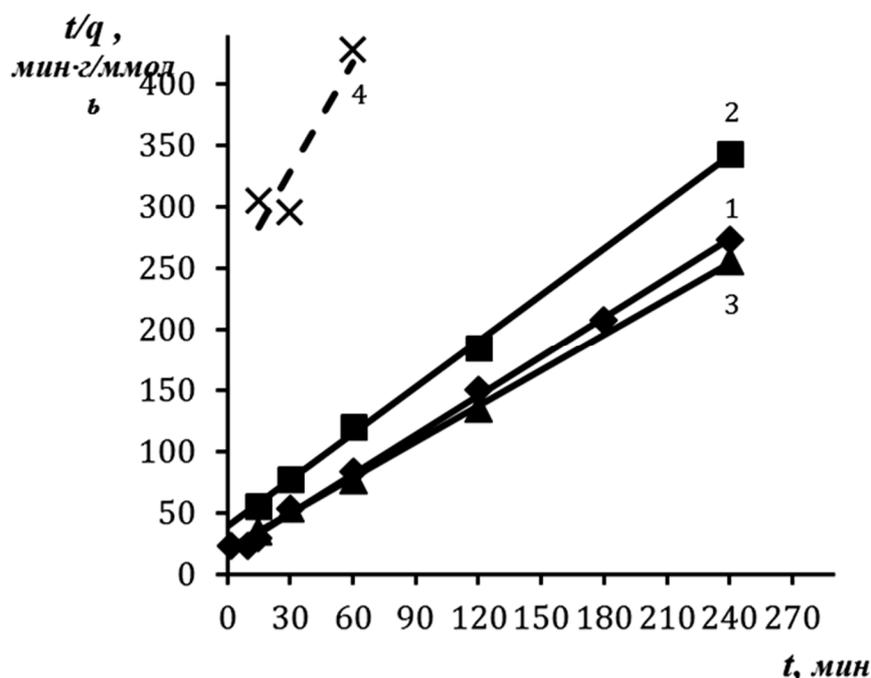


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции фосфолипида в координатах t/q_t от t на сорбционных материалах: 1 – МСМ-41; 2 – ММС-1; 3 – ММС-1; 4 – силикагеле

В табл. 2 и 3 представлены кинетические параметры, полученные при обработке представленных на рис. 3 экспериментальных зависимостей, приведены данные по изотермам БЭТ и кинетическим коэффициентам, взятые из работы [27], а также параметры, рассчитанные из полученных модельных соотношений (9)-(12) и (14).

Таблица 2

Равновесные и кинетические характеристики сорбентов, полученные в эксперименте с ограниченным объемом: $\omega_m = 0.3$; $V = 3 \cdot 10^{-2}$ л; $c_0 = 6$ ммоль/л

Сорбент	Равновесие по БЭТ			Кинетика			
	$q_{\Sigma, M}$, ммоль/г	A_M , л/ммоль	A_P , л/ммоль	(псевдо-1)	(псевдо-2)		$k_{II}^* q_{e, ВЕТ}^{**} / k_I^*$
				k_I^* , мин ⁻¹	$q_{e, ВЕТ}^{**}$, ммоль/г	k_{II}^* , г/(ммоль·мин)	
1	2	3	4	5	6	7	8
Силикагель	0.04	0.21	(0.060)	0.007	-	-	
МСМ-41	0.42	0.25	0.025	0.023	0.90	0.048	1.88
ММС-1	0.33	0.40	0.035	0.040	0.75	0.051	0.94
ММС-1	0.25	0.35	0.040	0.014	0.96	0.043	2.95

Таблица 3

Расчетные данные по кинетике сорбции на исследованных образцах

Сорбент	KR_{BET} (по (14))	$q_{e,BET}^*$ (calc) (по (10))	$q_{e,BET}^{**}$ (calc) (по (12))	$k_{II}^*(q_{e,BET}^{**})^2 / (k_I^* q_{e,BET}^*)$ (9) – (12)
1	2	3	4	5
Силикагель	0.8	-	-	-
МСМ-41	3.4	0.09	0.79	0.12
ММС-1	2.7	0.06	1.05	0.17
ММС-1	2.2	0.06	1.08	0.16

Экспериментальные кинетические данные для силикагеля, плохо подчиняются модели кинетики псевдо-второго порядка, они также не соответствуют критериальному соотношению (14), поэтому для него было сложно, как получить, так и рассчитать параметры q и k . Для высокоупорядоченных мезопористых материалов: МСМ-41, ММС-1 и ММС-1, расчетные и экспериментальные параметры q_e^{**} удовлетворительно совпадают друг с другом (столбец 6 в табл. 3 и 5 в табл. 4).

В отличие от предыдущего раздела, здесь безразмерный параметр для соотношений кинетических коэффициентов (столбец 5 в табл. 4) взят с коэффициентом $q_{e,BET}^{**}/q_{e,BET}^*$. Это связано с тем, что модельные расчеты по соотношениям (41) и (43), дают несоизмеримые по порядку значения этих параметров, а при описании одного и того же кинетического процесса дифференциальными уравнениями первого и второго порядков, на начальной ее стадии (при $q_t \ll q_e$) должно соблюдаться условие: $k_I q_e^* \sim k_{II} (q_e^{**})^2$. Расчетные и экспериментальные значения безразмерных параметров на основе кинетических коэффициентов существенно расходятся, как и в предыдущих случаях.

Таким образом, можно сделать заключение к этому разделу: кинетика сорбционных процессов в ограниченном объеме, независимо от лимитирующего механизма сорбции, может быть описана нелинейным кинетическим уравнением с переменным граничным равновесным параметром. При определенных упрощениях такие нелинейные уравнения приводятся к общим видам разностных кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков или

сумме таких уравнений с фиксированными параметрами. Параметры кинетических уравнений связаны с равновесными характеристиками сорбентов при различных изотермах. Из проведенного анализа следует, что возможность описания результатов экспериментальных данных, полученных в ограниченном объеме, с использованием моделей псевдо-первого или псевдо-второго порядков никак не связана с кинетическим механизмом. В частности, тот факт, что кинетика сорбции хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка не говорит о том, что имеет место диффузионная или химическая кинетика, осложненная взаимодействием типа сорбат-сорбат. Для характеристики механизмов сорбции необходимо использовать дополнительную информацию, например, по энергиям активации, зависимостям от размеров частиц сорбента и другим свойствам исследуемых процессов.

3. Учет заряда ионов в кинетике ионного обмена. Модели на основе уравнения Нернста-Планка

До середины 80-х годов прошлого столетия господствовала концепция, основанная на модели Гельфериха-Туницкого, которая на определенном этапе сыграла важную положительную роль в понимании и физико-химическом описании известных к тому времени экспериментальных данных в области ионного обмена. Эта модель вытекает из упрощенного (недоведенного до формального конца) решения системы диффузионных уравнений Нернста-Планка для потоков заряженных частиц, обладающих различной абсолютной подвижностью.

Запишем потоки и балансовые соотношения для двухкомпонентной системы:

$$\vec{j}_1 = -\bar{D}_1 \left[\text{grad } \bar{c}_1 + \frac{z_1 F}{RT} \bar{c}_1 \text{grad } \varphi \right]; \quad (65)$$

$$\vec{j}_2 = -\bar{D}_2 \left[\text{grad } \bar{c}_2 + \frac{z_2 F}{RT} \bar{c}_2 \text{grad } \varphi \right]; \quad (66)$$

$$\vec{j}_1 z_1 + \vec{j}_2 z_2 = 0; \quad (67)$$

$$\bar{c}_1 z_1 + \bar{c}_2 z_2 = c_\Sigma, \quad (68)$$

где \bar{D}_1 и \bar{D}_2 – коэффициенты диффузии обменивающихся ионных компонентов 1 и 2 в фазе ионита, находящегося, в соответствующих чистых моноионных формах (т. е., коэффициенты самодиффузии компонентов 1 и 2); z_1 и z_2 – заряды этих ионов, φ – электрический потенциал, создаваемый в ионите из-за разности подвижностей ионов и уравнивающий разнонаправленные токи, создаваемые их потоками. Концентрации здесь даны в молярностях кроме емкости ионообменника c_Σ , которая дана в моль-эквивалентах.

Уравнение (67) означает отсутствие электрического тока в фазе ионообменника. Уравнение (68) означает электронейтральность. Очевидно, что при наличии градиента электрического потенциала в частице сорбента в ней должен быть какой-то пространственный заряд, но нарушение электронейтральности при этом настолько ничтожно, что указанное модельное уравнение выполняется с хорошим приближением.

Решение системы уравнений (65)-(68) позволяет исключить градиент потенциала и записать для потока каждого из компонентов следующие соотношения [2, 33]:

$$\vec{j}_1 = - \left[\frac{\bar{D}_1 \bar{D}_2 (z_1^2 \bar{c}_1 + z_2^2 \bar{c}_2)}{\bar{D}_1 z_1^2 \bar{c}_1 + \bar{D}_2 z_2^2 \bar{c}_2} \right] grad \bar{c}_1 = -\bar{D}_{1,2} grad \bar{c}_1; \quad (69)$$

$$\vec{j}_2 = -\bar{D}_{1,2} grad \bar{c}_2. \quad (70)$$

После исключения из системы общей переменной полученные соотношения, как видно из выражений (69) и (70), сохраняют форму зависимости для первого закона Фика, где плотность потока компонента пропорциональна градиенту концентрации этого же компонента с коэффициентом взаимодиффузии. Этот параметр является функциональным, он весьма полезен для интерпретации изменения скорости массообмена в ходе процесса, но он не может быть та-

булирован, также как практически не может быть использован для количественных расчетов. Из выражений (69) и (70) можно понять, что если протекает процесс полной замены компонента 2 на компонент 1, то коэффициент взаимодиффузии изменяется в ходе процесса от значения \bar{D}_1 до значения \bar{D}_2 .

В дальнейшем негласно предполагалось, что и для многокомпонентных систем уравнения кинетики для каждого из компонентов можно выводить из соотношений типа плотности потока по Фику, главное, не забывать, что так называемый эффективный коэффициент диффузии имеет сложный функциональный характер. Ограничение модели Гельфериха-Туницкого состоит в том, что в соответствии с ней ионообменная сорбция любого компонента в системе может быть только кинетически монотонным процессом.

Со временем в практику ионообменных исследований стали вовлекаться все более сложные системы, и можно предполагать, что многим специалистам известны случаи, когда тот или иной экспериментатор получал данные с немонотонными кинетическими кривыми, например, кривыми с «максимумом», которые он, скорее всего, признавал не раз ошибочными. Проблема с упомянутой выше моделью заключается именно в ограниченности средств для теоретического описания кинетики обмена, так как существующие физические представления никак не противоречат возможности немонотонной кинетики в системе, состоящей из трех или более обменивающихся ионов. Допустим, что если сорбируемые ионы сильно различаются по коэффициентам диффузии, то «быстрый» ион может без нарушения эквивалентности (электронейтральности) проникать в избыточном количестве в фазу ионита, а затем обратно вытесняться «медленным» ионом до равновесного уровня. Впервые на это несоответствие, связанное с ограниченностью теоретических представлений, обратил внимание Ф. Гельферих. В 1987 г. вышла статья по работе [34], выполненной им совместно с молодым сотрудником Янг-Лонг Хвангом, где впервые были теоретически предсказаны нелинейные особенности кинетики многокомпонентного ионного обмена, выражающиеся в нарушении монотонности установления равновесия для некоторых из компонентов при постоянных внешних условиях. Авторам

работы удалось провести строгое численное решение системы диффузионных уравнений Нернста-Планка для разделенных зарядов и токов в зерне ионита с помощью, так называемой локально-детерминированной модели. В том же году вышла статья двух японских ученых из Университета префектуры Осака [35], в которой были приведены косвенные экспериментальные свидетельства возможности появления немонотонных кинетических кривых. Авторы показали совпадение экспериментальных данных с расчетными кривыми, полученными также на основе локально-детерминированной модели на основе уравнений Нернста-Планка для трехкомпонентной системы. К сожалению, в этой работе не было измеренных в прямом эксперименте немонотонных кинетических кривых определенного компонента. Такие кривые «получались» из условия материального баланса по данным для других компонентов системы. В 1988 году тем же японским авторам удалось провести более подробный и строгий теоретический и численный анализ нелинейных эффектов в кинетике ионного обмена для трехкомпонентных систем [36]. В то же время, было ясно, что локально-детерминированные модели многокомпонентного ионного обмена при всей их корректности являются весьма сложными для практического использования в макрокинетических расчетах (для сорбционных слоев или мембран) и соответствующего описания или предсказания динамических процессов массообмена.

В начале 90-х годов в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН (Москва) и на физическом факультете МГУ (Москва) были начаты фундаментальные исследования в области многокомпонентного ионного обмена (МИО), и в 1995 г. появились первые статьи А.М. Долгоносова, одного из авторов этих строк и А.Н. Крачак [37, 38]. В них был предложен простой теоретический подход, построенный на использовании разностного кинетического уравнения первого порядка и предположении существования макроскопического электрического поля в зерне ионита, ответственного за появление эффектов нелинейности. Были предсказаны условия наблюдения немонотонных кинетических кривых в простейших трехкомпонентных солевых системах при обмене на сильнокислотных катионитах, эти предсказания подтвердились с высокой точ-

ностью. Оказалось, что макроскопическая модель (ММ), имеющая асимптотический характер, сильно упрощает технику расчетов. Сравнение результатов, полученных с помощью разных моделей, привело к выводу о достаточной теоретической адекватности ММ. Попробуем проследить за основными идеями этого подхода вслед за ее авторами [37-39], для того чтобы дать заинтересованному читателю детальное представление о макроскопической модели кинетики многокомпонентного обмена.

Решаем по-прежнему систему уравнений типа (65)-(68), но для большого количества, например, для n компонентов:

$$\vec{j}_i = -\bar{D}_i \left[\text{grad } \bar{c}_i + \frac{z_i F}{RT} \bar{c}_i \text{grad } \varphi \right], i = 1, 2, 3 \dots n; \quad (71)$$

$$\sum_{i=1}^n \vec{j}_i z_i = 0; \quad (72)$$

$$\sum_{i=1}^n \bar{c}_i z_i = c_\Sigma. \quad (73)$$

При этом доведем решение системы (71)-(73) до кинетических уравнений для каждого из компонентов в виде: $d\bar{c}_i/dt = f(\bar{D}_1, \dots, \bar{D}_i, \dots, \bar{D}_n, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_i, \dots, \bar{c}_n)$.

Для этого можно использовать теорему Гаусса-Остроградского, как это сделано в работе [37] или в упрощенном виде – выражение (7) из подраздела (1).

Применим принцип макроскопичности и упростим выражения для градиентов концентраций и потенциала на соответствующие линейные выражения для разностей, нормированных на радиус зерна ионообменника:

$$\text{grad } \bar{c}_i + \frac{z_i F}{RT} \bar{c}_i \text{grad } \varphi \approx \alpha \left[\frac{\bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i}{r} + \frac{z_i F \bar{c}_i (\varphi_0 - \varphi)}{RT r} \right] = \frac{2\alpha}{d} \left[\bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i + \frac{z_i F \bar{c}_i}{RT} (\varphi_0 - \varphi) \right]. \quad (74)$$

Здесь α – некоторый численный коэффициент, $\bar{c}_{e,i}$ – концентрация компонента на границе зерна, принимаемая как равновесная концентрация; φ_0 – потенциал на границе, d – размер (диаметр) зерна ионообменника.

Подстановка уравнения (71) в форме (74) в балансовое условие (7) для сферического зерна виде:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{d\bar{c}_i}{dt} = 4\pi r^2 \vec{j}_i.$$

приводит к выражению:

$$\frac{d\bar{c}_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} \bar{D}_i \left\{ \bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i \left[1 - \frac{z_i F}{RT} (\varphi_0 - \varphi) \right] \right\}. \quad (75)$$

Из условия (72) следует, что

$$\sum_{i=1}^n z_i \frac{d\bar{c}_i}{dt} = 0. \quad (76)$$

Тогда, используя соотношения (75) и (76), можно получить выражение для разности потенциалов $(\varphi_0 - \varphi)$:

$$\varphi_0 - \varphi = -\frac{RT}{F} \frac{\sum \bar{D}_i z_i (\bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i)}{\sum z_i^2 \bar{c}_i}. \quad (77)$$

После подстановки (77) в (75) получаем конечное кинетическое уравнение:

$$\frac{d\bar{c}_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} \bar{D}_i \left\{ \bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i \left[1 + z_i \frac{\sum \bar{D}_i z_i (\bar{c}_{e,i} - \bar{c}_i)}{\sum z_i^2 \bar{c}_i} \right] \right\}. \quad (78)$$

Значение коэффициента: $\alpha = \pi^2/3$ определяется из сравнения асимптот локально-детерминированной и макроскопической моделей при приближении к равновесию [39].

Весьма важны две особенности уравнения (78):

– оно позволяет описывать немонотонные кинетические процессы;

– входящие в ее состав кинетические параметры представляют собой не функции (наподобие коэффициентов взаимодиффузии), а табулируемые константы: характеристические значения коэффициентов самодиффузии (или изотопного обмена) для данного иона в данном ионообменнике.

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты по обмену ионов в трехкомпонентной системе $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Sr}^{2+}$. В этом процессе ион калия в ходе конкурентной сорбции вместе с ионом стронция на Na-форме катионита, сначала избыточно сорбируется, как более подвижный ион, а затем обратно вытесняется более селективно сорбируемым, но менее подвижным ионом стронция при приближении процесса к равновесию.

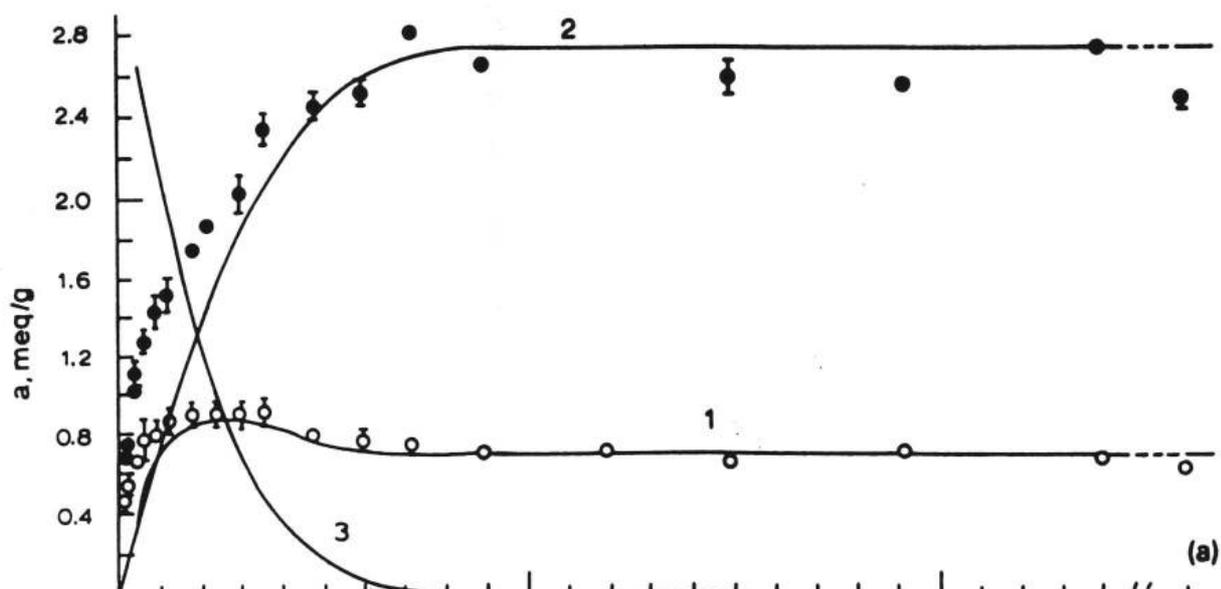


Рис. 4. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые ионообменной сорбции K^+ (1), Sr^{2+} (2) и Na^+ (3) в трехкомпонентной системе, полученные в ходе обмена компонентов из раствора исходного состава (моль/л): $\text{K}^+ - 0.075$ и $\text{Sr}^{2+} - 0.0025$, приведенного в динамический контакт с Na-формой сильнокислотного сульфокатионита КУ-2

Представленные на рисунке теоретические выходные кривые для, рассчитанные по уравнению (78) для каждого из сорбирующихся компонентов, вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Дальнейшее развитие работ, проводимых в лаборатории сорбционных методов, в области МИО было связано с изучением, теоретическим описанием и практическим использованием эффектов нелинейной кинетики в ионообмен-

ных мембранах. Так, были предсказаны и созданы специальные электрохимические ячейки с мембраной, в которых эффект нелинейности является аналитическим сигналом на наличие третьего компонента в ионообменной системе с двумя макрокомпонентами, определяющими ее состояние. По теме исследований было опубликовано большое количество работ, библиография которых приведена в статье А.М. Долгоносова «Явление макроскопического электрического поля в нестационарном многокомпонентном ионном обмене» [40].

Одновременно с перечисленными выше первыми публикациями в 1995 году появились результаты других работ, главный вклад в осуществление которых внес Н.А. Тихонов [41, 42]. В этих работах были получены аналитические решения для зависимостей от времени напряженности радиального электрического поля и концентраций компонентов в зерне сорбента. Кроме того, впервые была предложена модель динамики для слоя с учетом нелинейных эффектов в кинетике. На основании данной модели интерпретированы эффекты появления волн на выходной кривой одного из компонентов в многокомпонентном ионном обмене, а также предсказаны условия для обнаружения неизвестных ранее способов концентрирования и разделения в колоннах. В дальнейших работах Н.А. Тихонова и соавторов были проанализированы различные возможные причины появления нелинейных эффектов в кинетике обмена и показано, что наличие электрического поля не является обязательным условием при рассмотрении гетерофазной модели для гранулы сорбента [43, 44]. С использованием локально-детерминированной модели, основанной на представлении сорбента в виде двух фаз, по одной из которых происходит перенос компонента, а в другой – его накопление, были получены многие важные результаты численных решений, в том числе, для визуализации концентрационных волн в зерне ионообменника. Весьма интересными полученными автором [45] результаты численного моделирования процесса для двухфазного сорбента, которые показывают, что для зерна сферической формы имеет место возрастание амплитуды волны концентрации одного из компонентов при движении ее (волны) от периферии к центру зерна.

Следует отметить, что все эти подходы имеют важное достоинство: они позволяют фиксировать коэффициенты диффузии компонентов как характеристические константы, которые могут быть табулированы.

Дальнейшее развитие теория немонотонной кинетики и макрокинетики в более сложных многокомпонентных системах, в том числе, в процессах обмена и молекулярной сорбции на композитных (многофазных сорбентах) получила в работах А.И. Калиничева [46-48]. В частности, работа [47] посвящена теоретическому описанию распространяющихся диффузионных концентрационных волн в трехкомпонентных ионообменных системах для массопереноса двух входящих ионов и одного выходящего в ионообменных матрицах произвольных форм, в частности, нелинейному вытеснительному эффекту для диффузионных концентрационных волн.

Обзор работ в области многокомпонентного ионного обмена был бы неполным без анализа вклада Воронежской школы, в частности В.Ю. Хохлова, А.В. Казначеева, В.Ф. Селеменова и И.Д. Зарцына. Этими авторами был предложен общий подход к кинетике МИО, основанный на неравновесной термодинамике в применении к обмену с участием аминокислот [49, 50].

Заключение. В качестве следует отметить, что, несмотря на большую историю развития и большое количество важных достижений, часть из которых была здесь продемонстрирована, теория кинетики и макрокинетики молекулярной сорбции и ионного обмена является незавершенным развивающимся направлением. Она требует своего развития, так как появляются все более сложные практические проблемы описания массопереноса не только в многокомпонентных, но и многофазных, а также неизотермических системах. Тем не менее, уже существующие представления могут быть весьма полезными для описания многих современных процессов в области концентрирования и разделения веществ, биологически активных соединений, очистки лекарств, в пищевой промышленности и многих других смежных областях.

Список литературы

1. Горшков В.И. Ионный обмен в противоточных колоннах / Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. М.: Наука, 1981. 114 с.
2. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Кокотов Ю.А., Пасечник В. А. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Веницианов В.В. Динамика сорбции из жидких сред / Веницианов В.В. Рубинштейн Н.Н. М.: Наука, 1983. 238 с.
4. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 272 с.
5. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. [et al] // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 7186-7191.
6. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. // Langmuir, 2003. Vol. 19, P. 10852-10856.
7. Lagergren S. // KungligaSvenskaVetenkapsakademiens. Handlingar. 1898. Vol. 24. P. 1.
8. Сенявин М.М. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов / Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. М.: Наука, 1972. 174 с.
9. Сенявин М.М. Теоретические основы деминерализации пресных вод / Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н., Ярошевский Д.А., Галкина Н.К., Никашина В.А. М.: Наука, 1975. 326 с.
10. Rudzinski W., Plazinski W. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 5827.
11. Rudzinski W., Plazinski W. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 15100.
12. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. // Adsorption. 2013. Vol. 19. P. 1055.
13. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Sep. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. P. 189.
14. Azizian S. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 276. P. 47.
15. Liu Y, Shen L. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 11625.

16. Langmuir I. // J Am Chem Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361.
17. Blanchard G, Maunaye M, Martin G. // Water Res. 1984. Vol. 18, No. 12. P. 1501.
18. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. Vol. 34. P. 451.
19. Ho Y.S., McKay G. // Water Res. 2000. Vol. 34. P. 735.
20. Ebadi A. // Adsorption. 2009. No. 15. P. 65.
21. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. С. 789.
22. Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х., Рабаданов К.Ш. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. С. 478.
23. Белоусов О.В., Парфенов В.А., Соловьев Л.А., Кирик С.Д. / Пат. 2287485 РФ от 20.11.06.
24. Meunier V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 125. P 170.
25. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 2. С. 280.
26. Аскурава А.С., Синяева Л.А., Беланова Н.А., Карпов С.И., Roessner F. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 2. С. 280.
27. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784.
28. Синяева Л.А. Сорбция фосфатидилхолинананоструктурированными полистиролами и кремнийсодержащими материалами, Дисс...канд. хим. наук, Воронеж, ВГУ, 2016, 217 с.
29. Ho Y.S., McKay G. // Chem. Eng. J, 1998. Vol. 70. P. 115.
30. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова Е.А., Синяева Л.А. // Ж. физ. химии. 2018. Том 92. № 9. С. 1451.
31. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова Е.А., Синяева Л.А. // Ж. физ. химии. 2018. Том 92. №10. С. 1619.
32. Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х.//Известия АН. Сер.хим. 2018. № 6. С. 991.

33. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
34. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. *React. Polym.* 1987. V. 5, P. 237.
35. H. Yoshida and T. Kataoka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, V.26, P.1179.
36. H. Yoshida and T. Kataoka, *Chem. Eng. J.* 1988. V. 39. P. 55.
37. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // Докл. Акад. Наук. 1995. Т.342, С.53.
38. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., and Prudkovsky A.G. // *React. Funct. Polym.*, 1995, vol. 28, P. 13.
39. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5, С. 724.
40. Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 760.
41. Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х. // Докл. Акад. Наук. 1995. Т. 342, С. 464.
42. Tikhonov N.A., Poezd A.D., Khamizov R. Kh.// *React. Funct. Polym.* 1995. V. 28. P. 21.
43. Тихонов Н.А. // *Ж. Физ. химии.* 2000. Т. 74, N 10. С. 1885-1890.
44. Даутов А.С., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. // *Ж. Физ. химии.* 2001. Т. 75. No 3, С. 492-496.
45. Тихонов Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 735.
46. Kalinichev A.I. // *Universal Journal of Physics and Application.* 2013, Vol. 1, P. 130.
47. Калинин А.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 744.
48. Kalinichev A.I. // *Nano Technol Rev (NTREV)*, 2014. No 5. P. 467.
49. Казначеев А.В., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Зарцын И.Д. // *Ж. Физ. химии.* 2001, Т. 75, No 4, С. 727.

50. Казначеев А.В., Хохлов В.Ю., Зарцын И.Д., Селеменев В.Ф. // Ж. Физ. Химии, 2001, Т.75, No 8, С. 1372.

References

1. Gorshkov V.I. Ion exchange in countercurrent columns/Safonov M.S., Resurrection N.M. M.: Science, 1981. 114 p.
2. Kokotov Yu.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange/Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A.L.: Chemistry, 1970. 336 p.
3. Venitianov V.V. Dynamics of sorption from liquid media/Venitianov V.V. Rubenstein N.N. M.: Science, 1983. 238 p.
4. Senyavin M.M. Ion exchange in the technology and analysis of inorganic substances. M.: Chemistry, 1980. 272 p.
5. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. [et al] // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 7186-7191.
6. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. // Langmuir, 2003. Vol. 19, P. 10852-10856.
7. Lagergren S. // Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens. Handlingar. 1898. Vol. 24. P. 1.
8. Senyavin M.M. Basics of Calculation and Optimization of Ion Exchange Processes/Senyavin M.M., Rubenstein R.N., Venitianov E.V., Galkin N.K., Komarov I.V., Nikashina V.A. M.: Science, 1972. 174 p.
9. Senyavin M.M. Theoretical Foundations of Fresh Water Demineralization/Senyavin M.M., Rubenstein R.N., Komarov I.V., Smagin V.N., Yaroshevskiy D.A., Galkin N.K., Nikashina V.A.: Science, 1975. 326 p.
10. Rudzinski W., Plazinski W. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 5827.
11. Rudzinski W., Plazinski W. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 15100.
12. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. // Adsorption. 2013. Vol. 19. P. 1055.

13. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Sep. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. P. 189.
14. Azizian S. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 276. P. 47.
15. Liu Y, Shen L. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 11625.
16. Langmuir I. // J Am Chem Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361.
17. Blanchard G, Maunaye M, Martin G. // Water Res. 1984. Vol. 18, No. 12. P. 1501.
18. Ho Y.S., Mc Kay G. // Process Biochem. 1999. Vol. 34. P. 451.
19. Ho Y.S., Mc Kay G. // Water Res. 2000. Vol. 34. P. 735.
20. Ebadi A. // Adsorption. 2009. No. 15. P. 65.
21. Sveshnikov D.A., Kunjueva K.G., Atayev D.R. et al.// Sorption and chromatographic processes. 2012. T. 12. P. 789.
22. Sveshnikov D.A., Hamizov R.H., Rabadanov K.S., etc.// Sorption and chromatographic processes. 2015. T. 15. P. 478.
23. Belousov O.V., Pyrenov V.A., Solovyev L.A., Kirik S.D. / Pat. 2287485 of the Russian Federation dated 20.11.06.
24. Meynen V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 125. P 170.
25. Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Roessner F. // Sorption and chromatographic processes. 2016. T. 16. Issue. 2. P. 280.
26. Askurava A.S., Sinyayeva L.A., Belanova N.A., Karpov S.I., Roessner F. // Sorption and chromatographic processes. 2016. T. 16. Issue. 2. P. 280.
27. Krizhanskaya O.O., Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., etc. // Sorption and chromatographic processes. 2014. T. 14. Issue. 5. P. 784.
28. Sinyayeva L.A. Sorption of phosphatidylcholinostructured polystyrene and silicon-containing materials, Diess... kand. chemical. Sciences, Voronezh, VSU, 2016, 217 c.
29. Ho Y.S., Mc Kay G. // Chem. Eng. J, 1998. Vol. 70. P. 115.
30. Hamizov R.H., Sveshnikov D.A., Kucherova E.A., Sinyaev L.A. // Z. Physical. chemistry. 2018. Volume 92. No. 9.

31. Hamizov R.H., Sveshnikov D.A., Kucherova E.A., Sinyaev L.A. // *Z. Physical chemistry*. 2018. Volume 92. No. 10. P. 1619.
32. Sveshnikov D.A., Hamizov R.H. // *Izvestia AN. It is gray. chemical*. 2018. № 6. P. 991.
33. Gelferich F. *Ionita: The Foundations of Ion Exchange*. M.: Publishing house иностр. litas, 1962. 490 p.
34. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. *React. Polym.* 1987. V. 5, P. 237.
35. H. Yoshida and T. Kataoka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, V.26, P. 1179.
36. H. Yoshida and T. Kataoka, *Chem. Eng. J.* 1988. V. 39. P. 55.
37. Dolgonosov A.M., Hamizov R.H., Krachak A.N., Prudkovskii A.G. // *Dokl. Academician. Sciences*. 1995. T.342, P. 53.
38. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., and Prudkovsky A.G. // *React. Funct. Polym.*, 1995, vol. 28, P. 13.
39. Dolgonosov A.M., Hamizov R.H., Krachak A.N., Prudkovsky A.G., Kolutilina N.K. // *Sorption and chromatographic processes*. 2014. T. 14. Issue. 5, P 724.
40. Longings A.M. // *Sorption and chromatographic processes*. 2014. T. 14. Issue. 5. P. 760.
41. Tihonov N.A., Train A.D., Hamizov R.H. // *Doc. Academician. Sciences*. 1995. T. 342, P. 464.
42. Tikhonov N.A., Poezd A.D., Khamizov R. Kh. // *React. Funct. Polym.* 1995. V. 28. P. 21.
43. Tikhonov H.A. // *J. Phys. chemistry*. 2000. VOL. 74, N 10. P. 1885-1890.
44. Dautov A.S., Tihonov N.A., Hamizov R.H. // *J. Phid. chemistry*. 2001. T. 75. No. 3, P. 492-496.
45. Tikhonov H.A. // *Sorption and chromatographic processes*. 2014. T. 14. Issue. 5. P. 735.
46. Kalinichev A.I. // *Universal Journal of Physics and Application*. 2013, Vol. 1, P. 130.
47. Calinichev A.I. // *Sorption and chromatographic processes*. 2014. T. 14. Issue. 5. P. 744.

48. Kalinichev A.I. // Nano Tecnol Rev (NTREV), 2014. No 5. P. 467.

49. Treasurer A.V., Khoglov V.Y., Selemenev V.F., Zartsyn I.D. // Z. Phi. chemistry. 2001, Vol. 75, No. 4, P 727.

50. Treasurer A.V., Khoglov V.Yu., Zartsyn I.D., Selemenev V.F. // Z. Phi. Chemistry, 2001, T.75, No. 8, P. 1372.

Синяева Лилия Александровна – канд. хим. наук, ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Хамизов Руслан Хажсетович – д-р хим. наук, главный научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

УДК 624.70.11.1

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА И КОНСТРУИРОВАНИЯ
СТРОПИЛ ИЗ СОСТАВНЫХ ДЕРЕВЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА НАГЕЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХ**

Ф.Б. Бойматов**, *Н.Г. Назаренко*, *Ф.Ф. Хошимова

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

**Адрес для переписки: Бойматов Фахридин Бобожонович,*

E-mail: boymatov64@mail.ru

В статье представлена методика расчета и конструирования стропил из составных деревянных элементов на нагельных пластинах. Применение цельной древесины для стропил высотой более 20 см не всегда экономически оправдано из-за дефицита цельной древесины больших диаметров. Поэтому стропила предлагается использовать составными из двух брусьев высотой 10...15 см., сплачиваемых нагельными пластинами (НП). Несмотря на значительные достижения в решении проблем, связанных с соединениями деревянных элементов на нагельных и зубчатых пластинах, методика расчета наслонных стропил из прямолинейных элементов на нагельных и зубчатых пластинах остается практически неразработанной. В связи с этим одной из основных задач, стоящей перед конструкторами и требующей решения, является разработка методики расчета и конструирования соединения на нагельных и зубчатых пластинах в наслонных стропилах из прямолинейных элементов.

Ключевые слова: стропила, нагельная пластина, напряжения, прогиб, несущая способность

**CALCULATION AND DESIGN METHODOLOGY
FRAME FROM COMPOSITION WOODEN ELEMENTS
ON ON-GEL PLATES**

F.B. Boymatov, N.G. Nazarenko, F.F. Khoshimova*

Voronezh State Technical University, Russian Federation,

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

**Corresponding author: Fahridin B. Boymatov, E-mail: boymatov64@mail.ru*

The article presents the methodology for calculating and designing rafters from composite wooden elements on the nagel plates. The use of solid wood for rafters with a height of more than 20 cm is not always economically justified due to the shortage of solid wood with large diameters. Therefore, it is proposed to use rafters with components of two beams 10...15 cm high, rallied by nogel plates (NP). Despite significant advances in solving problems associated with joining wooden elements on screw and gear plates, the method for calculating straight rafters from straight elements on the screw and gear plates remains practically undeveloped. In this regard, one of the main tasks facing designers and requiring solutions is the development of methods for calculating and constructing joints on stud and gear plates in rafters made of rectilinear elements.

Keywords: rafters, nagelny plate, tension, deflection, bearing capacity

Введение. Одним из направлений совершенствования несущих деревянных конструкций является применение новых видов соединений, с помощью которых возможно индустриальное изготовление строительных конструкций для зданий сельскохозяйственного назначения: балки, треугольные фермы и колонны составного типа из пиломатериала с ограниченными размерами сечения. Эти деревянные конструкции могут изготавливаться с использованием соединений на нагельных и зубчатых пластинах, включая пластины с цилиндрическими нагельями [3, 7, 8]. Материал основы нагельной пластины может быть сталь, фанера и т. д. При соединении стропильных конструкций (стропильные ноги, стойки) рекомендуется использовать нагельные пластины [5], состоящие из съемной пластины и нагельной группы. В качестве соединения конструкций могут быть также применены зубчатые металлические пластины.

Метод расчета стропил на нагельных пластинах

1. Определение полной нормативной (g_n^H) и расчетной (g_n^p) нагрузки

$$(g_n^H) = (g_{с.в.с.}^H + g_{пок.}^H + S_{сч}^H) \cdot B; \quad (1)$$

$$(g_n^p) = (g_{с.в.с.}^p + g_{пок.}^p + S_{сч}^p) \cdot B, \quad (2)$$

где $g_{с.в.с.}^H, g_{с.в.с.}^p$ – нормативная и расчетная нагрузки от собственного веса стропил; $S_{сч}^H, S_{сч}^p$ – нормативная и расчетная снеговая нагрузки [1]; B – шаг стропил.

2. Определение максимального изгибающего момента (M) и поперечной силы (Q)

$$M = \frac{g_n^p \cdot l_p^2}{8}; \quad (3)$$

$$Q = \frac{g_n^p \cdot l_p}{2}, \quad (4)$$

где l_p – расчетная длина стропил.

3. Определение высоты поперечного сечения стропил

Условия прочности для изгибаемых элементов

$$\sigma_{max} = \frac{M}{W \cdot k_w} \leq R_u / \gamma_n, \quad (5)$$

где σ_{max} – максимальное напряжение в сечениях; M – момент сопротивления приведенного сечения; k_w – коэффициент, учитывающий влияние податливости связей на момент сопротивления [2]; R_u – расчетное сопротивление древесины при изгибе [2]; γ_n – коэффициент учитывающий надежность сооружения [6].

Из условия прочности (5) определяем требуемый момент сопротивления

$$W_{mp} = \frac{M}{R_u \cdot k_w}. \quad (6)$$

будем считать, что $W_{mp} = W$, где $W = \frac{b \cdot h^2}{6}$

$$\frac{M}{R_u \cdot k_w} = \frac{b \cdot h^2}{6}, \quad (7)$$

где b – ширина поперечного сечения стропил, h – высота поперечного сечения стропил. Из формулы (7) определяем высоту поперечного сечения стропил (h),

$$h = \sqrt{\frac{6 \cdot W_{mp}}{b}}, \quad (8)$$

$$h = h_1 + h_2 + \delta_{пл},$$

где $h_1 = h_2$ – высота брусьев цельного сечения, $\delta_{пл}$ – толщина нагельной пластины. задаем ширину поперечного сечения стропил $b=100$ мм, 150 мм, 180 мм, 200 мм.

4. Расчет по первой группе предельных состояний

Проверка по нормальным напряжениям по формуле

$$\sigma_{max} = \frac{M}{W \cdot k_w} \leq \frac{R_u}{\gamma_n}. \quad (9)$$

Проверка по касательным напряжениям по формуле

$$\tau = \frac{Q \cdot S_{np}}{I_{np} \cdot b} \leq R_{ск} / \gamma_n, \quad (10)$$

где $R_{ск}$ – расчетное сопротивление древесины при скалывании [2]; I_{np} – момент инерции приведенного сечения [9]; S_{np} – статический момент приведенного сечения.

$$I_{np} = I_D + I_\Phi \cdot \frac{E_D}{E_\Phi}, \quad (11)$$

где I_D – момент инерции поперечного сечения деревянных брусьев; I_Φ – момент инерции поперечного сечения фанерной нагельной пластины; E_D – модуль упругости древесины; E_Φ – модуль упругости фанеры.

$$S_{np} = S_D + S_\Phi \cdot \frac{E_D}{E_\Phi}. \quad (12)$$

5. Проверка устойчивости плоской формы деформирования

$$\sigma = \frac{M}{\varphi_m \cdot W \cdot k_w} \leq R_u / \gamma_n; \quad (13)$$

$$\varphi_m = \frac{140 \cdot b^2 \cdot k_\Phi}{l_p \cdot h}, \quad (14)$$

где φ_m – коэффициент продольного изгиба для изгибаемых элементов прямоугольного постоянного поперечного сечения, шарнирно-закрепленных от смещения из плоскости изгиба и закрепленных от поворота вокруг продольной оси в опорных сечениях; k_Φ – коэффициент, зависящий от формы эпюры изгибающих моментов на участке l_p [1].

6. Расчет по второй группе предельных состояний

$$f_c = \frac{f_{ц}}{k_i} \leq f_{пред}; \quad (15)$$

$$f_{ц} = \frac{5 \cdot g_n^H \cdot l_p^4}{384 \cdot E_D \cdot I_{np}} \leq f_{пред}, \quad (16)$$

где f_c – прогиб составных стропил; $f_{ц}$ – прогиб цельных стропил; k_i – коэффициент податливости [2]; $f_{пред}$ – предельный нормативный прогиб [2]; E_D – модуль упругости древесины [2].

7. Определение количества нагельных пластин

Несущая способность нагельных пластин (НП) тип НП ТГк

$$T_{НП} = T_{на} \cdot m_{ср} \cdot n_{Н}, \quad (17)$$

где $T_{на}$ – несущая способность 1 нагеля на срез, равная 1,4 кН; $m_{ср}$ – количество срезов; $n_{Н}$ – количество нагельных пластин.

Сдвигающая сила

$$T_{ц} = \frac{M \cdot S_{np}}{I_{np}}. \quad (18)$$

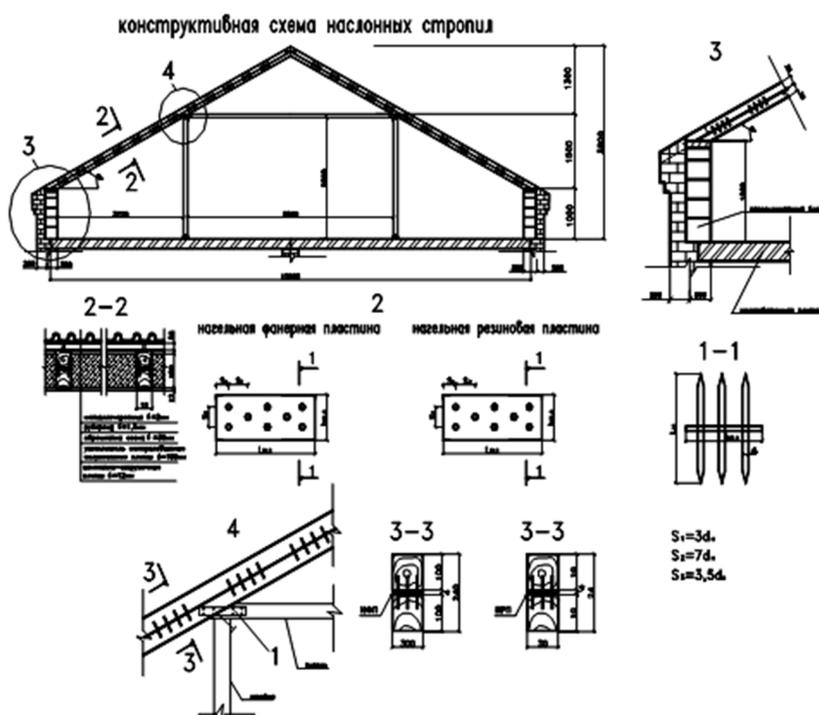
Определение количества связей

$$n_c = \frac{k_m \cdot T_{ц}}{T_c}, \quad (19)$$

где k_m – коэффициент, учитывающий неравномерность распределения усилий между связями сдвига.

Количество нагельных пластин по расчетной длине стропил l_p определяется по формуле

$$N = 2n_c + 1. \quad (20)$$



Конструирование деревянных составных наслонных стропил на нагельных пластинах

Заключение. Предложена методика расчета и конструирования стропил из составных деревянных элементов на нагельных пластинах.

Список литературы

1. Свод правил СП 16.1333.2011. Нагрузки и воздействия Актуализированная редакция СНиП 2.01.07-85*. М: Минрегион России, 2011. 79 с.
2. Свод правил СП 64.13330.2011. Деревянные конструкции. Актуализированная редакция СНиП II-25-80. М: Минрегион России, 2011. 87 с.
3. Фигурнов Н.М. Исследования напряженного состояния и особенностей работы древесины при скалывании // Исследования прочности и деформативности древесины / под ред. Карлсена Г.Г. М.: Госстройиздат, 1956. С. 167-169.
4. Деревянные конструкции / под ред. Карлсена Г.Г. М.: Госстройиздат, 1952, 758 с.
5. Ю.В. Пискунов, С.А. Исупов и др. Несущие деревянные конструкции с соединениями на нагельных пластинах. / Повышение эксплуатационной надежности и защита древесины / ЦНИИМОД, 1987. С. 130-134.
6. Пособие по проектированию деревянных конструкций (к СНиП II-25-80) / А.К. Шенгеля, Е.М. Знаменский, А.С. Прокофьев и др. М.: Стройиздат, 1986. 215 с.
7. С.Б.Турковский и др. Соединения деревянных конструкций. Обзорная информация о мировом уровне развития строительной науки и техники. М: ВНИИС, 1988, вып. 3. 44 с.
8. BSR/TPI 1-199x. National Design standard for metal plate connected wood truss construction. Truss Plate Institute, 1992. 112 p.
9. Бойматов Ф.Б. Выносливость соединения составных мостовых деревянных брусьев на нагельных пластинах: дис. канд. техн. наук. 05.23.01. Воронеж, ВИСИ, 1996.

References

1. The code of rules SP 16.1333.2011. Loads and impacts Updated version of SNIp 2.01.07-85*. M: Ministry of Regional Development of Russia, 2011. 79 p.
2. The Code of Rules SP 64.13330.2011. Wooden structures. Updated version of SNIp II-25-80. M: Ministry of Regional Development of Russia, 2011. 87 p.
3. Figurnov N.M. Investigations of the stress state and features of wood during cleavage // Investigations of the strength and deformability of wood / Ed. Carlsen G.G. M.: Gosstroyizdat, 1956, P. 167-169.
4. Wooden constructions. Ed. Carlsen G.G. M.: Gosstroyizdat, 1952. 758 p.
5. Yu.V. Piskunov, S.A. Isupov Hydr. Load-bearing wooden structures with joints on screw plates. / Improving operational reliability and wood protection / TSNIIMOD, 1987. P. 130-134.
6. A guide for the design of wooden structures (to SNIp P-25-80) / A.K. Shengel, E.M. Znamensky, A.S. Prokofiev et al. M.: Stroyizdat, 1986. 215 p.
7. S.B.Turkovsky and others. Compounds of wooden structures. Overview of the world level of development of construction science and technology. M: VNIIS, 1988, issue 3. 44 p.
8. BSR/TPI 1-199x. National Design standard for metal plate connected wood truss construction. Truss Plate Institute, 1992. 112 p.
9. Boymatov FB Endurance of joining composite bridge wooden beams on stud plates: dis. Cand. tech. sciences. 05.23.01. Voronezh, VISI, 1996.

Бойматов Фахридин Бобожонович – канд. техн. наук, доцент кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова и доцент кафедры металлических и деревянных конструкций Воронежского государственного технического университета

Назаренко Николай Григорьевич – старший преподаватель кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

Хошимова Феруза Фахридиновна – магистрант кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ

С.С. Глазков, Д.С. Глазков, В.А. Козлов*

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

**Адрес для переписки: Глазков Сергей Сергеевич, E-mail: glazkov@mail.ru*

В работе представлены теоретические и экспериментальные результаты исследования модификации карбамидоформальдегидной смолы общего назначения, которая нашла широкое применение в качестве терморезактивного связующего для получения различных композитов, в том числе для пропитки и стабилизации древесины. Анализ информационных источников показал целесообразность использования для улучшения свойств смолы синтетических латексов. Оптимизация состава модифицированного связующего проведена по методу Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. Показано, что при определенном содержании латекса в составе смолы наблюдается закономерное изменение полярной компоненты и ее кислотной и основной составляющей для модифицированных поверхностей смолы и склеиваемых субстратов. Для выявленных оптимальных областей содержания модификаторов с позиций энергетических компонентов отмечен существенный рост прочности склеивания.

Ключевые слова: энергия адгезии, компоненты поверхностной энергии, модифицирование, прочность склеивания

OPTIMIZATION OF THE BINDER COMPOSITION BASED ON THE MODERN THEORY OF BOUNDARY WET ANGLE

S.S. Glazkov, D.S. Glazkov, V.A. Kozlov*

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

**Corresponding author: Glazkov Sergey Sergeevich, E-mail: glackov@mail.ru*

The paper presents the theoretical and experimental results of a study of the modification of general-purpose urea-formaldehyde resin, which has been widely used as a thermosetting binder for the production of various composites, including for impregnation and stabilization of wood. The analysis of information sources showed the expediency of using synthetic latexes to improve the resin properties. The composition of the modified binder was optimized by the Van Oss-Hood method or the test fluid method. It is shown that at a certain latex content in the resin composition, a regular change in the polar component and its acidic and basic component for modified resin surfaces and bonded substrates is observed. For the identified optimal content areas of modifiers from the standpoint of energy components, a significant increase in the bonding strength is noted.

Keywords: adhesion energy, surface energy components, modification, bonding strength

Введение. В настоящей работе обсуждаются результаты исследований процессов адгезии и склеивания при формировании целлюлозосодержащих композитов на основе карамидоформальдегидных смол (КФС). Доступность и относительно высокий уровень физико-механических свойств обусловил многотоннажный характер производства данных смол [1]. Однако для КФС присущ ряд негативных свойств, в том числе, хрупкость, низкая водостойкость и атмосфероустойчивость [1]. Существуют работы по успешному применению синтетических латексов для улучшения некоторых свойств КФС [2]. Тем не менее, до настоящего времени отсутствуют исследования, позволяющие целенаправленно модифицировать КФС с позиции межфазных взаимодействий на границе наполнитель – связующее. В работах [3,4] приведены результаты теоретических исследований по развитию модельных представлений о термодинамической устойчивости композиционных систем. В основу разработанной модели положены современные представления о краевом угле смачивания и кислотно-основной теории [5,6]. Целью данной работы являлась проверка работоспособности этой модели для модификации КФС латексами.

Теоретическая часть

Из теории адгезии известно, что совместимость на поверхности контакта между связующим компонентом и наполнителем растет в условиях выравнивания их полярности и соответственно более высокой прочностью склеивания. Данное положение согласуется с современной теорией краевого угла смачивания, неотъемлемой частью которой является кислотно-основная теория [7]. При этом обосновано с термодинамических позиций, что устойчивость и прочность контакта в композите, в частности между наполнителем и связующим можно количественно оценить методом тестовых жидкостей или методом Ван Осса, Чадхри и Гуда (ВОЧГ) определив свободную энергию адгезии с использованием следующего уравнения [8]:

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) \quad (1)$$

Как видно из уравнения (1) прочность адгезионного взаимодействия тем выше, чем ниже межконтантное или межфазное натяжение, в пределе стремящееся к нулю ($|\sigma_{ij}| \rightarrow 0$).

Согласно метода ВОЧГ поверхностное натяжение (σ) на контактных поверхностях композиционного материала можно выразить в следующем виде (2):

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

где σ^{LW} – неполярная составляющая Лившица-Ван-дер-Ваальса; σ^{AB} – параметр кислотно-основного взаимодействия (σ^+ – кислота Льюиса, σ^- – основание Льюиса).

Используя выражения (1) и (2) можно сформулировать необходимые условия адгезии и прочности склеивания, обеспечивающие термодинамическую устойчивость на контактной поверхности, в частности между наполните-

лем и связующим в композиционном материале (КМ) в виде следующих условий, [9]:

1. Поверхностное натяжение на контактной поверхности мало или стремится к нулю.

2. Когда взаимодействующие поверхности однородны по полярности, в пределах характеризующиеся одинаковым химическим составом и структурой макромолекул.

3. Крайне неустойчивы композиты, где компоненты сильно отличаются по полярности и соответственно по растворимости в воде.

4. Если контактные поверхности полярные, то адгезия будет тем выше, чем выше кислотная составляющая одной поверхности и основная другой и пределы равны по величине.

5. Исходя из выше рассмотренных условий можно утверждать, что устойчивость контакта будет тем выше, чем будет выше величина свободной энергии адгезии на поверхности контакта между компонентами КМ [10].

Экспериментальная часть

Для модифицирования КФС марки КФ-Ж в смолу вводили латекс БСК – 70/2 стабилизированный 7 % водным раствором карбоксиметилцеллюлозы в количестве 10 % от массы латекса и получали клеевую латексную композицию (КЛК).

Составляющие поверхностного натяжения или свободной поверхностной энергии (СПЭ) высушенных от воды материалов определялись по краевым углам смачивания поверхности исследуемых образцов тестовыми жидкостями с использованием метода (ВОЧГ). В качестве тестовых жидкостей применяли полярные воду и формамид и неполярную – дийодметан. Работу адгезии модифицированной смолы к древесине также рассчитывали по методу ВОЧГ [11].

Условную вязкость модифицированной смолы определяли по вискозиметру ВЗ-4, время желатинизации по ГОСТ 14231-88, содержание свободного фор-

мальдегида иметилольных групп находили методом йодометрического титрованием [12]. Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. Капля жидкости наносилась дозатором на исследуемую поверхность с одновременной регистрацией угла смачивания с помощью видеокамеры с последующей компьютерной обработкой результатов и расчетом по формулам, приведенным в работе [13]. Предел прочности при сдвиге определяли с помощью разрывной машины марки ИР 5057, поверхностное натяжение – методом де Нуи.

Результаты и их обсуждение

Условия адгезии и прочности склеивания [14], рассмотренные выше, нашли своё подтверждение при модификации карбамидоформальдегидной смолы марки КФЖ клеевой латексной композицией (КЛК). Результаты экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составляющие поверхностной энергии смолы в зависимости от содержания КЛК

Концентрация КЛК, % масс.	Интервалы	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
0,02	I	38,6	35,8	1,7	15,7	54,3	28,9
0,06		40,1	33,3	1,2	14,2	54,3	26,1
0,2		41,6	37,9	1,1	13,1	54,7	23,9
0,3		40,6	41,1	1,0	13,1	53,7	24,4
0,6		39,6	41,3	1,5	15,5	55,1	28,1
1,2		41,7	26,8	1,3	12,4	53,7	22,9
2,7	II	43,5	23,7	0,7	8,9	52,2	16,8
6,0		43,8	40,1	0,5	7,5	51,3	14,5
8,2		44,2	34,0	0,6	8,8	53,1	16,7
11,0		45,0	39,6	0,2	5,0	50,2	9,7
13,7	III	44,2	48,6	0,01	0,8	45,4	2,1
КФЖ	IV	42,7	52,4	0,02	1,4	48,2	3,3
КЛК		40,3	36,2	0,7	10,0	50,7	19,6
Древесина сосны	Материалы	40,81	19,72	0,82	8,38	48,61	17,51

Анализ результатов, представленных в табл. 1 позволяет весь диапазон концентраций КЛК разделить на три интервала. В первом интервале наиболее

низких концентраций КЛК необходимо отметить самый высокий уровень полярности, который последовательно снижается с повышением содержания КЛК во всех последующих интервалах, достигая минимальных значений при концентрациях выше 10 %.

Исследования технологических, физико-механических и экологических показателей исходной и модифицированной смолы, результаты которых приведены в табл. 2, свидетельствуют о закономерном характере влияния концентрации КЛК на свойства КФЖ. Как видно (табл. 2) наиболее высокий уровень технологических, прочностных и экологических свойств КФЖ совмещенной с КЛК наблюдается для первого интервала концентраций латексной композиции с последующим уменьшением, что существенно проявляется при концентрациях КЛК выше 10,0 %.

Выделенные интервалы концентраций КЛК в КФЖ (табл. 2) хорошо согласуются с условиями адгезии, прочности склеивания и термодинамической устойчивости контакта приведенными выше.

Таблица 2

Технологические и эксплуатационные показатели смолы марки КФЖ

Свойства	Концентрация КЛК ^{**} , %									
	0	0,02	0,06	0,60	1,2	2,70	6,00	8,20	11,00	13,70
Вязкость по ВЗ-4, с	79	61	47	42	41	39	36	34	31	25
Концентрация формальдегида, %	1,22	0,87	0,79	0,71	0,56	0,62	0,83	0,92	0,98	1,03
Концентрация гидроксильных групп, %	2,6	3,5	4,9	5,5	4,3	4,7	4,5	4,0	3,6	2,7
Время отверждения, с	75	71	67	59	56	61	64	67	73	84
Краевой угол смачивания, °	77	71	66	69	63	70	68	66	63	59
* σ , МДж/м ²	69	57	54	48	44	42	38	36	35	35
** $\sigma_{\text{сдвиг}}$, МПа	3,8	5,7	6,1	6,5	7,4	6,9	5,3	4,6	3,9	3,3

Примечание – * σ – поверхностное натяжение жидкого связующего; ** $\sigma_{\text{сдвиг}}$ – прочность при сдвиге определяли после горячего вымачивания в воде в течении 2 часов.

Так в первом интервале, где отмечен наиболее высокий уровень полярности модифицированного связующего (табл. 1) наблюдается и самые высокие технологические, физико-механические и экологические показатели. В частности с увеличением концентрации КЛК до 1,2 % наблюдается существенный (в 1,5-2 раза) рост отмеченных показателей КФЖ (табл. 2).

Резкое падение кислотной составляющей при содержании КЛК более 10,0 % можно связать с компенсационными процессами разнополярных латекса и КФЖ, которые при содержании латекса более 10,0 % приводят практически к монополярности модифицированной КФЖ (табл. 1) [15]. Основной характер КЛК соответствует его химической природе, содержащей в структуре полимера бензольное кольцо с π - электронным облаком, которое реагирует с электрофильными реагентами с дефицитом электронной плотности [16]. При этом резко падают физико-механические свойства связующего, что не противоречит теории активной пластификации (табл. 2) [17].

За экологическую безопасность карбамидоформальдегидных смол отвечает наличие не связанного формальдегида в соответствующих концентрациях, регламентирующих области применения данных смол [18]. Показано (табл. 2), что в первом интервале наблюдается существенное уменьшение концентрации формальдегида, что значительно расширяет области его применения, включая жилищное строительство [19].

Заключение. Таким образом, в статье рассмотрен термодинамический подход в области оптимизации рецептурного состава, модифицированной бутадиен-стирольным латексом карбамидоформальдегидной смолы. Представлены результаты экспериментально-аналитических расчетов неполярной и кислотно-основной составляющих свободной поверхностной энергии, а также уровня адгезионного взаимодействия на поверхности контакта связующего с субстратом. Показаны интервалы содержания латекса, в которых наблюдается корреляция энергетических и физико-химических свойств модифицированной смолы. Расчетные данные адгезионного взаимодействия согласуются с прочностью

склеивания и особенностями структурно-функционального состава компонентов.

Список литературы

1. Зайцев С.Д. Развитие теории радикальной сополимеризации. Электронное учебное пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. 50 с.

2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Дж. Оудиан. М.: Мир, 1974.

3. Глазков С.С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья / С.С. Глазков. Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2002. 174 с.

4. Глазков С.С. Использование латексных систем для регулирования свойств карбамидоформальдегидных смол / С.С. Глазков // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 10. С. 1725-1728.

5. Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып.9. С.1562-1565.

6. Глазков С.С. Модельное рассмотрение условий совместимости в композиционной системе при контакте двух фаз [Текст] / С.С. Глазков, В.А. Козлов // Известия вузов. Строительство. 2008, № 9. С. 99-105.

7. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In «Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications» (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. P. 1-27.

8. Глазков С.С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов: дис. докт. техн. наук: 05.17.06 / С.С. Глазков. Бийск, 2010. 400 с.

9. Глазков С.С. Стабилизация торцевой паркетной шашки с использованием эпоксидной смолы // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7(59). С. 57-65.

10. Adawiah R. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood / R. Adawiah, A Zaidon, FA Nurizreen, ES Bakar, S.-M. Hamami, MT Paridah // *Journal of Tropical Forest Science*. 2013. no. 7. P. 1013-1022.
11. Ruponen J. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification / J. Ruponen, P. Čermák, M. Rhême, L. Rautkari // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2015. № 8. P. 2461-2474.
12. Pereira M. Low-cost natural binder for particleboards production: study of manufacture conditions and stability / M. Pereira, J. Pereira // (January 2019) *International Journal of Adhesion and Adhesives*. DOI: 10.1016 / j.ijadhadh. 2019.01.019
13. Bicke S. Modification of beech veneers with low molecular weight phenol formaldehyde for the production of plywood: Comparison of the submersion and vacuum impregnation / S. Bicke, H. Militz // *ECWM7 - The Seventh European Conference on Wood Modification, Lisbon, PORTUGAL*. 2014. P. 3.
14. Siimer K. Thermal behaviour of melamine-modified urea–formaldehyde resins / K. Siimer, T. Kaljuvee, T. Pehk, I. Lasn // March 2010 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99(3):755-762. DOI: 10.1007/s10973-009-0617-z.
15. Siimer K. Thermal behaviour of urea-formaldehyde resins during curing / K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson // (May 2003) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72(2):607-617. DOI: 10.1023/A: 1024590019244.
16. Herold N. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA / N. Herold, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Pfriem // *Holz Roh- und Werkstoff*. 2015. № 9. P. 73-80.
17. Ansari F. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network / F. Ansari, M. Skrifvars, L. Berglund // *Composites Science and Technology*. 2015. № 9. P. 298-306.
18. Gašparík, M. Impact of thermal modification of spruce wood on screw direct withdrawal load resistance / M. Gašparík, Št. Barčík, Vl. Borůvka, T. Holeček // *Bioresources*. 2015. № 11. P. 1790-1802.

19. Москвичев Ю.А. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): Монография / Ю.А. Москвичев, В.Ш. Фельдблюм. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. 411 с.

References

1. Zaitsev S.D. The development of the theory of radical copolymerization. Electronic textbook. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University, 2010. 50 p.

2. Oudian J. Fundamentals of polymer chemistry: Per. from English / J. Oudian. M.: Mir, 1974.

3. Glazkov S.S. Wood composite materials based on recycled materials / S.S. Glazkov; Voronezh: Publishing house of the Voronezh State University, 2002. 174 p.

4. Glazkov S.S. The use of latex systems to control the properties of urea-formaldehyde resins / S.S. Glazkov // Journal of Applied Chemistry. 2004. T.77. Vol. 10. P. 1725-1728.

5. Glazkov S.S. The model of thermodynamic compatibility of the filler and the polymer matrix in the composite // Journal of Applied Chemistry. 2007. T. 80. Issue 9. P. 1562-1565.

6. Glazkov S.S. Model review of compatibility conditions in a composite system at the contact of two phases [Text] / S.S. Glazkov, V.A. Kozlov // University proceedings. Construction. 2008, No. 9. P. 99-105.

7. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In «Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications» (Schrader M., Loeb G., Eds.) NY: Plenum, 1992. P. 1-27.

8. Glazkov S.S. A methodology for creating filled composites from secondary polymers based on models of combining components: dis. Doct. tech. Sciences: 05.17.06 / S.S. Glazkov. Biysk, 2010. 400 p.

9. Glazkov S.S. Stabilization of the end of a parquet block using epoxy resin // Engineering and Construction Journal. 2015. No7 (59). P. 57-65.

10. Adawiah, R. Addition of urea as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol formaldehyde treated compregwood / R. Adawiah, A Zaidon, FA Nurlzreen, ES Bakar, S.-M. Hamami, MT Paridah // *Journal of Tropical Forest Science*. 2013. no. 7. P. 1013-1022.
11. Ruponen J. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification / J. Ruponen, P. Čermák, M. Rhême, L. Rautkari // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2015. No. 8. P. 2461-2474.
12. Pereira M. Low-cost natural binder for particleboards production: study of manufacture conditions and stability / M. Pereira, J. Pereira // (January 2019) *International Journal of Adhesion and Adhesives*. DOI: 10.1016 / j.ijadhadh. January 1, 2019
13. Bicke, S. Modification of beech veneers with low molecular weight phenol formaldehyde for the production of plywood: Comparison of the submersion and vacuum impregnation / S. Bicke, H. Militz // *ECWM7 - The Seventh European Conference on Wood Modification, Lisbon , PORTUGAL*. 2014. P. 3.
14. Siimer K. Thermal behavior of melamine-modified urea – formaldehyde resins / K. Siimer, T. Kaljuvee, T. Pehk, I. Lasn // March 2010 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99 (3): 755-762. DOI: 10.1007 / s10973-009-0617-z.
15. Siimer K. Thermal behavior of urea-formaldehyde resins during curing / K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson // (May 2003) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72 (2): 607-617. DOI: 10.1023 / A: 1024590019244.
16. Herold, N. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA / N. Herold, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Pfriem // *Holz Roh- und Werkstoff*. 2015. No. 9. P. 73-80.
17. Ansari, F. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network / F. Ansari, M. Skrifvars, L. Berglund // *Composites Science and Technology*. 2015. No. 9. P. 298-306.
18. Gašparík, M. Impact of thermal modification of spruce wood on screw direct withdrawal load resistance / M. Gašparík, Št. Barčík, Vl. Borůvka, T. Holeček // *Bioresources*. 2015. No. 11. P. 1790-1802.

19. Moskvichev Yu.A. Chemistry in our lives (products of organic synthesis and their application): Monograph / Yu.A. Moskvichev, V.Sh. Feldblyum. Yaroslavl: Publishing House of the Nuclear Technology University, 2007. 411 p.

Глазков Сергей Сергеевич – д-р техн. наук, проф. кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Глазков Дмитрий Сергеевич – студент строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Козлов Владимир Анатольевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой строительной механики Воронежского государственного технического университета

УДК691.54:004.94

**ВОПРОСЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ**

М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева*

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

**Адрес для переписки: Шведова Мария Александровна, E-mail: marishwedowa@mail.ru*

В работе рассмотрены вопросы подбора и регулирования составов цементных смесей для строительной 3D-печати. Осуществлен анализ отечественной и зарубежной литературы, на основании которого оценено влияние как отдельных компонентов смеси (цемента, наполнителей, армирующего агента, химических добавок), так и их взаимное действие на реологические свойства смеси и прочностные характеристики печатных объектов. Произведена систематизация полученной информации, на основании которой предложены требования к компонентному составу смесей для 3D-печати.

Ключевые слова: строительная 3D-печать, состав цементных смесей, регулирование состава

**QUESTIONS OF REGULATING THE COMPOSITION OF CEMENT
PASTES FOR BUILDING 3D-PRINTING**

M.A. Shvedova, O.V. Artamonova, G.S. Slavcheva*

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

**Corresponding author: Maria A. Shvedova, e-mail: marishwedova@mail.ru*

The questions of the selection and regulation of cement pastes for construction 3D printing was discussed. The analysis of native and foreign literature was carried out, on the basis of which the influence of individual components of the pastes (cement, fillers, reinforcing agent, chemical additives) and their common effect on the rheological properties of the pastes and the strength characteristics of printed objects was estimated. Systematization of the received information was made, on the basis of which the requirements for the component composition of pastes for 3D printing were proposed.

Keywords: construction 3D printing, composition of cement pastes, composition regulation

Введение. Ключевую роль в технологии строительной 3D-печати играет состав рабочей смеси, поскольку именно свойства смеси и композита на ее основе определяют возможности технологии, ее технико-экономическую эффективность. В связи с этим, приоритетной проблемой, находящейся в фокусе внимания большинства исследований и относящейся к проблемам строительной 3D-печати, является вопрос оптимизации составов и исследование свойств смесей [1-40]. В настоящее время разработано достаточно много составов строительных смесей для использования в технологии 3D-печати, однако в литературе не приведено системного анализа по необходимым компонентам таких смесей, по влиянию вяжущего, заполнителей, наполнителей и химических добавок на реологические, физико-химические и структурно-механические свойства этих смесей. При этом, данный анализ необходим для понимания проектирования составов строительных смесей, поэтому целью данной публикации является обзор накопленных эмпирических данных и рекомендации по проектированию смесей на основе портландцемента для строительной 3D-печати.

Влияние вида цемента на свойства смеси

В настоящее время исследованы следующие виды цементов: обычный портландцемент (ОПЦ) без добавок (ЦЕМ 42.5), быстротвердеющий портландцемент (БПЦ, СЕМ I 52.5 R), сульфоалюминатный цемент (САЦ) и гипсоглиноземистый расширяющийся цемент (ГГРЦ).

Так, в работе [9] представлена смесь для строительной 3D-печати на основе ОПЦс добавлением САЦ, поскольку предполагается, что САЦ будет выступать в качестве ускорителя твердения, а также будет влиять на реологические свойства смеси. При помощи изотермической калориметрии определена теплота гидратации цементной пасты, исследованы реологические характеристики смеси и механические свойства напечатанных образцов. Для приготовления смеси использовались два цемента: ОПЦ марки EXTREMAT[®] CEM I 52.5N-SR3 CE PM-CP2 NF I (99 % клинкера) и САЦ (SulfoAluminateAlpenat, производство компании Vicat). В качестве суперпластификатора (СП) использовали поливалентный нехлорированный акриловый сополимер марки Sika[®]Visco Crete[®]TEMPO 11, известковый мелкодисперсный песок (фракция 0-2 мм, при этом 19 % частиц размером менее 63 мкм), предоставленный Carrieresdu Boulonnais. Установлено, что смешивание небольшого количества САЦ с ОПЦ позволяет получить подходящую смесь для 3D-печати. Оптимальная смесь была получена из 93 % ОПЦ и 7 % САЦ, при этом водоцементное отношение (В/Ц) составляло 0.35, отношение песка к цементу 2, а содержание СП 0.26 % от массы вяжущего. Изотермическая калориметрия показала, что общее тепловыделение полученной пасты близко к таковому для пасты на основе ОПЦ, за исключением индукционного периода, для которого термические свойства смеси были ближе к температуре пасты на основе САЦ. Добавление САЦ в количестве 7 % к ОПЦ уменьшает начальное и конечное время схватывания раствора, а также способствует увеличению предела текучести смеси. Прочность на сжатие полученного раствора квази идентична прочности раствора на основе ПЦ на 2, 7, 28 и 60 суток. Однако печатные образцы обладают более низкой прочностью на сжатие, чем литые, что авторы объясняют дополнительной пористостью образцов.

В работе [10] были исследованы цементы двух типов для 3D-печати, а также влияние различных ускорителей и замедлителей на свойства печатных растворов. Для получения смеси использовали САЦ 42.5 R (производства Wang Lou Cement Industry Co., Ltd.), ПЦ 42.5 (производство Хубэй Ядонг). В качестве

ускорителей схватывания применяли формиат кальция, порошок-активатор, жидкий малощелочный ускоритель, соли $AlSO_4$, NaF . В качестве замедлителей использовали борную кислоту, глюконат натрия, сахарозу. В качестве заполнителя был выбран речной песок с модулем крупности 3.0. Содержание СП варьировалось от 0.15 до 0.55 %. Отмечено, что с увеличением количества СП время схватывания не сильно меняется, а текучесть цементного раствора постепенно увеличивается. Также, отмечается, что время схватывания смеси как на основе САЦ, так и на основе ОПЦ можно контролировать (от 10 до 90 минут) путем добавления различных замедлителей или ускорителей твердения. Отмечается, что введение в цементную систему различных веществ также влияет и на прочностные свойства печатных материалов. Так прочность на сжатие образцов, полученных на основе САЦ с различными добавками, на 3-е сутки твердения составила 37-48 МПа, а на 28-е сутки твердения – 65-68 МПа. Прочность на сжатие образцов, полученных на основе ОПЦ с различными добавками, на 3-е сутки твердения составила 31-43 МПа, а на 28-е сутки твердения – 75-81 МПа.

В работе [11] использовался ГГРЦсовместно с мелким заполнителем и комплексом добавок: водорастворимым полимерами и СП. Отмечается, что используемый в работе ГГРЦ состоит из глиноземистого цемента, ОПЦ и молотого гипсового камня (двуводного гипса). Соотношение минеральных компонентов в составе ГГРЦ таково, что обеспечивается незначительное расширение (1-2 мм/м) мелкозернистого бетона на 3-5 сутки воздушно-сухого твердения, а затем проявляется незначительная усадка, которая к 28 суткам твердения составляет не более 0.8 мм/м. Помимо минеральных компонентов в состав данной смеси также входят водорастворимые полимеры – водоудерживающая (Mecellose 24502) и адгезионная (VINNAPAS 7220E) добавки, а также сухой СП на основе поликарбосилатных эфиров (Melflux 5581F). При этом, количество водоудерживающей и адгезионной добавок, а также СП соответственно составляет 0.089, 2.13, 0.17 % от массы минеральных компонентов. Эти количества являются оптимальными для получения печатной смеси.

Исходя из анализа проведенных исследований, однозначно нельзя сделать заключение, какой вид цемента наиболее приемлем в качестве вяжущего вещества для создания строительной смеси для 3D-печати.

Влияние вида наполнителей на свойства смеси

Наиболее общий подход к вопросу выбора наполнителей для смесей и композитов для 3D-печати представлен в работе [11]. Авторы считают, что по аналогии с формованием кирпича-сырца из глиняной массы пластическим способом, можно получить изделия из высокопластичной бетонной смеси с тонкой гранулометрической структурой и большим содержанием высокодисперсных минеральных порошков. Таким образом, в технологии строительной 3D-печати целесообразно использовать порошковые и порошково-активированные бетонные смеси, в которых в качестве заполнителя будет использоваться песок. При этом в смесь необходимо вводить различные добавки с целью получения изделий с заданными свойствами. Также в работе показана возможность создания композиционных цементов на основе высокотоннажных отходов предприятий теплоэнергетики (реологически - и реакционно-активных зол-уноса, самостоятельно твердеющих с водой) для производства уникальных по дизайну и физико-механическим свойствам бетонных изделий и конструкций посредством строительной 3D-печати без использования опалубки.

На основе разработанных профессором В.И. Калашниковым [12, 13] порошковых и тонкозернистых бетонов нового поколения возможно создание бетонных смесей, максимально удовлетворяющих требованиям по гранулометрическому составу, для использования их в строительной 3D-печати. С учетом особенностей новой технологии для повышения пластической прочности, адгезии и ускорения раннего структурообразования такие бетоны должны быть модифицированы специальными добавками. Минеральные тонкодисперсные компоненты, получаемые помолом горных пород (гранита, базальта, кварца и др.) и техногенных отходов (шлаков, зол и др.), а также специально производимые

добавки (микрокремнезем (МК), белая сажа и др.) выполняют различные функции. В соответствии с классификацией, разработанной В.И. Калашниковым [13, 14], все пригодные высокодисперсные минеральные компоненты подразделяются на 3 группы.

В первую группу входят реологически-активные (реакционно-латентные) добавки. Вторую группу составляют реакционно-активные добавки. Они самостоятельно не твердеют при затворении водой, но взаимодействуют с продуктами гидратации цемента с образованием дополнительных цементирующих соединений. Наконец, третья группа – это реологически - и реакционно-активные, самостоятельно твердеющие с водой минеральные компоненты. К этому классу относятся, прежде всего, некоторые техногенные отходы металлургии и теплоэнергетики (золы и шлаки). При выборе сырья для производства бетонов нового поколения следует отдавать предпочтение минеральным компонентам третьей группы. Такое решение позволяет снизить себестоимость бетона, что обусловлено значительно меньшей стоимостью этих компонентов (т. к. они являются отходами других производств и зачастую дисперсными) и уменьшением номенклатуры применяемого сырья (снижаются затраты на хранение сырья, его переработку и дозирование).

Анализ других работ показывает, что в настоящее время для создания строительных смесей используются следующие виды наполнителей:

- грубодисперсные (карбонатный песок, кварцевый песок, речной песок, известняк, молотый шлак);
- микродисперсные (золы-уноса, сульфоалюминат кальция);
- ультрадисперсные (МК, метакаолин, каолин, мел, наноглина).

Экспериментально установлено, что добавление известняка в качестве наполнителя повышает прочность материала на сжатие и изгиб, а также улучшает удобоукладываемость бетона [15, 16], что особенно ценно при экструзии бетона. Метакаолин улучшает свойства растворов и бетонов. Мелкие частицы, которые могут помещаться между цементными зернами, придают составу пастообразную структуру, которая в свою очередь уменьшает водоотделение и

приводит к более однородной микроструктуре. Метакаолин при введении его в цемент, также повышает прочность и долговечность [17]. Кроме того, частичная замена цемента метакаолином в цементном растворе и бетоне снижает объем пор [18], что способствует повышению морозостойкости [19].

Британские ученые занимались проектированием состава бетона со свойствами, пригодными для высокопроизводительной печати. В работе [20] описан оптимальный состав, который включает песок и вяжущее вещество в соотношении 3:2, причем последнее включает в себя 70 % цемента, 20 % золы уноса, 10 % МК; а также 1.2 кг полипропиленовых волокон на 1 м³, В/Ц = 0.26. СП и замедлитель схватывания добавлены в соответствующих дозировках 1 и 0.5 % от массы вяжущего.

Включение МК в состав бетона приводит к формированию более плотной структуры бетона, повышению прочности на изгиб, уменьшению проницаемости структуры [21]. Положительные взаимодействия между полипропиленовыми волокнами и золой уноса приводят к низкой усадке бетона при высыхании. Тем не менее, полипропиленовое волокно снижает удобоукладываемость бетона [22], но СП позволяет сделать смесь достаточно пластичной для экструдирования. Описанная выше смесь была напечатана через сопло диаметром 9 мм с последовательным нанесением в 61 слой без заметной деформации нижних слоев. Время схватывания смеси достигает 100 мин. Прочность на сжатие бетона составляет 110 МПа в возрасте 28 суток.

В работе [23] была разработана высокопроизводительная бетонная смесь для 3D-печати. Данная смесь содержит 70 % цемента, 20 % золы-уноса и 10 % МК, а также 1.2 кг/м³ микрополипропиленовых волокон. При этом соотношение песка и связующего составляло 60:40, соотношение вода/связующее составляло 0.26, а соотношение В/Ц = 0.37. Также смесь содержала 1 % СП и 0.5 % замедлителя твердения для достижения оптимальной обрабатываемости, прочности на сдвиг 0.55 кПа, времени схватывания до 100 мин и способности создавать большое количество слоев. Отмечается, что литые образцы из данной смеси имели плотность приблизительно 2250 кг/м³, высокую прочность –

107 МПа при сжатии, 11 МПа в изгибе и 3 МПа при прямом растяжении. Кроме того, полученные образцы характеризуются относительно низкой усадкой при сушке 175 мкм (после твердения в воде) и 855 мкм (после твердения в камере нормального твердения, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 60\%$) через 184 дня. В свою очередь печатные образцы имели плотность 2350 кг/м^3 , прочность на сжатие 75-102 МПа, прочность на изгиб 6-17 МПа в зависимости от направления испытания и прочность на разрыв при растяжении между слоями от 2.3 до 0.7 МПа, которая с уменьшением времени печати между слоями увеличивалась. Важно, что плохое качество печати может приводить к более низкой плотности (2260 кг/м^3) с пустотами 1.6-4.0 мм, расположенными на пересечении слоев.

В работе [24] авторы исследуют влияние отходов горнодобывающего производства (с медных рудников) на свойства печатных смесей. Исследованы шесть смесей с замещением песка отходами от 0 % до 50 %. Для смеси используются быстротвердеющий портландцемент СЕМ 42.5N, золауноса, МК, местный речной песок с удельной площадью поверхности $0.101\text{ м}^2/\text{г}$ и отходы из медного рудника с удельной площадью поверхности $0.141\text{ м}^2/\text{г}$. Для достижения требуемой текучести смеси используется высокоэффективный СП на основе поликарбонатных эфиров, а также небольшое количество полипропиленовых волокон. На основании проведенных испытаний авторами показано, что смесь содержащая 30 % отходов является оптимальной для печати; в данной смеси соотношение В/Ц составляет 0.26, а соотношение песок/отходы 3:2. Помимо этого указанная смесь содержит 70 % цемента, 20 % золы-уноса, 10 % МК, 1.2 кг/м^3 микрополипропиленовых волокон, а также 1.083 % СП для достижения оптимальной обрабатываемости. Авторы отмечают, что средняя прочность на сжатие для образцов, изготовленных из различных смесей, через 3 дня после печати составляет 36 МПа. Прочность на сжатие отвержденных материалов с содержанием отходов 40 % в возрасте 14 и 28 дней составляет 47.0 и 53.2 МПа, соответственно, что на 21 % и на 23.2 % выше, чем у простых цементных образцов. В свою очередь, прочность на изгиб отпечатанных образцов на 31.4 % ниже, чем у литых образцов.

В работе [25] изучено влияние скорости печати, времени печати между слоями и длительности остановки принтера на прочность связи между слоями. Для получения смеси использовались зола-уноса (класс F согласно стандарту ASTM C618-12a), молотый гранулированный доменный шлак (производство Engro) и МК 970 (фирма Elkem Pvt. Ltd., Сингапур). Жидкий силикат калия (Noble Alchem Pvt. Ltd., Индия) использовался в качестве щелочного реагента. В качестве наполнителя использовались мелкие речные пески размером менее 1.15 мм. Для затворения использовалась вода. Также было введено некоторое количество добавок. На основании реологических испытаний установлено, что предел текучести и вязкость смеси со временем значительно увеличивается. Так уже через 20 минут значения этих параметров довольно велики, т. е. материал перестает экструдироваться, может возникнуть закупоривание сопла. Изучение влияния временного промежутка на связь между слоями показало, что сила связи между слоями уменьшается с увеличением временного промежутка. Авторы объясняют это изменениями свойств контактного слоя, который можно рассматривать как тонкую пленку, состоящую из очень мелких частиц, обычно присутствующую на внешней поверхности свежего материала. Данная пленка действует как смазка во время перекачки бетона, а когда свежий материал начинает высыхать после экструзии, этот контактный слой уменьшается и это препятствует сцеплению слоев между собой. А вот наличие в составе смеси силиката калия обеспечивает связь между слоями, однако это проявляется только в первые несколько минут, далее в процессе поликонденсации материал медленно отвердевает, что приводит к уменьшению прочности связи между слоями.

В работе [26] исследовались такие свойства смесей для печати, как осадка конуса, тиксотропия, вязкость, а также механические свойства затвердевших печатных образцов – прочность на сжатие и изгиб. Для проведения исследований были созданы 3 системы: 1 – шлак, зола-унос, МК, песок, актигель, бентонит, вода, K_2SiO_3 , КОН; 2 – ОПЦ, зола уноса, МК, песок, вода, лигносульфонат натрия; 3 – ОПЦ, зола уноса, МК, песок, вода, лигносульфонат натрия, стекловолокно. Обработка полученных результатов показала, что средние значения

осадки конуса для всех трех растворов находились в диапазоне 1-3 мм (2-6 % от общей высоты осадки).

Таким образом, во всех проведенных исследованиях детально описано механическое поведение многокомпонентных смесей. Однозначно роль химико-минералогического состава и дисперсности наполнителей и заполнителей в представленных работах не выявлена. Отсутствуют данные о механизмах их действия, эффективности введения различных видов наполнителей на свойства строительной смесей. В работах не представлено обоснование выбора того или иного наполнителя, а также не анализируется его взаимодействие с вводимыми химическими добавками.

Влияние вида различных армирующих волокон на свойства смеси

Дисперсное армирование сырьевых смесей для 3D-печати позволяет повысить физико-механические характеристики затвердевшего композита, снизить величину усадочных деформаций, повысить трещиностойкость и т. п. Виды фибр, применяемых в качестве армирующего компонента, для улучшения свойств композитов, представлены в табл. 1 [27].

Таблица 1

Виды фибр, используемые в комбинации с бетонной смесью при 3D-печати зданий и сооружений

Виды фибр	Общие свойства	Преимущества
Стекловолоконная	- Увеличивает прочность при сжатии (растяжении) и на изгиб;	- Повышается ударопрочность;
Полипропиленовая	- повышается термическая устойчивость;	- достигаются высокая плотность и равномерность армирования
Базальтовая	- сокращаются сроки возведения сооружения;	- Повышается пластичность цементного раствора;
Стальная	- снижается расход материалов;	- уменьшается удельный вес смеси;
	- увеличивается степень сопротивления трещинообразованию	- повышается износостойкость бетонных конструкций;
		- повышается водопроницаемость и морозостойкость
		- Обладает электроизоляционными свойствами;
		- не поддерживает горения;
		- экологичность
		- Снижает толщину бетонирования и массу без потери несущей способности;
		- повышает устойчивость к динамическим нагрузкам;
		- улучшает гидроизоляционные характеристики сооружений

В работе [27] изучается влияние добавок наноглины, МК и волокна на свойства смеси для 3D-печати. Для получения смесей использовали ОПЦ ASTM C150 Type II, СП на основе поликарбоксилатных эфиров, коммерческий модификатор вязкости, песок с максимальным размером зерен 2.36 мм, уплотненный МК и высокоочищенную аттапульгитовую глину ($l = 1.75$ мм, $d = 3$ нм, $\rho = 2.29$ г/см³). В качестве микроармирующего агента для смеси использовалось полипропиленовое волокно длиной 6 мм и прочностью на растяжение 415 МПа. Общее содержание цементных материалов и В/Ц поддерживались постоянными во всех смесях и составляли 600 кг/м³ и 0.43 соответственно. Результаты экспериментальных исследований показали, что растекание разработанных смесей находится в диапазоне 113-119 %, причем минимальным растеканием обладает смесь с наноглиной. Все смеси, кроме смеси с МК демонстрировали похожие значения прочности после 7 и 28 дней твердения во влажной среде. Для смеси с МК, по сравнению с эталонной смесью без добавок прочность на сжатие увеличилась на 7 % после 7 суток твердения и на 12 % после 28 суток твердения. Испытания на осадку конуса показали, что наибольшей деформацией обладает бетонная смесь без добавок; заметные деформации характерны и для смеси с волокном, в то время как смесь с добавкой наноглины демонстрировала высокую стабильность формы. В свою очередь смесь с МК подвергалась небольшим деформациям. Поскольку времена схватывания всех четырех смесей были одинаковыми (325-350 мин), были разработаны и изучены три другие смеси (на основе ОПЦ без добавок). К смеси добавляли три различные дозировки CaCl₂ (1 %, 2 % и 3 % от массы ОПЦ). Исходя из показаний пенетрометра, начальное время схватывания для смесей с добавкой CaCl₂ – 1 %, 2 % и 3 % соответственно составляет 335, 237 и 181 мин соответственно. Введение в систему хлорида кальция привело к ускорению процессов гидратации и сокращению времени схватывания.

В работе [28] представлены сведения о 3D-печатном композите на основе портландцемента, армированного короткими волокнами (углерод, стекло и базальтовые волокна, 3-6 мм). Смесь для печати состояла из ОПЦ типа (Schwenk Zement KG), МК (Microsil, Elkem), воды и СП (Glenium ACE 430, BASF), В/Ц

составляло 0.3. Чтобы избежать быстрого схватывания цементной пасты во время 3D-печати, добавляли замедлитель гидратации (PANTARHOL 85, Pferrer). Прочность на изгиб испытанных балок составляет от 10 до 30 МПа, в зависимости от типа армирующего волокна и траектории печати. Образцы, модифицированные углеродным волокном, демонстрирует значительное увеличение прочности до 30 МПа.

В работе [29] было исследовано влияние стекловолокна на геополимерный раствор. Для получения смеси использовали золу уноса (класс F) – 23 %, молотый доменный шлак – 5 %, МК – 3 %, мелкий (речной) песок с максимальным размером частиц 1.18-47 %, жидкий силикат калия – 15 %, гидроксипропилметилцеллюлозу – 2 %, водопроводную воду 5 %, а также измельченное стекловолокно с тремя разными длинами (3 мм, 6 мм и 8 мм). Содержание волокна в смеси варьировалось и составляло 0.25 %, 0.5 %, 0.75 % и 1 %. Установлено, что при дозировке стекловолокна более 1 % происходит блокировка сопла. Результаты испытаний на сжатие для 3-миллиметрового волокна показали, что добавление волокна может немного снизить прочность на сжатие геополимерного раствора. Очевидно, что волокна, расположенные параллельно направлению нагружения, действуют как пустоты в зависимости от способности матрицы к его размещению. Прочность на растяжение также имела тенденцию к увеличению для образцов с содержанием волокон вплоть до 1 % (как при параллельном, так и при перпендикулярном приложении нагрузки). Таким образом, в работе сделан вывод, что добавление волокна не улучшает прочность на сжатие, но способствует повышению прочности на изгиб и растяжение для образцов с содержанием волокон до 1 %.

В работе [30] проводилась разработка бетонной смеси для 3D-печати. Для этого использовали ОПЦ, песок, СП, замедлитель и ускоритель твердения. Отмечается, что оптимальная смесь состоит из 125 г цемента, 80 г песка и 160 г мелкого заполнителя, при этом В/Ц составляет 0.39. Кроме того, смесь содержит 1 мл ускорителя и 0.625 мл замедлителя. Прочность на сжатие такой смеси составляет приблизительно 42 МПа. В полученную смесь добавляли СП с

уменьшением В/Ц для увеличения прочности смеси при сохранении соответствующей текучести. Показано, что наименьшее В/Ц соотношение приводит к наивысшей прочности. Прочность при сжатии всех смесей составляет ~ 40 МПа. Отмечается, что с увеличением содержания СП увеличивается текучесть смесей, а также их способность к формоустойчивости. Результаты испытания показали, что для того, чтобы бетонная смесь соответствовала требуемым стандартам удобоукладываемости и способности к строительству, скорость текучести должна составлять от 1.0 до 1.2 см/с. Ниже 1 см/сек смесь не была способна к экструзии и была недостаточно текучей, а при коэффициенте текучести выше 1.2 см/сек смеси имеют высокую текучесть и являются непригодными к строительству. Авторы также отмечают, что оптимальная концентрация замедлителя составляет 0.5 %, при которой время схватывания составляет 70 минут. По мере дальнейшего увеличения концентрации замедлителя время схватывания резко уменьшается до 20 минут (что соответствует 1 % ускорителя).

Китайская компания Winsun, занимающая одну из лидирующих позиций в области 3D-печати, успешно применяет стойкий к истиранию состав Crazy Magic Stone, прочность которого в 4-5 раз превосходит прочность природного камня. Высокие механические характеристики обусловлены наличием обработанного кварцевого песка и специальной фибры. Winsun также широко используют гипс с добавлением стекловолокна (Glass Fiber Reinforced Gypsum), которое содержит 3-25 % фибры длиной от 1 до 13 см и диаметром от 5.8 до 100 мкм. Водогипсовое соотношение лежит в пределах от 0.25 до 0.60 [31, 32]. Стекловолокно повышает сопротивление состава к трещинообразованию, делает его более пластичным и удобоукладываемым. В композитах с использованием стекловолокна оно принимает на себя растягивающие напряжения, что существенно повышает сопротивление такого материала растяжению и изгибу [33, 34].

Таким образом, анализ представленных экспериментальных результатов показывает, что добавление различных волокон не существенно улучшает прочность на сжатие, однако способствует повышению прочности на изгиб и

растяжение. Наиболее хорошие результаты по влиянию на структурно-механические свойства смесей дают полипропиленовые и стекловолокна.

Влияние химических добавок на свойства смеси

Используемые добавки для обеспечения свойств бетонной смеси для 3D-печати целесообразно проклассифицировать в соответствии со свойствами, которые они придают смеси:

- увеличивающие скорость схватывания, твердения, повышающие прочность (алюминат натрия, силикат натрия, карбонат калия, хлорид кальция, аморфный оксид алюминия, формиат кальция, тонкодисперсный аморфный кремнезем);

- повышающие пластичность (поликарбоксилаты, полиакрилаты, меламинсульфонаты, нафталинсульфонаты, лингосульфونات);

- повышающие адгезию (редиспергируемые полимерные порошки полиэтилена, полиакрилата, винилхлорида).

В работе [35] приведены результаты экспериментальных исследований введения щелочного раствора силиката натрия, как ускорителя процессов твердения цементов. В процессе исследования растворимое стекло добавлялось к воде затворения, что приводило к сокращению сроков твердения, при этом значения пластической прочности соответственно снижались (до 59 %). Результаты исследования показали, что введение в цемент жидкого стекла (5 % и 8 %) позволяют уменьшить время начала схватывания с 90 минут до 20 и 12 минут соответственно. Это объясняется химической реакцией между щелочным силикатом и составными частицами цементного клинкера.

В работе [36] авторами разработан состав рабочей смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с комплексом добавок. Изучены нормальная густота и сроки схватывания, удобоукладываемость, прочность при изгибе и сжатии, пористость, коэффициент капиллярного водопоглощения, водостойкость, коррозионная стойкость и морозостойкость гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в присутствии водоредуцирующей, водоудерживающей, загущающей добавок, редиспергируемого полимерного порошка и воло-

кон при их индивидуальном и комплексном введении. Показано, что введение модифицирующих добавок приводит к изменению нормальной плотности и срокам схватывания гипсоцементно-пуццоланового теста. Основополагающим при выборе вида и содержания каждой добавки была необходимая удобоукладываемость, и сроки схватывания смеси: начало схватывания должно быть не ранее 10 мин, а конец – не позднее 20 мин. Введение водоудерживающей и загущающей добавок ухудшает свойства гипсоцементно-пуццоланового камня, однако позволяет достичь нужной вязкости и пластичности смеси, что необходимо для сохранения заданной формы в процессе 3D-печати. В присутствии всего комплекса добавок формируется прочный, водостойкий, коррозионно- и морозостойкий гипсоцементно-пуццолановый камень. Прочность композиции на изгиб повышается на 15 %, вдвое снижается пористость, водостойкость и коррозионная стойкость повышается на 10-15 %, а морозостойкость – на 70 %.

В работе [37], выполненной в Алтайском ГТУ, приведен массив данных по составам смесей для 3D-печати. В качестве компонентов смесей использовались ОПЦ, песок, жидкое стекло, ускоритель твердения и СП марки Glenium 115. Установлено, что добавление в смесь жидкого стекла позволяет уменьшить время схватывания до 10 минут, повышает пластическую прочность и прочность образцов на сжатие. В работе также приводятся данные по свойствам смесей в зависимости от количества наполнителей. После 2-3 часов бетон на тонкомолотых заполнителях достигает прочности в 3-4 % от проектной. Этого достаточно для того, чтобы выдерживать нагрузку от последующего слоя. Следовательно, применение бетона на тонкомолотых заполнителях в строительстве малоэтажных зданий методом экструзии с помощью 3D-принтера обосновано.

В работах [38, 39] выявлено, что наиболее эффективными пластификаторами являются добавки на основе поликарбоксилатных эфиров. Время пластифицирующего действия поликарбоксилатов увеличено в 3-4 раза по сравнению с сульфомеланиновыми, сульфонафталиновыми формальдегидами или лигносульфонатами. Это позволяет не только повысить подвижность бетонной смеси в ранние сроки, но и сохранять ее в течение большего периода времени, что по-

ложительно сказывается на увеличении времени, когда смесь может подаваться через экструдер.

В работе [40] для разработки технологии приготовления быстротвердеющей смеси исследовали характер действия ускорителя твердения от момента его введения в цементный раствор. В качестве исходного сырья были использованы цемент, песок и химические реагенты (карбамид, нитрат кальция, хлорид кальция, нитрит натрия, нитрат кальция, фосфат натрия, сульфат алюминия, пластификатор адипиновый щелочной, полиаминная смола). Бетонная смесь представляет собой высокопрочный бетон класса В 50, необходимый для создания «органической структуры стен», прочность которого достигает 650-700 кгс/см². Впервые сутки конструкция на основе бетонной смеси набирает до 25 % проектной прочности. Стоит отметить, что такие высокие темпы набора прочности не оказывают негативного влияния на конечные свойства бетона. Схватывание смеси происходит в течение 3-120 мин, при этом достаточно хорошо сохраняется форма, что необходимо при 3D-печати. Для бетонной смеси характерны малая усадка (0.6 мм/м в возрасте 28 суток) и минимальное водоцементное отношение.

Из добавок – ускорителей твердения наиболее распространен хлористый кальций, обеспечивающий лучшие результаты по сравнению с другими добавками. Хлористый кальций позволяет ускорить твердение бетона в раннем возрасте, несколько снизить расход цемента и улучшить удобоукладываемость смеси. Однако количество такой добавки не должно превышать 3 % из-за риска коррозии в железобетонных конструкциях.

В рассмотренных выше работах на данный момент не установлена роль, механизм действия и эффективность введения различных химических добавок. Это связано с тем, что все добавки вводятся в смеси совместно с различными наполнителями и заполнителями, при этом определяются суммарные структурно-механические свойства данных смесей. Такой подход не позволяет выявить эффекты влияния непосредственно добавок на реологические, физико-химические и структурно-механические свойства строительных смесей.

**Систематизация требований к компонентному составу смесей
для 3D-печати**

Обобщая рассмотренные выше публикации, можно сформулировать основные тенденции при формировании составов смесей (табл. 2).

Таблица 2

Основные компоненты смесей на основе портландцемента для строительной 3D – печати

Компоненты смесей	Содержание по массе, %	Типичные применяемые компоненты
Портландцемент	40-70	Бездобавочный (СЕМІ 42,5), быстротвердеющий (СЕМІ 52,5R), предпочтительно с высокой активностью
Заполнитель	20-40	Карбонатный песок, кварцевый песок
Наполнитель	15-40	Зола – уноса, известняк, молотый шлак, сульфоалюминат (с предельным размером зерна не более 2,5 мм).
Ультрадисперсный наполнитель	5-7	Микрокремнезем, каолин, метакаолин, наноглина, мел
Пластифицирующе-водоредуцирующая добавка	1-2	Пластифицирующая добавка без эффекта воздухововлечения, на основе полиарилатов или на основе поликарбоксилатов с пеногасителем и модификатором вязкости
Ускорители твердения	1-2	Алюминат натрия, силикат натрия, фторид натрия, карбонат калия, хлорид кальция
Добавка – компенсатор усадки на оксидной или сульфатной основе	до 2	Аморфный оксид алюминия, тонкодисперсный аморфный кремнезем, сульфат кальция
Дисперсная арматура	до 1	Фибры: стеклянная, полипропиленовая, базальтовая, стальная (наиболее эффективна полипропиленовая – нет коррозии, дополнительно обеспечивает требуемый уровень пластической прочности)

В качестве вяжущих могут быть использованы ОПЦ, САЦ, гипсовые вяжущие, смешанные вяжущие модифицированные активными минеральными и химическими добавками.

Основанием для их применения служит следующее:

- составы на основе гипсовых вяжущих наиболее просты по составу, характеризуются быстрым схватыванием и твердением, однако не обладают уни-

версальностью из-за относительно невысокой прочности и стойкости к эксплуатационным воздействиям;

- составы на основе глиноземистого цемента, характеризуются быстрым схватыванием и твердением, высокой прочностью, однако являются дорогостоящими;

- составы на основе ОПЦ отличаются многофункциональностью, имеют большой потенциал регулирования свойств (прочностных и реологических характеристик, стойкости к эксплуатационным воздействиям).

Применение глиноземистого цемента или гипсовых вяжущих позволяет обойтись без добавок ускорителей твердения и добавок, компенсирующих усадку, что значительно упрощает состав смеси. Однако с точки зрения многофункциональности, долговечности и стоимости целесообразным представляется создавать вяжущее для новой технологии на основе бездобавочных портландцементов (соответствующие типу ЦЕМ I и классу по прочности не менее 42,5 по ГОСТ 31108-2003). Регулирование свойств смесей и композитов для 3D-печати осуществляется введением химических добавок различного спектра действия и минеральных наполнителей различного химико-минералогического состава и дисперсности, армирующих волокон.

Заключение. Проанализировав опубликованные научные работы, можно сделать вывод, что на сегодняшний день отсутствуют системные исследования, в которых изучены механизмы и закономерности влияния отдельных компонентов (заполнителей, наполнителей, химических добавок) на реологические, физико-химические и структурно-механические свойства строительных смесей для 3D-печати. А также, что более существенно, нет данных о взаимном влиянии различных компонентов смеси между собой и, тем более, на её свойства. Именно эти вопросы должны стать предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена согласно проекту 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы».

Список литературы

1. Xi-Qiang L., Jing-Fang L., Tao Z., et al. Cement-based composite material used for 3D printing technology as well as preparation method and application thereof: пат. CN104310918A, 2014.
2. Tianrong Y., Qiaoling L. 3D printing cement-based material and preparation method thereof: пат. CN104891891A, 2015.
3. Peng F., Xinmiao M. Fiber reinforced composite material reinforced 3D (three-dimensional) printing structure: пат. CN104309126A, 2014.
4. Wolfs R., Bos F., Salet T. Early age mechanical behaviour of 3D printed concrete: Numerical modelling and experimental testing // *Cement and Concrete Research*. 2018. № 106. P. 103-116.
5. Tay Y.W., Panda B., Paul S.C., et al. Processing and Properties of Construction Materials for 3D Printing // *Materials Science Forum* Submitted. 2016. V. 861. P. 177-181.
6. Asprone D., Auricchio F., Menna C., et al. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 165. P. 218-231.
7. Hage I., Golonka A., Putanowicz R. 3D printing of buildings and building components as the future of sustainable construction // *Procedia Engineering*. 2016. V. 151. P. 292-299.
8. Ватин Н.И., Чумадова Л.И., Гончаров И.С., и др. 3D-печать в строительстве // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2017. № 1(52). С. 27-46.
9. Khalil N., Aouad G., Rémond S. et al. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 157. P. 382-391.
10. Lin J.C., Wu X., Yang W., et al. Application of P.O and R-SAC mortar for 3D printing in construction // *Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 292. P. 79-83.
11. Удодов С.А., Белов Ф.А., Золотухина А.Е. Уточнение состава сухой строительной смеси для 3D-печати методом математического моделирования // *European Scientific Conference. Материалы V Межд. научно-практ. конф.* 2017. Т.1. Ч. 1. С. 132-138.

12. Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Тараканов О.В. Цемент на основе золы-уноса для современных строительных технологий // Региональная архитектура и строительство. 2017. № 1(30). С. 5-11.
13. Калашников В.И. Через рациональную реологию – в будущее бетонов // Технологии бетонов. 2007. № 5. С. 8-10; 2007. № 6. С. 8-11; 2008. № 1. С. 22-26.
14. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения бетонов // Строительные материалы. 2011. № 3. С. 103-106.
15. Alhozaimy A.M. Effect of absorption of limestone aggregates on strength and slump loss of concrete // Cement and Concrete Composites. 2009. V. 31(7) P. 470-473.
16. Голубева О.А. Потапова Е.Н. Влияние метакАОлина на свойства белого портландцемента // Успехи химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 8. С. 157-167.
17. Duan P. et al. Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials // Journal of Materials Research and Technology. 2013. V. 2. № 1. P. 52-59.
18. Roussel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes // Cement and Concrete Research. 2005. № 35(9). P. 1656-1664.
19. Стейенберг М.И. Композиционный цемент на основе цемента, известняка и прокаленной глины // Цемент и его применение. 2012. № 9. С. 44-49.
20. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Изд-во «Paleotip», 2006. 244 с.
21. Karahan O., Atis C.D. The durability properties of polypropylene fiber reinforced fly ash concrete // Materials & Design. 2011. V. 32. № 2. P. 1044-1049.
22. Malaeb Z. et al. 3D Concrete printing: machine and mix design // International Journal of Civil Engineering. 2015. V. 6. № 6. P. 104-109.
23. Le T.T., Austin S.A., Lim S., et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // Cement and Concrete Research. 2012. V. 42. P. 558-566.
24. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing // Construction and Building Materials. 2018. V. 162. P. 613-627.
25. Panda B., Paul S.C., Mohamed N.A.N., et al. Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymers mortar // Measurement. 2018. V. 113. P. 108-116.

26. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B., et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018. № 18(1). P. 311-319.
27. Kazemian A., Yuan X., Cochran E., et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture // Construction and Building Materials. 2017. № 145. P. 639-647.
28. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste // Cement and Concrete Composites. 2017. V. 79. P. 62-70.
29. Panda B., Paul S.C., Tan M. J. Anisotropic mechanical performance of 3D-printed fiber reinforced sustainable construction material // Materials Letters. 2017. V. 209. P. 146-149.
30. Malaeb Z., Hachem H., Tourbah A., et al. 3D Concrete Printing: Machine and Mix Design // International Journal of Civil Engineering and Technology. 2015. V. 6 (6). P. 14-22.
31. Liu K., Wu Y.F., Jiang X. L. Shear strength of concrete filled glass fiber reinforced gypsum walls // Materials and Structures. 2008. T. 41. № 4. P. 649-662.
32. Серых И.Р., Панченко Л.А. Прочность стеклофибробетона // Modern problems and ways of their solution in science, transport, production and education. Материалы конференции Sworld. 2014. V. 9. № 2. P. 43-47.
33. Kim G.B., Pilakoutas K., Waldron P. Development of thin FRP reinforced GFRC permanent formwork systems // Construction and Building Materials. 2008. V. 22. № 11. P. 2250-2259.
34. Копаница Н.О., Сорокина Е.А. Особенности формирования требований к строительно-техническим характеристикам бетонных смесей для 3D-печати // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2016). Материалы III Международной научной конференции студентов и молодых ученых. 2016. С. 407-410.
35. Wolfs R., Bos F., Salet T. Early age mechanical behaviour of 3D-printed concrete: Numerical modelling and experimental testing // Cement and Concrete Research. 2018. № 106. P. 103-116.
36. Торшин А.О., Потапова Е.Н. Перспективы использования 3D-принтера в строительстве // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7(176). С. 118-120.

37. Белов А.О., Боев С.Ю. Технология возведения малоэтажных зданий с помощью 3D-принтера // Россия молодая. Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. 2015. С. 703-707.

38. Камолова З.А. и др. Суперпластификатор в технологии изготовления композитного бетона // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 8. С. 148-152.

39. Lim S. et al. Developments in construction-scale additive manufacturing processes // Automation in construction. 2012. № 21. P. 262-268.

40. Даулбаев Ч.Б., Родин М.И., Елемесова Ж.К., и др. Определение добавки ускоряющей время схватывания бетонной массы для 3D-принтинга // Механизация строительства. 2017. Т. 78. № 3. С.45-48.

Reference

1. Xi-Qiang L., Jing-Fang L., Tao Z., et al. Cement-based composite material used for 3D-printing technology as well as preparation method and application thereof: CN104310918A, 2014.

2. Tianrong Y., Qiaoling L. 3D-printing cement-based material and preparation method thereof: CN104891891A, 2015.

3. Peng F., Xinmiao M. Fiber reinforced composite material reinforced 3D (three-dimensional) printing structure: CN104309126A, 2014.

4. Wolfs R., Bos F., Salet T. Early age mechanical behaviour of 3D printed concrete: Numerical modelling and experimental testing // Cement and Concrete Research, 2018. No 106. P. 103-116.

5. Tay Y.W., Panda B., Paul S.C., et al. Processing and Properties of Construction Materials for 3D Printing // Materials Science Forum Submitted, 2016. V. 861. P. 177-181.

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

7. Hage I., Golonka A., Putanowicz R. 3D-printing of buildings and building components as the future of sustainable construction // *Procedia Engineering*. 2016. V. 151. P. 292-299.
8. Vatin N.I., Chumakova L.I., Goncharov I.S., et al. [3D-printing in construction]. *Stroitel'stvo unikal'nyh zdaniy i sooruzhenij* [Construction of unique buildings and structures]. 2017. No 1(52). P. 27-46. (in Russian).
9. Khalil N., Aouad G., Rémond S. et al. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars // *Construction and Building Materials*, 2017. V. 157. P. 382-391.
10. Lin J.C., Wu X., Yang W., et al. Application of P.O and R-SAC mortar for 3D-printing in construction // *Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 292. P. 79-83.
11. Udodov S.A., Belov F.A., Zolotukhina A.E. [Specification of the composition of dry construction mix for 3D-printing by mathematical modeling]. *European Scientific Conference. Materials of the International scientific and practical conference*. 2017.V. 1. Part 1. P. 132-138. (in Russian).
12. Belyakova E.A., Moskvina R.N., Tarakanov O.V. [Cement based on fly ash for modern construction technologies]. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo* [Regional architecture and construction]. 2017. No 1(30). P. 5-11. (in Russian).
13. Kalashnikov V. I. [Through rational rheology – to the future of concrete]. *Tekhnologii betonov* [Technologies of concrete]. 2007. No. 5. P. 8-10; 2007. No. 6. P. 8-11; 2008. No. 1. P. 22-26. (in Russian).
14. Kalashnikov V.I. [Terminology of the science of concrete of the new generation of concrete]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2011. No. 3. P. 103-106. (in Russian).
15. Alhozaimy A. M. Effect of absorption of limestone aggregates on strength and slump loss of concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2009. V. 31(7). P. 470-473.
16. Golubeva O.A. Potapova E.N. [The influence of metakaolin on the properties of white Portland cement]. *Uspekhi himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014. T. 28. No. 8. P. 157-167. (in Russian).

17. Duan P. et al. Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials // *Journal of Materials Research and Technology*, 2013. V. 2. No. 1. P. 52-59.
18. Roussel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes // *Cement and Concrete Research*, 2005. No 35(9). P. 1656-1664.
19. Steinberg M.I. [Composite cement based on cement, limestone and calcined clay]. *Cement i ego primenenie [Cement and its application]*, 2012. No. 9. P. 44-49. (in Russian).
20. Izotov V.S., Sokolova Yu.A. *Himicheskie dobavki dlya modifikacii betona [Chemical additives for concrete modification]*. Moscow, «Paleotip», 2006. 244 p. (in Russian).
21. Karahan O., Atis C.D. The durability properties of polypropylene fiber reinforced fly ash concrete // *Materials & Design*, 2011. V. 32. No. 2. P. 1044-1049.
22. Malaeb Z. et al. 3D-Concrete printing: machine and mix design // *International Journal of Civil Engineering*, 2015. V. 6. No. 6. P. 104-109.
23. Le T.T., Austin S.A., Lim S., et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // *Cement and Concrete Research*, 2012. V. 42. P. 558-566.
24. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D-printing // *Construction and Building Materials*, 2018. V. 162. P. 613-627.
25. Panda B., Paul S.C., Mohamed N.A.N., et al. Measurement of tensile bond strength of 3D-printed geopolymers mortar // *Measurement*, 2018. V. 113. P. 108-116.
26. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B., et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2018. No 18(1). P. 311-319.
27. Kazemian A., Yuan X., Cochran E., Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture // *Construction and Building Materials*, 2017. No 145. P. 639-647.
28. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste // *Cement and Concrete Composites*, 2017. V. 79. P. 62-70.

29. Panda B., Paul S.C., Tan M.J. Anisotropic mechanical performance of 3D printed fiber reinforced sustainable construction material // *Materials Letters*. 2017. V. 209. P. 146-149.

30. Malaeb Z., Hachem H., Tourbah A., et al. 3D Concrete Printing: Machine and Mix Design // *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 2015. V. 6(6). P. 14-22.

31. Liu K., Wu Y.F., Jiang X.L. Shear strength of concrete filled glass fiber reinforced gypsum walls // *Materials and Structures*. 2008. T. 41. No. 4. P. 649-662.

32. Serykh I.R., Panchenko L.A. [Strength of fiberglass concrete]. Modern problems and ways of their solution in science, transport, production and education. *Materialy konferencii Sworld [Modern problems and ways of their solution in science, transport, production and education. Materials of the conference]*, 2014. V. 9. No. 2. P. 43-47. (in Russian).

33. Kim G.B., Pilakoutas K., Waldron P. Development of thin FRP reinforced GFRC permanent formwork systems // *Construction and Building Materials*. 2008. V. 22. No. 11. P. 2250-2259.

34. Kopanitsa N.O., Sorokina E.A. [Features of forming requirements for construction and technical characteristics of concrete mixes for 3D-printing]. *Molodezh', nauka, tekhnologii: novyeideiiperspektivy (MNT-2016). Materialy III Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii studentov i molodyhuchenyh [Youth, science, technology: new ideas and prospects (YST-2016). Materials of the III International scientific conference of students and young scientists]*, 2016. P. 407-410. (in Russian).

35. Wolfs R., Bos F., Salet T. Early age mechanical behaviour of 3D-printed concrete: Numerical modelling and experimental testing // *Cement and Concrete Research*, 2018. No 106. P. 103-116.

36. Torshin A.O., Potapova E.N. [Prospects for using a 3D-printer in construction]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]*, 2016. V. 30. No. 7 (176). P. 118-120. (in Russian).

37. Belov A.O., BoevS.Yu. [Technology of construction of low-rise buildings using a 3D printer]. *Rossiyamolodaya. Materialy VII Vserossijskoj nauchno-*

prakticheskoy konferencii molodyhuchenyh s mezhdunarodnym uchastiem. [Russia young. Materials of the VII all-Russian scientific and practical conference of young scientists with international participation], 2015. P. 703-707. (in Russian).

38. Kamalova Z.A., et al. [Superplasticizer in composite concrete manufacturing technology]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Kazan technological University], 2013. V. 16. No8. P. 148-152.(in Russian).

39. Lim S. et al. Developments in construction-scale additive manufacturing processes // Automation in construction, 2012. No 21. P. 262-268.

40. Daulbaev Ch.B., Rodin M.I., Elemesova Zh.K., et al. [Determination of additives that accelerate the setting time of concrete mass for 3D printing]. Mekhanizatsiya stroitel'stva [Mechanization of construction]. V. 78. No 3, 2017. P. 45-48. (in Russian).

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

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

Славчева Галина Станиславовна – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 666.965.2

ХИМИЗАЦИЯ И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ – СОВРЕМЕННЫЙ ПУТЬ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

В.Т. Перцев¹, С.П. Козодаев^{1,2}*

¹ *Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,*

² *Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная
академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а*

**Адрес для переписки: Козодаев Сергей Петрович, E-mail:kozodaev.s@mail.ru*

В работе приводятся результаты применения в цементных системах химических добавок и наномодификаторов в мире и в России. Химические добавки применяются уже на стадии приготовления цемента, облегчая его помол, сокращая энергозатраты и обеспечивая большую дисперсность. Химические добавки обеспечивают модификацию цементных систем, придавая им улучшенные свойства. Нанодобавки также улучшают ряд физико-механических свойств цементных систем. Выделяются основные факторы, влияющие на эффективность модификации цементных систем, отмечаются направления использования химических и наномодифицирующих добавок в строительной отрасли. Актуальным является разработка физико-химических и технологических принципов создания новых цементных систем на основе применения химических добавок и нанодобавок. В настоящее время многие научно-исследовательские и строительные организации активно выполняют разработки, связанные с применением химических и наномодифицирующих добавок в цементных системах различного назначения.

Ключевые слова: строительная отрасль, цементная промышленность, цементная система, химические добавки, нанодобавки, бетоны, модифицирование

CHEMIZATION AND NANOMODIFICATION – A MODERN WAY TO IMPROVE THE TECHNOLOGY OF CEMENT SYSTEMS

*V. T. Pertsev¹, S. P. Kozodaev^{1, 2 *}*

*¹Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84*

*²«Military Educational and Scientific Centre of the Air Force
N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh),
Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a*

**Corresponding author: Kozodaev Sergey Petrovich, E-mail: kozodaev.s@mail.ru*

The paper presents the results of the use of chemical additives and nanomodifiers in cement systems in the world and in Russia. Chemical additives are used already at the stage of cement preparation, making it easier to grind, reducing energy consumption and providing greater dispersion. Chemical additives provide modification of cement systems, giving them improved properties. Nano-additives also improve a number of physical and mechanical properties of cement systems. The main factors affecting the efficiency of cement systems modification are highlighted, and the directions of using chemical and nanomodifying additives in the construction industry are noted. It is important to develop physical, chemical and technological principles for creating new cement systems based on the use of chemical additives and nano-additives. Currently, many research and construction organizations are actively implementing developments related to the use of chemical and nanomodifying additives in cement systems for various purposes.

Keywords: construction industry, cement industry, cement system, chemical additives, nanoadditives, concretes, modification

Введение. Современная строительная отрасль производит и применяет большие объёмы цемента и бетона на его основе. Производство и применение цементных систем для строительного комплекса нашей страны предусматривает активное использование химических добавок различного механизма действия и наномодификаторов [1].

Ведущей отраслью производства строительных материалов является цементная промышленность, в рамках которой выпускаются различные виды цемента, такие как портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, специальные цементы (декоративный, тампонажный, глинозёмистый, сульфатостойкий, для гидротехнических сооружений, быстротвердеющий и другие) [2].

Уже на стадии приготовления цемента применяют химические добавки–интенсификаторы помола, которые позволяют добиваться большей дисперсности размалываемого портландцементного клинкера и сокращают энергозатраты на его помол. Эти добавки остаются в составе получаемого цемента и в дальнейшем могут оказывать определенное влияние на процессы его гидратации и твердения и модификацию структуры.

Дальнейшее развитие технологии цементных систем требует использования многоуровневых, многокомпонентных составов с заданным набором свойств, отличающихся структурной организацией на различных масштабных уровнях [3].

На строительном рынке России имеются разнообразные виды химических добавок отечественных и зарубежных производителей для цементных систем.

Модификация структуры цементных систем химическими добавками является эффективным и перспективным направлением «химизации» современного строительства.

Согласно ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» [4] химические добавки, применяемые для модифицирования свойств смесей, бетонов и растворов, в зависимости от основного эффекта действия подразделяют на:

- добавки, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей, бетонов и растворов;
- добавки, придающие бетонам и растворам специальные свойства.

В России первые труды по осознанному, целенаправленному применению нанодобавок в цементных системах появились в 1993 году. Несомненно, и до

этого проявлялись эффекты действия тонкодисперсных добавок в этих системах на наноуровне, но они носили случайный, спонтанный характер. Нанодобавки при введении в цементные системы изменяют их термодинамическое и энергетическое состояние, улучшают физико-механические и эксплуатационные характеристики: прочность, ударную вязкость и другое, придают специальные свойства. При этом важным является механохимическая и физико-химическая активность компонентов самой цементной системы. Правда имеется и другое мнение о якобы неэффективности применения нанодобавок в цементных бетонах. К счастью представителей такого мнения в научных кругах достаточно мало.

Существуют нанодобавки в виде нанокремнезёма, золя на основе цеолитов, геля (силикатного, глиноземистого, цеолитового), углеродных нанодобавок (нанотрубки, нановолокна, наносетки, графен), диоксида металлов и другие. Нанодобавки получают различными способами (например, углеродные нанодобавки получают: с помощью электрической дуги, испарением лазером или солнечным светом, пиролизом, химическим осаждением паров).

В строительстве в последнее время получили применение высококачественные (высокопрочные, высокотехнологичные, малоусадочные и др.) бетоны, при изготовлении которых используют: различные виды цементов, химических добавок, армирующие волокна, высокодисперсные наноразмерные частицы.

Основная часть. Современное производство цементных систем в развитых странах мира направлено на их модифицирование. В отдельных странах уровень модифицирования достигает 100 процентов (в России количество модифицированных бетонов составляет 60-65 % от общего объёма). Производство различных модификаторов цементных систем на сегодняшний день является высокоинтеллектуальной отраслью строительного производства, своего рода «хай-теком» строительства. Одним из направлений в модификации цементных систем является применение химических добавок и наноразмерных частиц. Ра-

боты в данном направлении проводятся в крупнейших компаниях мира, таких, как «Зика» (Швейцария), BASF (Германия), «Майти» (Япония), «Элкем» (Норвегия) и других. Так анализ имеющихся публикаций по проблемам практического применения нанодобавок и технологий на их основе показывает, что этому направлению уделяется большое внимание [5, 6 и др.].

В России актуальным является разработка физико-химических и технологических принципов создания новых цементных систем на основе применения химических добавок и нанодобавок, так как на наноразмерном масштабном уровне задаются будущие основные характеристики систем, процессов и явлений.

Применение химических добавок и наномодификаторов в цементных системах способствует изменению их свойств в широком диапазоне, улучшая качество изготавливаемых строительных конструкций, позволяет сокращать дозировку цемента в бетонную смесь при сохранении всех необходимых требований по удобоукладываемости смеси, прочности и долговечности бетона. Наномодифицирование цементных систем может осуществляться нанотрубками, нанопорошками и фуллероидными структурами, обладающими особыми характеристиками, за счет чего осуществляется целенаправленное воздействие на процессы и явления, протекающие при формировании структуры цементных композитов [3].

Выделяют следующие основные факторы, влияющие на эффективность модификации цементных систем:

- гранулометрический состав заполнителей и их физико-химическая активность;
- тонкость помола и активность цемента, содержание минеральных добавок в цементе, динамика изменения прочности цемента;
- тонкость помола, форма зерен, водопотребность и физико-химическая активность наполнителя;
- вид и дозировка химических добавок, их совместимость как с компонентами цементной системы так и между собой;

- вид, дозировка и способ введения наномодификатора, его совместимость с компонентами цементной системы, равномерность распределения в системе;

- точность дозировки компонентов, способы перемешивания, укладки и уплотнения бетонной смеси, условия и режимы твердения и последующего хранения бетона.

Положительное воздействие нанодобавок на микроструктуру и свойства цементных систем объясняют следующими факторами [6]:

- способствуют изменению реологических свойств, повышая устойчивость к сегрегации цементных частиц и зерен наполнителя, и удобоукладываемость;

- проявляют «эффект наполнителя», высвобождая дополнительное количество воды в системе;

- выступают как центры кристаллизации, ускоряющие рост продуктов гидратации цемента, снижая или исключая капиллярную пористость гидросиликатов кальция;

- нанодобавки, содержащие SiO_2 способствуют дополнительному образованию гидросиликатов кальция;

- способствуют лучшему формированию «контактной зоны», повышая сцепление между зёрнами наполнителя, заполнителя и цементным тестом;

- повышают трещиностойкость за счет улучшения контакта между плоскостями скольжения, что увеличивает ударостойкость, прочностные характеристики.

Наномодифицирование структуры цементной системы под действием этих факторов и её улучшенные свойства будут зависеть от природы и характеристики нанодобавки, от её дозировки и способа дозировки. Например, высокая дозировка наночастиц кремнезёма может существенно замедлить процессы гидратации и твердения цементной системы и тем самым ухудшить ряд её свойств. Также имеется некоторая проблематика с равномерностью распределения наночастиц по объёму цементной системы в зависимости от способа их дозировки.

В настоящее время многие исследовательские, научные и строительные организации активно выполняют разработки, связанные с применением химических добавок и наномодифицирующих добавок в цементных системах различного назначения.

Например, на кафедре «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского государственного технического университета под руководством профессоров Чернышова Е.М., Шмитько Е.И., Перцева В.Т. сформировались научные школы, выполняющие исследования с применением в цементных системах различных химических добавок и наномодификаторов. Защищены докторские и кандидатские диссертации, посвящённые данной проблеме [7, 8, 9, 10, 11 и др].

Так научная работа [7], выполненная под руководством Е.М. Чернышова посвящена применению химических добавок, позволяющих ускорять процессы схватывания и твердения в ранние (до 3 суток) сроки наполненных цементов, применяемых в монолитном строительстве. Такой подход обеспечивает достижение более ранней распалубочной прочности и марочной прочности монолитным бетоном, твердеющим в естественных условиях при обеспечении в дальнейшем его требуемых свойств.

В работе [8], выполненной при научном консультировании Е.И. Шмитько приведены результаты управления процессами раннего формирования структуры бетонов, в том числе и за счет применения различных добавок.

В работе [9], выполненной под руководством В.Т. Перцева приводятся результаты научного исследования по получению бетонов на основе местного сырья с рациональным составом и улучшенными физико-механическими характеристиками с помощью комплексных добавок на основе модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора. Доказана эффективность и перспективность получения высококачественных бетонов с комплексными добавками.

В работе [10] приведены результаты влияния комплексных органоминеральных модификаторов на процессы гидратации цемента и технологические показатели бетонной смеси и бетона.

В работе [11] приводятся результаты получения бетона повышенной термостойкости для огнестойких железобетонных изделий на основе тонкомолотого шунгита как химической добавки. Показано повышение предела огнестойкости этих изделий.

Эти и другие исследования показывают пути получения цементных систем с улучшенными физико-механическими свойствами, позволяющими существенно экономить в них расход цемента при обеспечении требуемых показателей качества.

Заключение. Таким образом, применение химических добавок и наномодификаторов способствует получению цементных систем с новыми улучшенными свойствами и широчайшего диапазона применения (жилищное, гражданское, промышленное строительство, специальные здания и сооружения).

Список литературы

1. Козодаев С.П. Химические добавки – ускорители твердения цементных систем: проблемы и ближайшие перспективы применения. Научный вестник ВГАСУ: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, вып.№ 6, 2013. С. 67-70.

2. Козодаев С.П., Ткаченко Т.Ф. Современное состояние и тенденции развития мировой и отечественной цементной промышленности. Научный вестник ВГАСУ: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, вып. №1 (14), 2017. С. 32-38.

3. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов. – Интернет-ресурс: [www. glavchem. com](http://www.glavchem.com).

4. ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия – введ. в действие 29.04.2010. М: Стандартинформ, 2010. 12 с.

5. Круглый стол «Наномодификация бетонов для создания многоуровневой структуры. Нанодобавки. Способы введения. Структура, свойства и строи-

тельно-технические характеристики бетонов различного назначения»/ С.П. Сивков, Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова и др.// Технологии бетонов, №3, 2013. С. 6-16.

6. Соболев К. Современные достижения нанотехнологии в области цемента и бетона / Цемент и его применение, №3, 2019. С. 8-17.

7. Козодаев С.П. Ускорение твердения в ранние сроки наполненных цементов для монолитных бетонов на основе применения химических добавок: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2000. 22 с.

8. Перцев В.Т. Управление процессами раннего формирования структуры бетонов: автореф. дис. ... док. техн. наук. Воронеж, 2002. 41 с.

9. Гончарова Н.С. Модифицирование цементного камня и контактной зоны в структуре бетона с помощью комплексных добавок: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2013. 20 с.

10. Леденёв А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2010. 20 с.

11. Загоруйко Т.В. Бетон повышенной термостойкости для огнестойких железобетонных изделий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2015. 20 с.

References

1. Kozodaev, S.P. Chemical admixtures – accelerators of hardening cement systems: problems and nearest perspectives of applications. Scientific Bulletin of VGASU: physical and chemical problems and high technologies of construction materials science, vol. No. 6, 2013. P. 67-70.

2. Kozodaev S.P., Tkachenko T.F. Current state and development trends of the world and domestic cement industry. Scientific Bulletin of VGASU: physical and chemical problems and high technologies of construction materials science, vol. No. 1 (14), 2017. P. 32-38.

3. The role of complex additives in obtaining durable cement composites. – Internet resource: [www. glavchem. com](http://www.glavchem.com).
4. GOST 24211-2008 Additives for concrete and mortar. General technical conditions-introduction. in effect 29.04.2010. M: Standartinform, 2010. 12 p.
5. Round table « Nanomodification of concrete to create a multi-level structure. Nano-additives. Route of administration. Structure, properties and construction and technical characteristics of concrete for various purposes» / S.P. Sivkov, Yu.V. Pukharenko, I.U. Aubakirova, etc. // technologies of concrete, no. 3, 2013. P. 6-16.
6. Sobolev K. Modern achievements of nanotechnology in the field of cement and concrete / Cement and its application, no. 3, 2019. P. 8-17.
7. Kozodaev, S.P. Acceleration of hardening in the early stages is filled with cement for monolithic concrete on the basis of the use of chemical additives. Autoref. dis. ... kand. Techn. sciences'. Voronezh, 2000. 22 p.
8. Pertsev V.T. Managing the processes of early formation of the betone structure: autoref. dis. ...dock. Techn. sciences'. Voronezh, 2002. 41 p.
9. Goncharova N.S. Modification of cement stone and contact zone in the concrete structure using complex additives: autoref. dis. ... kand. Techn. sciences'. Voronezh, 2013. 20 p.
10. Ledenev A.A. Development of effective complex organomineral additives for regulating the rheological properties of concrete mixtures: auto-Ref. dis. ... kand. Techn. sciences'. Voronezh, 2010. 20 p.
11. Zagoruiko T.V. high-temperature-resistant Concrete for fire-resistant concrete products: autoref. dis. ... kand. Techn. sciences'. Voronezh, 2015. 20 p.

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

Козодаев Сергей Петрович – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета; старший научный сотрудник Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

УДК 69.033.8

РАЗРАБОТКА СТЕНДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ КРУПНОГАБАРИТНЫХ РАЗМЕРОВ

*Д.В. Брызгин, Е.С. Ветохина**

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

**Адрес для переписки: Ветохина Екатерина Сергеевна, E-mail: ms. kunaeva@inbox.ru*

В работе разрабатываются предложения производства серии изделий, а именно: железобетонные колонны длиной 10-24 м (с сечением от 500×500 мм до 800×800 мм), а также подстропильные и стропильные балки длиной 12-24 м. Установлено, что качество требуемой категории поверхности А2 и прочность на момент отгрузки не менее 90 % в летнее время года и не менее 100 % в зимнее время года для проектного класса бетона по прочности на сжатие (В 40). Также изделия должны в точности соответствовать регламенту технологической карты, принятой на производстве и всем нормам ГОСТ и СНиП.

Ключевые слова: железобетонные колонны, прочности на сжатие, поверхность А 2, крупногабаритные железобетонные изделия

DEVELOPMENT OF BENCH PRODUCTION OF REINFORCED CONCRETE PRODUCTS OF THE LARGE-SIZE SIZES

*D.V. Bryazgin, E.S. Vetohina**

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

**Corresponding author: Vetohina Catherine Sergei, E-mail: ms. kunaeva@inbox.ru*

In the work, proposals are developed for the production of a series of products, namely: reinforced concrete columns 10-24 m long (with a cross section from 500×500 mm to 800×800 mm), as well as rafters and rafters 12-24 m long. It was being established that the quality of the required category of surface A2 and the strength at the time of shipment are at least 90 % in the summer and at least 100 % in the winter, the design class of concrete in terms of compressive strength (B 40). Also, the products must exactly comply with the regulations of the technological map adopted at the factory and all the standards of GOST and SNiP.

Keywords: reinforced concrete columns, compressive strength, surface A 2, large-sized reinforced concrete products

Введение. Производство изделий подобных габаритов не могло быть реализовано в условиях имеющихся на предприятии производственных линий (агрегатно-поточная технология с применением ямных пропарочных камер для тепловлажностной обработки изделий). Были выбраны такие параметры для укладки и уплотнения бетонной смеси, которые обеспечили бы полученное качество поверхности категории А2 без дополнительной обработки [1]. Так же реализация новая технология тепловлажностной обработки изделий, обеспечивающей достижений бетоном на следующие сутки не менее 70 % прочности, позволяющей произвести распалубку изделий без дефектов.

Экспериментальная часть

В данном случае был использован высокоактивный цемент класса ЦЕМ I52,Н со следующими характеристиками цемента (табл. 1).

В качестве добавки в бетонную смесь была использована добавка на основе поликарбоксилатных эфиров. Добавка обеспечивала сильное разжижающее действие, достигаемое при низких В/Ц, что приводило к повышению ранней прочности. Добавки на основе поликарбоксилатов оказывают сильное влияние на снижение потребления воды (практически двукратные по сравнению с обычными пластификаторами на основе лигносульфанатов или сульфонафталиновыми формальдегидами).

Характеристики цемента

№ п/п	Наименование показателя	Фактическое значение
1	Средняя прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа	56
2	Средняя прочность на сжатие в возрасте 2 сут, МПа	32
3	Нормальная плотность цементного теста, %	29
4	Удельная поверхность, м ² /кг	380
5	Средняя активность при пропаривании, МПа	42,3
6	Содержание%:	
	C ₂ S	66,34
	C ₃ S	10,09
	C ₃ A	7,3
	C ₄ A	10,98

Согласно заявленным производителем характеристикам водоредуцирующая способность данной добавки доходит до 40 % [2]. Подобный эффект обусловлен тем, что молекулы полимера вследствие своего отрицательного заряда адсорбируются на поверхности зерен цемента. При этом у добавок на основе меламина- и наталинсульфанатов происходит их быстрое и почти полное поглощение, в то время как у добавок нового поколения их адсорбционными свойствами можно управлять путем изменения количества карбоксилатных групп. Дополнительно, вследствие электростатического отталкивания зерен цемента, они удерживаются на расстоянии друг от друга и за счет боковых цепей. Этот принцип действия называют пространственным диспергированием. Использование именно такого гиперпластификатора обеспечило возможность производства бетонной смеси с высокой подвижностью при высоких показателях ранней прочности [3].

В ходе проведения подбора состава бетонной смеси была определена оптимальная дозировка добавки, при которой обеспечивалась наилучшая её совместимость с выбранным цементом. При высокой подвижности бетонной смеси была гарантирована однородность, низкая пористость, высокое качество поверхности. Наблюдался эффект самоуплотнения (происходит при высвобождении вовлеченного при перемешивании воздуха) [4]. Необходимо отметить, что

бетонные смеси с использованием подобных добавок, как правило, имеют пониженное содержание крупного заполнителя (доля песка обычно не менее 40 %). Достигнуты следующие параметры бетонной смеси (табл. 2)

Таблица 2

Параметры бетонной смеси

№ п/п	Наименование показателя	Наименование показателя
1	Подвижность, см	Не менее 25
2	В/Ц	0,33
3	Доля песка, %	0,42
4	Объем вовлеченного воздуха, %	1,5-2,0
5	Дозировка добавки, %	0,8
6	Расход цемента, кг	450

Результаты и их обсуждение

Вышеуказанная дозировка добавки является верхним порогом в рекомендуемом производителем диапазоне, однако именно она обеспечила такое эффективное взаимодействие с выбранным цементом. При этом время перемешивания бетонной смеси в смесителях принудительного типа составляло не менее 3 мин. Температура смеси в момент укладки составляла 15-18 °С, так как повышение температуры сверх указанной (особенно при значениях более 23 °С) вело к резкому снижению подвижности бетонной смеси в короткие сроки. Ещё одной особенностью бетонной смеси является довольно высокая вязкость даже при значениях подвижности П5, что требует качественного уплотнения [5].

Подобные бетонные смеси очень чувствительны к изменениям свойств сырьевых материалов, в частности, к изменению влажности, гранулометрического состава и формы заполнителей. В связи с этим был реализован пооперационный контроль, позволяющий своевременно реагировать на данные изменения. В качестве инертных заполнителей были использованы:

- песок карьерный Подгорненского месторождения, который соответствует I классу, модуль крупности 1,9-2,1, содержание пылевидных, илистых и глинистых частиц не превышает 1,5 %;

- щебень гранитный фракция 5-20 мм АО «Павловскгранит», марка по дробимости 1400.

При выдерживании подобный бетон в большей степени склонен терять влагу чем обычный, вследствие увеличенного объема цементного теста, низкого В/Ц, а также отсутствия влаги на поверхности. Было предусмотрено обязательное использование влаго- теплоизоляционных укрывных материалов [6].

В результате реализации всех поставленных задач были достигнуты следующие параметры технологического процесса:

- в течении 8-10 часов после окончания формования изделий температура бетона достигала 42-50 °С без применения дополнительного подогрева извне (совместное действие цемента с добавкой, дополнительным положительным фактором являлись теплоизоляционные свойства фанерной опалубки);

- процесс выдержки при данной температуре составлял 8 часов и далее начиналось постепенное охлаждение конструкции для снижения температурных деформаций при распалубке (в течении не менее 4-х часов с учетом фактической температуры окружающего воздуха);

- общий цикл выдерживания составляет не более 24 ч, т. е. через сутки происходит распалубка изделий с прочностью не ниже 42 МПа (непосредственно перед распалубкой производится определение фактической прочности конструкции неразрушающим методом);

- в связи с тем, что определяющим фактором являлось обеспечение требуемой высокой отпускной прочности, в возрасте 28 суток прочность на сжатие контрольных образцов превышала требуемую и составляла 65-72 МПа.

Заключение. Таким образом, полученный при реализации данного проекта, способствовал дальнейшему внедрению беспропарочной технологии на предприятии [7-8]. Неоспоримыми преимуществами являются следующие факторы:

- снижение затрат на энергоносители при использовании стендового способа производства (является наиболее энергоёмким, особенно в зимний период,

с учетом большой площади обогреваемой поверхности в условиях низких температур окружающего воздуха);

- экономия цемента;

- повышение производительности труда за счет применения высокоподвижных бетонных смесей;

- улучшение условий труда – в цехах с ямными пропарочными камерами в летний период наблюдается значительное превышение комфортной для работы температуры;

- снижение затрат на ремонт и обслуживание котельных установок.

Список литературы

1. Справочник строителя. Строительная техника, конструкции и технологии. Том 1(2). Ханс Нестле (ред.), 2007.

2. СП 63.13330.2012. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. Актуализированная редакция СНиП 52-01-2003. М.: 2012.

3. Пособие по проектированию бетонных и железобетонных конструкций из тяжелого бетона без предварительного напряжения арматуры (к СП 52-101-2003). ЦНИИПромзданий, НИИЖБ. М.:ОАО ЦНИИПромзданий, 2005.

4. Shi, Jinjie; Ming, Jing; Sun Wei Accelerated Corrosion Behavior of Steel in Concrete Subjected to Sustained Flexural Loading Using Electrochemical Methods and X-Ray Computed Tomography. Journal of materials in civil engineering, Том: 30, Выпуск: 7.

5. Hadl, Philipp; Groeger, Johannes; Nguyen Viet Tue. Experimental investigations on the scattering in the post cracking tensile behaviour of steel fibre reinforced concrete. Bautechnik, Том: 92, Выпуск:6. С. 385-393.

6. Железобетонные и каменные конструкции. Учебник / О.Г. Кумпякидр. М.: Питер, 2014. 672 с.

7. Евстифеев, В. Г. Железобетонные и каменные конструкции. В 2 частях. Часть 2. Каменные и армокаменные конструкции / В.Г. Евстифеев. М.: Academia, 2011. 192 с.

8. ГОСТ 13015-2012 Изделия бетонные и железобетонные для строительства. Общие технические требования. Правила приемки, маркировки, транспортирования и хранения.

9. Инструкция по проектированию железобетонных конструкций. М.: Стройиздат, 2006. 272 с.

10. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. СНиП 52-01-2003. М.: ДЕАН, 2005. 208 с.

References

1. Reference builder. Construction machinery, constructions and technologies. Volume 1(2). Hans Nestle (eds.), 2007.

2. SP 63.13330.2012. Concrete and reinforced concrete structures. The main provisions. Updated edition of SNiP 52-01-2003. М.: 2012.

3. A guide for the design of concrete and reinforced concrete structures made of heavy concrete without prestressing reinforcement (to SP 52-101-2003). Central Research Institute of Industrial Buildings, NIIZhB. М.: Central Research Institute of Industrial Building OJSC, 2005.

4. Shi, Jinjie; Ming, Jing; Sun Wei Accelerated Corrosion Behavior of Steel in Concrete Subjected to Sustained Flexural Loading Using Electrochemical Methods and X-Ray Computed Tomography. Journal of materials in civil engineering, Том: 30, Выпуск: 7

5. Hadl, Philipp; Groeger, Johannes; Nguyen Viet Tue. Experimental investigations on the scattering in the post cracking tensile behaviour of steel fibre reinforced concrete. Bautechnik, Том: 92, Выпуск: 6, P. 385-393.

6. Reinforced concrete and stone structures. Textbook / O.G. Kumpyak et al. М.: Peter, 2014. 672 p.

7. Evstifeev, VG Reinforced concrete and stone structures. In 2 parts. Part 2. Stone and armored constructions / V.G. Evstifeev. M.: Academia, 2011. 192 p.

8. GOST 13015-2012 Concrete and reinforced concrete products for construction. General technical requirements. Rules for acceptance, labeling, transportation and storage.

9. Instructions for the design of reinforced concrete structures. M.: Stroyizdat, 2006. 272 p.

10. Concrete and reinforced concrete structures. The main provisions. SNiP 52-01-2003. M.: DEAN, 2005. 208 p.

Брызгин Данил Владимирович – магистр 1-го года обучения, гр. мТМС-191, Воронежского государственного технического университета

Ветохина Екатерина Сергеевна – магистр 1-го года обучения, гр. мТМС-191, Воронежского государственного технического университета

УДК 691

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БЕЗОБЖИГОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ
И КОНСТРУКЦИЙ**

Л.В. Ожогина, Р.Г. Черепихина, Н.М. Гайдина, А.В. Прибытков,
И.В. Парусимов*

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

**Адрес для переписки: Ожогина Лилия Владимировна, E-mail: lilaozogina@gmail.com*

Обсуждаются физико-химические предпосылки для создания технологии получения безобжиговых строительных материалов и изделий. С использованием дифференциально-термического анализа разработана методика получения безобжиговых строительных композитов на примере безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала (ИПФМ). Установлено, что при определенной толщине водной пленки на поверхности частиц фосфогипса, термодинамически неустойчивом состоянии, наличии внешних полей, повышенных температурах и определенном рН можно получать безобжиговые строительные композиты на основе дисперсных материалов. Результаты исследований ИПФМ показали, что такой материал является эффективным с экономической и технической точки зрения для формирования низко-, среднемарочных стеновых, мелкоштучных блоков, перегородочных плит и перемычек.

Ключевые слова: строительные композиты, безобжиговые технологии, фосфогипсовый материал, дифференциально-термический анализ

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF NON-BURNING TECHNOLOGIES FOR OBTAINING CONSTRUCTION MATERIALS, PRODUCTS AND STRUCTURES

L.V. Ozhogina, R.G. Cherepakhin, N.M. Gaidin, A.V. Pribytkov, I.V. Parusimov*

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

**Corresponding author: Ozhogina Liliya Vladimirovna, E-mail: lilaozogina@gmail.com*

The article discusses physico-chemical prerequisites for creating a technology for obtaining non-fired building materials and products. Using differential thermal analysis, we developed a method for obtaining non-fired building composites using the non-fired calc-sand phosphogypsum material (CSPM) as an example. We established that for a certain thickness of the aqueous film on the surface of phosphogypsum particles, a thermodynamically unstable state, the presence of external fields, elevated temperatures and a certain pH, it is possible to obtain non-fired building composites based on dispersed materials. The results of CSPM studies showed that such material is effective from an economic and technical points of view for forming low-, medium-quality wall, small-piece blocks, partition slabs and flat archlintels.

Keywords: building composites, non-firing technologies, phosphogypsum material, differential thermal analysis

Введение. В последние годы в строительной индустрии для разработки перспективных материалов часто используют актуальные энергоэффективные безобжиговые технологии, которые позволяют использовать недорогие местные сырьевые материалы и дисперсные отходы различных производств, накапливающиеся на территории отдельно взятого региона. Учеными Воронежского государственного технического университета много лет ведется научно-

исследовательские работы по разработке безобжиговых технологий производства энергоэффективных строительных материалов.

Цель настоящей работы заключается в формировании новых знаний и подходов к проблеме перспективного развития безобжиговых технологий получения строительных материалов с использованием недорогого местного сырья и утилизации различного происхождения дисперсных материалов с применением современных инновационных программных продуктов, систем тестирования и диагностики свойств исходных, а также композиционных материалов.

Особенности нового подхода при разработке безобжиговых технологий получения строительных композитов

При изучении свойств природных, искусственных и техногенных минеральных дисперсных материалов учитываются физико-механические и физико-химические характеристики. При получении композиционных строительных материалов очень важной является способность исходных компонентов проявлять способность к формированию искусственного камня. Исследуя свойства многих строительных материалов, ученые Воронежского государственного технического университета в своих работах показывают [1, 2], что многие гидрофильные материалы (молотые кирпич, песок, глина) способны участвовать в процессах структурообразования композитов, получаемых по безобжиговым технологиям за счет наличия на поверхности их частиц водной пленки. Причем, диспергирование этих материалов приводит к перераспределению различных слоев молекул воды по поверхности минеральных частиц [1 – 3]. Замечено, что частицы с размером меньше 100 нм способны к самоорганизации структур в кристаллогидратах. Однако процесс диспергирования материалов сопровождается рядом особенностей. Например, при диспергировании ряда материалов, обладающих естественной влажностью, зафиксировано комование, которое сопровождается саморазогревом смеси [4 - 6]. Аналогичные явления наблюдаются при перемешивании составов с малым водотвердым отношением. Согласно теории гидрофильных и гидрофобных коллоидов (теория Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека) между частицами, имеющими ДЭС (двойной электриче-

ский слой), действуют силы притяжения и силы отталкивания. Силы отталкивания вызываются расклинивающим давлением: при сближении частиц происходит перекрытие диффузных частей ДЭС и концентрация противоионов между частицами становится выше [7, 8]. Этот поток и создает расклинивающее давление. Энергия отталкивания частиц связана с электрокинетическим потенциалом диффузного слоя, расстоянием между частицами, диэлектрической проницаемостью дисперсионной среды их [9]. График зависимости энергии отталкивания (U) от расстояния между частицами выглядит следующим образом (рис. 1). На очень малом и очень большом расстоянии U меньше нуля, и частицы притягиваются, но если они находятся на расстоянии примерно 10^{-5} м, то они будут отталкиваться.



Рис. 1. Зависимость энергии отталкивания (U) от расстояния между частицами

Некоторые неорганические высокодисперсные частицы, которые удается сблизить на расстояние меньше 100 нм способны к проявлению вяжущих свойств с получением строительных материалов [12]. Однако исследования показали, что при равной дисперсности материалы дают различные показатели прочности композитов. Одной из причин различной прочности композитов является различная природа и энергетическая способность частиц удерживать на

поверхности в диффузионных слоях водные пленки. Как показали результаты исследований на поверхности частиц дисперсных компонентов размером менее 2,5 мкм наблюдается значительный рост преобладания поверхностных сил над гравитационными [13]. Минеральные гидратированные частицы коллоидного размера встраиваются в пространство композиционного материала между полидисперсными частицами больших размеров, образуя новую структуру за счет взаимодействия заряженных частиц [14, 15].

В экспериментальных исследованиях мы изучали фосфогипс Уваровского завода минеральных удобрений, в минеральном составе которого присутствуют дигидрат сульфата кальция, полугидрат сульфата кальция, а также примеси солей фосфора, фториды, силикаты.

В нашей работе дериватографический анализ образцов проводили на дериватографе марки "Paulik – Paulik 3M". Это многофункциональная система, позволяющая получать ТГ-, ДТG- и Т-кривые образца (Т – температура). В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталона) в процессе линейного повышения окружающей температуры. Для этих целей мы использовали оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

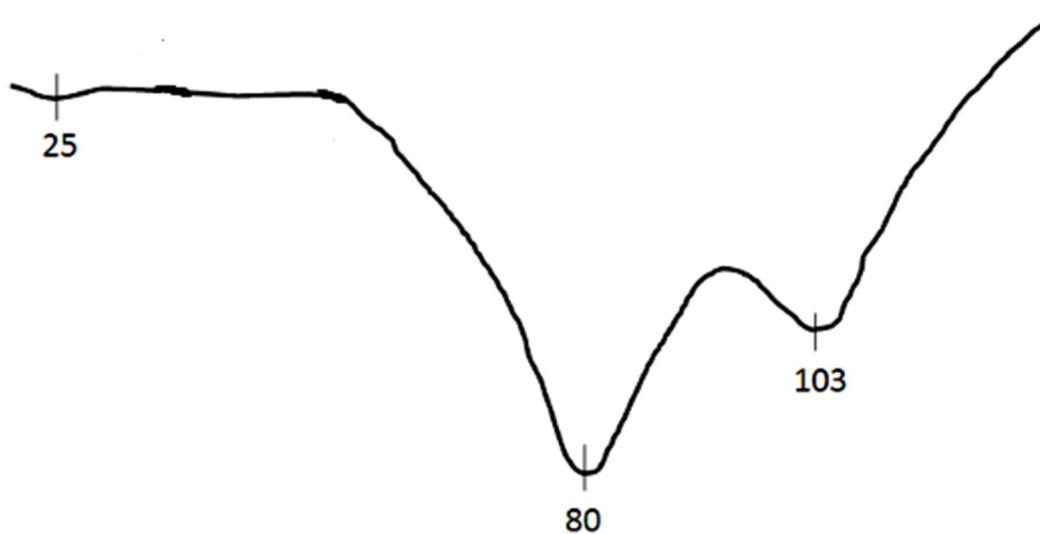


Рис. 2. Кривая дифференциально-термического анализа фосфогипса

Эндоэффекты на ДТА свидетельствуют о дегидратации различных видов: слабосвязанная (25 °С), кристаллизационная (80 °С) и химически связанная (103 °С) воды.

В настоящее время с появлением современных высокотехнологичных методов исследований энергетические переходы, связанные с перестройкой молекул воды в результате взаимодействия исходных минеральных компонентов, автоматически определяются с помощью синхронного термического анализа (дериватограф марки STA 449 F5 A-0082-M, с программным обеспечением NETSCH Proteus). Преимущество такого метода оценки энергетического состояния поверхности частиц заключается в отсутствии необходимости производить сложный математический расчет. Этот метод оценки энергии дегидратации поверхности частиц фосфогипса, песка, извести использовали при формировании структуры безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала ИПФМ, полученного из местных материалов Воронежской и соседней Тамбовской областей.

В работе [16] разработана методика получения безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала. Для исходных компонентов (известь, фосфогипс, супесь (песок)) определяют энергию дегидратации воды и строят математическую модель процесса получения известково-песчаного фосфогипсового материала. Далее все компоненты дозируются в необходимых соотношениях и перемешиваются в смесителе принудительного действия при температуре свыше 60 °С до получения однородной массы. Полученную смесь формируют на гидравлическом прессе и сушат при температуре около 20 °С [1, 16].

Результаты физико-механических характеристик фосфогипсового композита представлены в таблице [17].

Свойства безобжигового ИПФМ [17]

Номер состава	Состав			Энергия дегидратации, Дж/г(данные по ДСК)	Предел прочности при сжатии (28 суток), МПа	В/Т	Плотность, кг/м ³	Коэффициент водопо- глощения	Коэффициент размяг- чения
	Известь, %	ФГ, %	Супесь, %						
1	10	60	30	173,6	4,76	0,30	1734	0,23	0,63

В разрабатываемой технологии одним из определяющих факторов получения композита является диагностика энергии дегидратации воды в исходных компонентах и оценка термодинамических переходов, связанных с перестройкой молекул воды в результате взаимодействия внешних полей минеральных компонентов при увеличении внешнего давления.

Представленный в работе подход с использованием современного метода термического анализа позволяет создать программный продукт для разработки инновационной безобжиговой технологии получения известково-песчаного фосфогипсового материала, которая позволит производить дешевые низко- и среднемарочные стеновые материалы для внутренних и наружных работ. Себестоимость производства 1 м³ стеновых материалов, полученных по безобжиговым технологиям в зависимости от производительности оборудования в 2 – 3 раза дешевле аналогов, полученных с использованием цементных систем [17].

Таким образом, применяя современные инструментальные методы и методики диагностирования свойств материалов возможно разрабатывать энергоэффективные безобжиговые строительные композиты с использованием местного сырья, а также создавать на типовом оборудовании стеновые материалы с прочностью до 15 – 20 МПа.

Список литературы

1. Золотухин С.Н., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Ибрагим Ф., Лобосок А.С., Абраменко А.А., Драпалюк А.А., Потапов Ю.Б. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий по безобжиговой технологии: пат. С04В11/26 Рос. Федерация; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский ГАСУ. № 2015106177/03; заявл. 15.02.16 г.
2. Шмелев Г.Д. Эффективные фосфогипсовые композиции для строительных изделий из многотоннажных техногенных отходов химического производства: Дис. канд. техн. наук. Воронеж. 1998. 256 с.
3. Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Р.А., Сехпосян Г.П. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Суздальцев, Р.А. Дрянин, Г.П. Сехпосян // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2014. № 7 (667). С. 11-21.
4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.П. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
5. Кафтаева М.В., Рахимбаев Ш.М. Влияние гипса на микроструктуру и долговечность автоклавных газосиликатов / М.В. Кафтаева, Ш.М. Рахимбаев // Технологии бетонов, 2015. № 1-2. С. 26-29.
6. Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш. Термодинамический анализ гидратации гипсовых вяжущих / Ш.М. Рахимбаев, И.Ш. Рахимбаев // В сборнике: Научные технологии и инновации Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), 2014. С. 320-324.
7. Золотухин С.Н. Эффективные карбамидные полимербетоны для животноводческих помещений: Дис... канд. техн. наук. Воронеж, 1990. 178 с.
8. Золотухин С.Н. К вопросу о структурообразовании и технологии некоторых эффективных композиционных строительных материалов / С.Н. Золотухин // Строительные материалы, 1993. № 5. С. 26.
9. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Гапеев А.А., Соловьева Е.А., Савенкова Е.А. Влияние толщины водных пленок на структуру компо-

зиционного строительного материала с использованием фосфогипса // Вестник Воронежского государственного технического университета. Том 13, № 4, 2017. С. 138-143.

10. S.N. Zolotukhin, O.B. Kukina, A.A. Abramenko, E.A. Soloveva and E.A. Savenkova Energy-efficient unburned technologies for the use of phosphogypsum IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Accepted papers received: 16 October 2017 Published online: 3 November 2017 To cite this article: S N Zolotukhin et al 2017 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 90 012088 (WoS, скопус).

11. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Мищенко В.Я., Гапеев А.А., Соловьева Е.А., Савенкова Е.А. Исследования процессов структурообразования дисперсных систем при получении композиционных строительных материалов с заранее заданными свойствами // Известия Юго-Западного государственного университета, Т.21, №5(74), 2017. С. 96-110.

12. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Мищенко В.Я. Изменение с течением времени структуры, свойств, состояния крупнотоннажного отхода – лежалого фосфогипса дигидрата // Научно-практический и методологический Журнал Финансы, экономика, стратегия, No. 12 (137), Воронеж, 2017, С. 69-77.

13. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Соловьева Е.А., Савенкова Е.А. Прогнозирование свойств композиционных строительных материалов с использованием современных компьютерных программ и методов // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии: сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции / под. ред. С.У. Увайсова. Москва: Ассоциация выпускников и сотрудников ВВИА им. проф. Жуковского, 2017. С. 375-379.

14. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Новикова К.К. Бесцементные безобжиговые строительные материалы с использованием фосфогипса // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2016. № 1. С. 115-121.

15. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А. Преимущества и проблемы использования фосфогипса в производстве строительных материалов // Сборник статей ЦНС «Международные научные исследования» по материалам XVI международной научно-практической конференции: «Проблемы и перспективы современной науки», г. Москва: сборник статей (уровень стандарта, академический уровень). М.: «ISI-journal», 2017. С. 163-169.

16. Золотухин С.Н., Абраменко А.А., Кукина О.Б. Эффективные безобжиговые строительные материалы на основе фосфогипса. Современное строительство и архитектура, [S.l.], №. 4(08), С. 8-14, ноя. 2017. ISSN 2414-5920.

17. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Волков В.В., Еремин А.В., Волокитина О.А. Безобжиговые строительные материалы из отвального фосфогипса // Монография Beau Bassin, Mauritius. Lap Lambert Academic Publishing. 2020. 150 с.

References

1. Zolotukhin S.N., Savenkova E.A., Solovieva E.A., Ibrahim F., Lobosok A.S., Abramenko A.A., Drapalyuk A.A., Potapov Yu.B. Raw material mixture for the manufacture of construction products using non-burning technology: Pat. C04B 11/26 ROS. Federation; applicant and patent holder of the Voronezh GASU state educational institution. No. 2015106177/03; claim . 15.02.16 g.

2. Shmelev G.D. Effective phospholipase compositions for building materials of large-tonnage industrial wastes of chemical industry: the Dissertation...kand. Techn. sciences'. Voronezh, 1998. 256 p.

3. Kalashnikov V.I., Suzdaltsev O.V., Dryanin R.A., Sekhposyan G.P. the Role of dispersed and fine-grained fillers in new-generation concrete / V.I. Kalashnikov, O.V. Suzdaltsev, R.A. Dryanin, G.P. Sekhposyan // Izvestiya higher educational institutions. Construction, 2014. No. 7 (667). P. 11-21.

4. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.P. Surface forces. Moscow: Nauka, 1985. 398 p.

5. Kartaeva M.V., Rakhimbaev S.M. Effect of gypsum on the microstructure and durability of autoclaved silicate / M.V. Kartaeva, S.M. Rakhimbaev // *concrete Technology*, 2015. No. 1-2. P. 26-29.

6. Rakhimbayev Sh.M., Rakhimbayev I.Sh. Thermodynamic analysis of hydration of gypsum binders / Sh.M. Rakhimbayev, I.Sh. Rakhimbayev // in the collection: science- Intensive technologies and innovations anniversary international scientific and practical conference dedicated to the 60th anniversary of BSTU. V.G. Shukhov (XXI scientific readings), 2014.

7. Zolotukhin S.N. Effective urea polymer concrete for livestock premises: *Diskand. Techn. sciences'*. Voronezh, 1990. 178 p.

8. Zolotukhin S.N. On the question of structure formation and technology of some effective composite building materials / S.N. Zolotukhin // *Construction materials*, 1993. No. 5. P. 320-324.

9. With Zolotukhin N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Gapeev A.A., Solov'eva E.A., Savenkova E.A. Influence of water film thickness on the structure of composite construction material using phosphogypsum // *Bulletin of the Voronezh state technical University*. 13, No. 4, 2017. P. 138-143.

10. S.N. Zolotukhin, O.B. Kukina, A.A. Abramenko, E.A. Solovyova and E.A. Savenkova energy-efficient unburned technologies for use phosphogypsum IOP Conference Series: Earth and Environmental Science accepted papers received: October 16, 2017 published online: November 3, 2017 for citation of this article: SN Zolotukhin et al. 2017 IOP Conf. Serial.: *Earth's Environment. Sci.* 90 012088(WoS, Scopus).

11. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Mishchenko V.Ya., Gapeev A.A., Solovieva E.A., Savenkova E.A. Research of the processes of structure formation of dispersed systems in the production of composite building materials with predetermined properties // *Izvestiya Yugo-ZAPADNOGO gosudarstvennogo universiteta*, Vol. 21, № 5(74), 2017. P. 96-110.

12. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Mishchenko V.Ya. Changeover time of the structure, properties, state of large-tonnage waste-stale

phosphogypsum dihydrate // Scientific-practical and methodological Journal Finance, Economics, strategy, No. 12 (137), Voronezh, 2017. P. 69-77.

13. Zolotukhin S.N., Kukina O.B, Abramenko A.A., Solovieva E.A., Savenkova E. A. Forecasting properties of composite construction materials using modern computer programs and methods // Innovative, information and communication technologies: proceedings of the XIV International scientific and practical conference / pod. Edited by S. W. Uvaisov. Moscow: Association of alumni and staff vvia im.prof. Zhukovsky, 2017. P. 375-379.

14. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Savenkova E.A., Solovieva E.A., Novikova K.K. Cementless non-burning building materials using phosphogypsum // Scientific Bulletin of the Voronezh state University of architecture and construction. Series: High technologies. Ecology, 2016. No. 1. P. 115-121.

15. Zolotukhin S.N., Kukina O.B. Abramenko A.A. the Benefits and problems of using phosphogypsum in production of building materials // Collection of articles of the CNS «International scientific studies» on materials of XVI international scientific-practical conference «Problems and perspectives of modern science», Moscow: collection of articles (standard level, academic level). M.: «ISI-journal», 2017. P. 163-169.

16. Zolotukhin S.N., Abramenko A.A., Kukina O.B. Effective incineration-free building materials based on phosphogypsum. Modern construction and architecture, [S. l.], №. 4(08). P. 8-14, Nov. 2017. ISSN 2414-5920.

17. Zolotukhin S. N., Kukina O. B., Abramenko A. A. Volkov V. V., Eremin A.V., Volokitina O. A. bezobzhigovye construction materials from dump phosphogypsum / / Monograph Beau Bassin, Mauritius. Lap Lambert Academic Publishing. 2020. 150 p.

Ожогина Лилия Владимировна – инженер кафедры химии и химической технологии, магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Черепяхина Раиса Георгиевна – заведующий лабораториями кафедры химии и химической технологии, магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Гайдина Нина Михайловна – магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Прибытков Алексей Викторович – магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Парусимов Иван Васильевич – магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

УДК 666.965.2

ПРОДЛЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ЗДАНИЯ ШКОЛЫ

*С.Н. Золотухин**, *Г.Д. Шмелёв*, *С.О. Садыков*, *В.С. Гордейченко*,
Р.Г. Черепахина

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

**Адрес для переписки: Золотухин Сергей Николаевич, E-mail: ser6812@yandex.ru*

В данной работе рассматриваются причины и результаты обследования на здании школы № 9 г. Воронежа. Так как срок службы здания без ремонта весьма ограничен, возникает необходимость в проведении детального обследования здания на предмет его эксплуатации, технического состояния. Для оценки физического износа рекомендуется использовать действующие нормативные документы, всячески научно-подтвержденные актуальные и признанные в широком кругу методики. В статье кратко рассмотрен процесс обследования зданий и выданы рекомендации по продлению срока службы здания школы. Для оценки фактического физического износа применялись визуальный и инструментальный методы обследования зданий. Визуальным методом с фотофиксацией обнаружены определённые конструктивные решения, дефекты и повреждения строительных конструкций, что позволило оценить их фактическое техническое состояние, определить существующий уровень надежности. Инструментальным методом обследования зданий была проведена оценка фактической прочности кирпича и бетона, выполненная с использованием метода ударного импульса. Приводятся результаты испытания фундамента, силикатного кирпича кладки стен, раствора кирпичной кладки стен, железобетонных плит покрытия, теплотехнический расчёт. Проанализированы основные причины, уменьшающие физический износ здания. Для статьи был использован материал заключения по обследованию состояния здания школы.

Ключевые слова: обследование зданий, трещины на зданиях, конденсационная влага, разрушительное влияние осадков на здания

EXTENDING THE SCHOOL BUILDING SERVICE

***S.N. Zolotukhin*, G.D. Shmelev, S.O. Sadykov, V.S. Gordeychenko,
R.G. Cherepahina***

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

**Corresponding author: Zolotukhin Sergey Nikolaevich, E-mail: ser6812@yandex.ru*

In this paper, the reasons and results of the examination at the building of school № 9 in Voronezh are considered. Since the service life of a building without repair is very limited, there is a need for a detailed examination of the building for its operation, technical condition. To assess physical depreciation, it is recommended to use the current regulatory documents, in every possible way scientifically-confirmed relevant and recognized, in a wide circle, methods. The article briefly reviews the building survey process and provides recommendations for extending the life of the school building. To assess the actual physical wear and tear, visual and instrumental methods for examining buildings were used. A visual method with photographic fixation revealed certain constructive solutions, defects and damage to building structures, which made it possible to assess their actual technical condition and determine the existing level of reliability. Using the building inspection method, the actual strength of bricks and concrete was assessed using the shock impulse method; hereinafter, the results of testing the foundation, silicate brick of masonry walls, mortar of masonry walls, reinforced concrete slabs, and thermal engineering calculation are presented. The paper analyzes the main causes that reduce the physical deterioration of the building. For the article, the material of the conclusion on the survey of the state of the school building was used.

Keywords: inspection of buildings, cracks in buildings, condensation moisture, the destructive effects of precipitation on buildings

Введение. Премьер-министр РФ напомнил, что в стране реализуется федеральная программа по строительству школ. «Там есть свои проблемы в rea-

лизации в части самой стройки. Но многие губернаторы, что для ряда населенных пунктов, где школы достаточно приличные еще, было бы важно не просто построить новую школу, а, пристроить какую-то часть к действующей, либо выполнить капитальный ремонт здания». По его словам, надо рассматривать каждый такой объект отдельно: «Бессмысленно восстанавливать школу, которая построена в 30-е годы из деревяшек, где туалеты все на улице. Но есть вполне нормальные школы, где можно провести косметический ремонт и увеличить ее возможности учебные за счет пристройки». Было отмечено, что сейчас такая возможность обновления школ не предусмотрена национальным проектом, и предложил пересмотреть это. «Наша задача не в том, чтобы как можно больше новых школ построить, а сделать так, чтобы эти школы, которые и новые, и не совсем новые, были современными, подготовленными, теплыми, комфортными» [9].

Срок службы здания без ремонта ограничен, в связи с этим необходимо проводить обследование зданий на предмет его эксплуатации, технического состояния здания и фактического физического износа строительных конструкций. При соблюдении норм и правил эксплуатации здания, своевременном выполнении качественного ремонта интенсивность физического износа снижается и происходит нормальный физический износ, который должен соответствовать нормативному усредненному сроку службы здания [7, 8].

Основная часть. Для контроля технического состояния строительных конструкций при обследовании зданий и сооружений в процессе их длительной эксплуатации действующими нормативными документами рекомендуется использовать ключевые параметры. Широкое применение среди специалистов получила методика, изложенная в работах Добромыслова А.Н., методика позволяет на основании выявленных в ходе визуального обследования дефектах и повреждениях строительных конструкций оценить их фактическое техническое состояние, определить степень поврежденности и уровень надежности. Визуальный метод исследования – полный и подробный осмотр всех строительных

конструкций и инженерных систем здания с фотофиксацией конструктивных решений, дефектов и повреждений. Инструментальные методы исследования (неразрушающие) – испытания материалов конструкций, направленные на оценку определенных ключевых параметров материалов и конструкций, от которых напрямую зависит работоспособность конструкций здания и возможность их нормальной и безопасной эксплуатации [4, 5 и др.].

Цель и задачи исследования: определение состояния несущих конструкций здания школы и продление срока службы её эксплуатации.

Объектом обследования являлась школа № 9 г. Воронежа. Визуальный и инструментальный методы исследования были использованы при непосредственной экспертизе на месте. В ходе проведения этой части экспертизы, исходя из общего состояния отдельных однотипных групп строительных конструкций и инженерных систем здания, производилась оценка их фактического физического износа на момент времени проведения обследования [2, 3].

Для определения причин появления трещин необходимо визуально осмотреть здание на наличии влажных мест, и знать на каких грунтах оно расположено. Для того чтобы узнать какой грунт произведём отбор грунта и определим его физические свойства. Из лабораторных исследований получаем грунт с числом пластичности $I_p=0,13$, показателем текучести $I_L=0,18$ – это суглинок полутвёрдый. Так как суглинки имеют свойство набухаемости при обильном попадании воды внутрь кристаллов, приводя к увеличению объема грунта, отсюда неравномерное распределение нагрузки здания на грунт и появление трещин, вызванные осадкой фундамента [3].

На примере школы № 9 наблюдаются многочисленные трещины в стенах здания, трещины в фундаментных блоках наружных и внутренних стен здания, трещины в стыках между плитами межэтажных перекрытий, вызванные просадками грунтов оснований при их замачивании атмосферными осадками, которые производят увлажняющее действие в основном при их просачивании в грунт около фундаментов (рис. 1) [1].



Рис. 1. Трещины, вызванные осадкой фундамента

Из-за разрушительного влияния атмосферных осадков, выпадающих около зданий, стекающих с крыши, а также от притока с окружающей территории при нарушении уклона местности в сторону здания и их скопления в местах отмостки здания без обеспечения надлежащего их стока в открытую или закрытую ливнесточную канализацию, отсутствие вертикальной планировки территории – всё это оказывает непосредственное действие на цокольную часть здания, вызывая его разрушение и появление трещин в отмостке. Это можно увидеть на представленной ниже фотографии (рис. 2) [1].



Рис. 2. Разрушение кирпичной кладки цоколя, отслоение штукатурки цоколя

Из-за разрушительного влияния атмосферных осадков, выпадающих около зданий, стекающих с крыши, а также от притока с окружающей территории при нарушении уклона местности в сторону здания и их скопления в местах отмостки здания без обеспечения надлежащего их стока в открытую или закрытую ливнесточную канализацию, отсутствие вертикальной планировки территории – всё это оказывает непосредственное действие на цокольную часть здания, вызывая его разрушение и появление трещин в отмостке. Это можно увидеть на представленной ниже фотографии (рис. 2) [1].

При визуальном наблюдении можно увидеть аварийное состояние трубопроводов, которые протекают, приводят к локальному замачиванию грунтов основания и просадочным явлениям, впоследствии трещин. В местах расположения водосточных труб увлажнение, сопровождается последующим циклическим замораживанием и оттаиванием, также является причиной трещин, разрушения каменной кладки по карнизам, цоколю (рис. 3) [1].



Рис. 3. Сброс атмосферных осадков по водосточной трубе на грунты

Локальные разрушения каменной кладки, отслоение штукатурки и керамической плитки рядом с окнами цокольной части здания в свою очередь связано с значительным увлажнением фундаментных блоков при парении труб горячего водоснабжения в зимний период времени. Конденсационная влага разрушает и наружную несущую стену у санитарного узла (рис. 4) [1].



Рис. 4. Накопление конденсата в стене, трещины на фасаде, отслоение штукатурки фасада

Оценка фактической прочности кирпича и бетона выполнена с использованием метода ударного импульса при помощи измерителя прочности ударно-импульсного «ОНИКС – 2.5» (рис. 5). Испытания были выполнены в соответствии с указаниями нормативных документов, регламентирующих проведение испытаний и последующую статистическую обработку результатов. Результаты испытаний представлены в табл. 1-4 [1, 2].



Рис. 5. Контроль прочности конструкции

Таблица 1

Результаты испытания фундамента

Дата	Прочность, МПа	Класс	Материал	Коэффициент вариации, %	Размах, %	Ударов
9.12.2019	32	В 25	Бетон базовый тяжёлый	4,5	24	7
9.12.2019	28	В 22.5	Бетон базовый тяжёлый	2	15	7
9.12.2019	34	В 15	Бетон базовый тяжёлый	0,82	12	7
9.12.2019	21	В 20	Бетон базовый тяжёлый	2,86	18	7

Таблица 2

Результаты испытания силикатного кирпича стен

№	Дата	Прочность, МПа	Материал	Объект	Коэффициент вариации, %	Размах, %	Ударов
1	9.12.2019	16,9	Силикатный кирпич	Стена	13,1	32,6	7
2	9.12.2019	17	Силикатный кирпич	Стена	14,9	34,8	7
3	9.12.2019	17,9	Силикатный кирпич	Стена	9,7	28,1	7
4	9.12.2019	13,6	Силикатный кирпич	Стена	3	7,9	7
5	9.12.2019	17,1	Силикатный кирпич	Стена	9,3	21	7
6	9.12.2019	10,3	Силикатный кирпич	Стена	6,6	17,4	7
7	9.12.2019	12,7	Силикатный кирпич	Стена	6,3	18,1	7
8	9.12.2019	15,9	Силикатный кирпич	Стена	5,8	17,7	7
9	9.12.2019	19,3	Силикатный кирпич	Стена	4,4	11,4	7
10	9.12.2019	18,6	Силикатный кирпич	Стена	15,2	38,3	7
11	9.12.2019	16,5	Силикатный кирпич	Стена	9,3	24,7	7
12	9.12.2019	15,6	Силикатный кирпич	Стена	10,7	33,5	7
13	9.12.2019	12,3	Силикатный кирпич	Стена	6,2	16,7	7
14	9.12.2019	21,5	Силикатный кирпич	Стена	10,6	25,5	7
15	9.12.2019	19,7	Силикатный кирпич	Стена	9,4	28,6	7
16	9.12.2019	21,5	Силикатный кирпич	Стена	8,4	21,3	7

Продолжение табл. 2

№	Дата	Прочность, МПа	Материал	Объект	Коэффициент вариации, %	Размах %	Ударов
17	9.12.2019	16,4	Силикатный кирпич	Стена	8,1	22,4	7
18	9.12.2019	14,7	Силикатный кирпич	Стена	12,1	34,6	7
19	9.12.2019	18,2	Силикатный кирпич	Стена	10,8	33,8	7
20	9.12.2019	16,5	Силикатный кирпич	Стена	10,5	25,9	7
21	9.12.2019	12,1	Силикатный кирпич	Стена	2,8	8	7
22	9.12.2019	21,8	Силикатный кирпич	Стена	4,5	12,4	7
23	9.12.2019	23	Силикатный кирпич	Стена	6,5	14,3	7
24	9.12.2019	20,3	Силикатный кирпич	Стена	11,8	33	7
25	9.12.2019	19,3	Силикатный кирпич	Стена	13,1	29,8	7
26	9.12.2019	22,9	Силикатный кирпич	Стена	12	34,7	7
27	9.12.2019	10,2	Силикатный кирпич	Стена	9,5	26,8	7
28	9.12.2019	23,4	Силикатный кирпич	Стена	8,5	26,4	7
29	9.12.2019	14,9	Силикатный кирпич	Стена	7,6	20,1	7
30	9.12.2019	19,4	Силикатный кирпич	Стена	14,5	32,8	7
31	9.12.2019	17,6	Силикатный кирпич	Стена	11,8	26	7

Таблица 3

Результаты испытания раствора кирпичной кладки стен

№	Дата	Прочность, МПа	Материал	Объект	Коэффициент вариации, %	Размах, %	Ударов
1	9.12.2019	9,9	Раствор состава N1	Стена	5,9	14	7
2	9.12.2019	4,7	Раствор состава N1	Стена	9,8	22	7
3	9.12.2019	5,0	Раствор состава N1	Стена	12,7	33,9	7
4	9.12.2019	7,2	Раствор состава N1	Стена	7,6	16,3	7
5	9.12.2019	6,2	Раствор состава N1	Стена	3,8	10,1	7
6	9.12.2019	5,4	Раствор состава N1	Стена	10,3	28,4	7

Продолжение табл. 3

№	Дата, день, месяц, год	Прочность, МПа	Материал	Объект	Коэффициент вариации, %	Размах, %	Ударов
7	9.12.2019	5,1	Раствор состава N1	Стена	8,7	18,9	7
8	9.12.2019	2,4	Раствор состава N1	Стена	12,7	34,9	7
9	9.12.2019	2,1	Раствор состава N1	Стена	14,5	33,2	7
10	9.12.2019	3,9	Раствор состава N1	Стена	12,7	24,5	7
11	9.12.2019	3,6	Раствор состава N1	Стена	11,6	33	7
12	9.12.2019	5,6	Раствор состава N1	Стена	13,4	32,6	7

Таблица 4

Результаты испытания железобетонных плит покрытия

№	Дата, день, месяц, год	Прочность, МПа	Класс	Материал	Объект	Коэффициент вариации, %	Размах, %	Ударов
1	9.12.2019	32,4	B 25	Бетон базовый тяжёлый	Плита	10,5	25,7	5
2	9.12.2019	33,3	B 20	Бетон базовый тяжёлый	Плита	9,1	22,6	5
3	9.12.2019	28,4	B 20	Бетон базовый тяжёлый	Плита	6,9	13,7	5
4	9.12.2019	28,1	B 20	Бетон базовый тяжёлый	Плита	2,9	5,9	5
5	9.12.2019	29,5	B 20	Бетон базовый тяжёлый	Плита	10,1	23,8	5
6	9.12.2019	28,1	B 20	Бетон базовый тяжёлый	Плита	8,2	20,2	5
7	9.12.2019	26,2	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	12,1	26,4	5
8	9.12.2019	22,8	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	14,2	25,7	5
9	9.12.2019	25,1	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	13,2	26,3	5
10	9.12.2019	24,5	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	11,7	26,7	5
11	9.12.2019	26,7	B 12.5	Бетон базовый тяжёлый	Плита	11,2	23,1	5
12	9.12.2019	28,4	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	5	12,1	5
13	9.12.2019	23,1	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	5,2	12,7	5
14	9.12.2019	22,2	B 15	Бетон базовый тяжёлый	Плита	14,2	28,6	5

№	Дата день, ме- сяц, год	Прочность МПа	Класс	Материал	Объект	Коэффициент вариации %	Размах %	Ударов
15	9.12.2019	20,9	В 12.5	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	13,2	25,1	5
16	9.12.2019	20,0	В 12.5	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	13	29	5
17	9.12.2019	26,6	В 12.5	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	11,2	21,8	5
18	9.12.2019	25,4	В 15	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	11,8	25,9	5
19	9.12.2019	35,5	В 25	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	13,7	24,5	5
20	9.12.2019	31,9	В 25	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	17,2	33,8	5
21	9.12.2019	31,3	В 20	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	12,8	25,3	5
22	9.12.2019	36,3	В 25	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	10	23,6	5
23	9.12.2019	32,0	В 20	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	9,8	21,5	5
24	9.12.2019	28,7	В 20	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	9,3	13,1	5
25	9.12.2019	27,7	В 20	Бетон базо- вый тяжёлый	Плита	13,7	27,3	5

Результаты теплотехнического расчета

Исходные данные:

воздух внутри помещения:

- относительная влажность воздуха внутри помещения $f_{\text{int}} = 60 \%$;
- расчетная температура внутреннего воздуха $t_{\text{int}} = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Толщина слоя однослойной конструкции:

- толщина слоя $d = 51 \text{ см} = 51 / 100 = 0,51 \text{ м}$.

Теплотехнические показатели однослойной конструкции:

(Зона влажности – нормальная; условия эксплуатации – Б; теплотехнические показатели – кладка из силикатного кирпича на цементно-песчаном растворе; плотность 1800 кг/м^3 ; вид материала – кирпичная кладка):

- плотность материала в сухом состоянии $\rho_0 = 1800 \text{ кг/м}^3$;
- расчетный коэффициент теплопроводности $\lambda = 0,87 \text{ Вт/(м}^\circ\text{C)}$;
- расчетный коэффициент теплоусвоения $s = 10,9 \text{ Вт/(кв.м }^\circ\text{C)}$;

- расчетный коэффициент паропроницаемости $m = 0,11$ мг/(м ч Па).

Климатические данные:

Воронежская область; г. Воронеж:

- средняя температура наиболее холодной пятидневки с обеспеченностью 0,92 $t_{\text{ext}, 5} = -26$ °С;

- средняя месячная температура января $t_{\text{ext}, I} = -9,8$ °С;

- средняя суточная амплитуда температуры воздуха наиболее холодного месяца $D t_{\text{ext}} = 6,7$ °С;

- продолжительность отопительного периода для периода со средней суточной температурой воздуха не более 8 °С $z_{\text{ht}, 8} = 196$ сут;

- средняя температура наружного воздуха для периода со средней суточной температурой воздуха не более 8 °С $t_{\text{ht}, 8} = -3,1$ °С;

- продолжительность отопительного периода со средней суточной температурой воздуха не более 10 °С $z_{\text{ht}, 10} = 212$ сут;

- средняя температура наружного воздуха для периода со средней суточной температурой воздуха не более 10 °С $t_{\text{ht}, 10} = -2,2$ °С;

- максимальная из средних скоростей ветра по румбам за январь $n = 5,1$ м/с.

Результаты расчета:

$D_{t0} = 7,25501$ °С $\leq D_{\text{tn}} = 4,5$ °С (161,22244 % от предельного значения) – требуемое условие не выполняется!

Анализ результатов инструментальных исследований позволяет сделать следующие выводы:

- по результатам выполненного измерения прочности кладки методом неразрушающего контроля средняя прочность силикатного кирпича соответствует марке кирпича прочности М150;

- по результатам выполненного измерения прочности кладки методом неразрушающего контроля средняя прочность раствора соответствует марке кирпича прочности М50;

- по результатам выполненного измерения прочности методом неразрушающего контроля средняя прочность бетона фундамента в шурфах 1, 2, 4 по периметру школы соответствует классу бетона В20;

- по результатам выполненного измерения прочности методом неразрушающего контроля средняя прочность плит покрытия соответствует классу бетона В15;

- анализ результатов теплотехнического расчета показывает, что ограждающие конструкции здания школы не соответствуют действующим строительным нормам;

- неравномерные разрушение отмостки и соответственно неравномерное замачивание грунтов основания под подошвой фундаментов привело к неравномерным осадкам фундаментов и появлению многочисленных трещин в цоколе и стенах здания школы;

- недостаточная теплоизоляция стен здания, наличие в них трещин, приводит к накоплению конденсационной влаги, её замораживанию и оттаиванию в зимний период времени, что приводит к разрушению внешних несущих стен здания.

Заключение. Общим выводом по итогам обследования здания можно заключить, что несущие конструкции здания являются ограниченно-работоспособными, и требуется выполнение ряда мероприятий, которые позволят продлить срок службы здания школы. К таким мероприятиям необходимо отнести устройство новой отмостки шириной 2 м по периметру здания и уклонов, позволяющих отводить атмосферные осадки от здания школы. Выполнить проект, позволяющий создать внешний контур здания, обеспечивающий соблюдение современных норм по теплоизоляции зданий.

Список литературы

1. ВСН 53-86(р). Правила оценки физического износа жилых зданий.
2. ГОСТ Р 53778-2010. Здания и сооружения. Правила обследования и мониторинга технического состояния.

3. СП 13-102-2003. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений.

4. Шмелёв Г.Д. Систематизация определяющих параметров для прогноза остаточного срока службы строительных конструкций. М.: Вестник МГСУ, 2013. С. 89-96.

5. Шмелев Г.Д., Николайчев И.В. Параметрические методы прогнозирования остаточных сроков службы железобетонных строительных конструкций. Воронеж: Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, 2013. № 7. С. 167-175.

6. Шмелев Г.Д., Головина Н.В. Ретроспективное прогнозирование технического состояния строительных конструкций. Воронеж: Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, 2013. № 7. С. 167-175.

7. Добромыслов А.Н. Рекомендации по оценке надежности строительных конструкций зданий и сооружений по внешним признакам. Москва: ЦНИИ-Промзданий, 2001. 54 с.

8. Добромыслов А.Н. Оценка надежности зданий и сооружений по внешним признакам. Справочное пособие. М.: АСВ, 2004. 72 с.

9. Газета педагогов. Интернет-ресурс: <https://gazeta-pedagogov.ru/dmitrij-medvedev-predlozhit-ne-tolko-stroit-novye-shkoly-v-selakh-no-i-rekonstruirovat-starye>.

References

1. VSN 53-86(r). Rules for assessing the physical deterioration of residential buildings.

2. GOST R 53778-2010. Buildings and constructions. Rules for inspection and monitoring of technical condition.

3. SP 13-102-2003. Inspection rules for load-bearing building structures of buildings and structures.

4. Shmeljov G.D. Systematization of determining parameters for predicting the residual life of building structures. M.: Vestnik MGSU, 2013. P. 89-96.

5. Shmelev G.D., Nikolajchev I.V. Parametric methods for predicting the residual life of reinforced concrete building structures. Voronezh: Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Physico-chemical problems and high technologies of building materials science, 2013. № 7. P. 167-175.

6. Shmelev G.D., Golovina N.V. Retrospective forecasting of the technical condition of building structures. Voronezh: Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Physico-chemical problems and high technologies of building materials science, 2013. № 7. P. 167-175.

7. Dobromyslov A.N. Recommendations for assessing the reliability of building structures of buildings and structures by external signs. M.: TSNIIPromzdaniy, 2001. 54 p.

8. Dobromyslov A.N. Assessment of the reliability of buildings and structures by external signs. Reference Guide. M.: ASV, 2004. 72 p.

9. The newspaper of educators - Internet resource: <https://gazeta-pedagogov.ru/dmitrij-medvedev-predlozhil-ne-tolko-stroit-novye-shkoly-v-selah-no-i-rekonstruirovat-starye>.

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

Шмелёв Геннадий Дмитриевич – канд. техн. наук, доцент кафедры жилищно-коммунального хозяйства Воронежского государственного технического университета

Садыков Сергей Омерович – старший преподаватель кафедры инженерной и компьютерной графики Воронежского государственного технического университета

Гордейченко Владислав Сергеевич – магистр 2-го года обучения, гр. МИГИ-181 кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

Черепяхина Раиса Георгиевна – студент факультета радиотехники и электроники, гр. мТМС 191 Воронежского государственного технического университета

ПЕРСОНАЛИИ

К 70-летию профессора Перцева Виктора Тихоновича



Крупному ученому в области строительного материаловедения, доктору технических наук, профессору кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета Виктору Тихоновичу Перцеву 6 февраля 2020 года исполнилось 70 лет.

Виктор Тихонович родился в поселке Новый Буравль Бобровского района Воронежской области. Окончив школу, он в 1967 году поступил на специальность «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» Строительно-технологического факультета Воронежского инженерно-строительного института (ВИСИ), с которым жизнь его связала надолго, по настоящее время. После окончания института с 1972 года Виктор Тихонович работал в Проблемной научно-исследовательской лаборатории силикатных материалов и изделий ВИСИ в должности инженера, старшего инженера, а затем заведующего лабораторией кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.

В 1976 году Перцев В.Т. поступил в аспирантуру при кафедре технологии вяжущих веществ и бетонов ВИСИ к крупному ученому и видному организатору науки, доктору технических наук, профессору В.В. Помазкову. Педагогическую деятельность Виктор Тихонович начал, еще обучаясь в аспирантуре. В 1983 году после защиты кандидатской диссертации, посвященной исследованию проблем виброреологии и виброуплотнения бетонных смесей, он получил ученую степень кандидата технических наук и продолжил работу на кафедре

технологии вяжущих веществ и бетонов в должности ассистента, старшего преподавателя, доцента.

В период с 1990-1993 гг по приказу Совмина и Минвуза РСФСР Перцев В.Т. был командирован в Благовещенский технологический институт для организации в этом вузе специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций». Там он работал в должности заведующего кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов, а также был деканом факультета. В эти годы В.Т. Перцев энергично сотрудничал с Дальневосточным филиалом АН СССР, принимал участие в подготовке кадров высшей квалификации. Виктор Тихонович совместно с китайскими учеными из Харбинского технологического университета внедрял производство строительных материалов в Хайлудзянской провинции КНР.

В 1993 году Виктор Тихонович получил звание доцента. Результатом научно-исследовательской работы была подготовлена и успешно защищена в 2002 году докторская диссертация на тему «Управление процессами раннего структурообразования бетонов». В настоящее время Виктор Тихонович – профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Им опубликовано индивидуально и в соавторстве более 170 научных работ, в том числе 6 научных монографий, подготовлено и издано свыше 26 учебно-методических пособий и указаний, более 10 патентов и авторских свидетельств на изобретение.

Областью научных интересов профессора Перцева В.Т. является:

- исследование и управление структурно-реологическими свойствами дисперсно-зернистых систем строительных и бетонных смесей;
- исследование, оптимизация и управление процессом перемешивания бетонных смесей;
- исследование, оптимизация и управление процессом формования строительных изделий, в том числе виброформование, вибропрессование и прессование;

- применение наноматериалов и нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий с использованием золь-гелевого метода и метода самоорганизации;

- разработка технологии получения комплексных органоминеральных добавок и их применение в производстве тяжелых и ячеистых бетонов на основе портландцемента, гипса, полимеров и других вяжущих веществ.

- разработка технологии бетона повышенной термостойкости для повышения огнестойкости вариатропных железобетонных конструкций.

Очень много энергии, времени и своего научного потенциала Виктор Тихонович отдает работе с соискателями и аспирантами. Под его научным руководством защищено 8 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук. Виктор Тихонович является членом одного из диссертационных советов при ВГТУ. Он ежегодно выступает в качестве официального оппонента при защите кандидатских и докторских диссертаций в ведущих вузах строительного профиля.

Перцев В.Т. читает лекции на 4 лекционных бакалаврских курсах и 6 курсах магистерских дисциплин 3 специальностей: «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», «Стандартизация и метрология» и «Инноватика в строительстве», успешно руководит курсовым и дипломным проектированием, магистерской подготовкой студентов. Научно-педагогический трудовой стаж В.Т. Перцева составляет более 45 лет.

Виктор Тихонович неоднократно награждался руководством Университета почетными грамотами; администрацией города благодарностями за добросовестный труд, плодотворную учебно-методическую и воспитательную деятельность, за большой вклад в развитие науки и образования, за высокий профессионализм в деле подготовки специалистов для строительной отрасли. В.Т. Перцев имеет федеральную награду – «Почетный работник высшей школы».

Виктор Тихонович является заместителем главного редактора журнала «Химия, физика и механика материалов» с момента первого издания (в 2008 году он назывался «Научный вестник ВГАСУ: Физико-химические проблемы

строительного материаловедения») и по настоящее время. В нашем журнале им в соавторстве опубликовано за 11 лет более 20 статей. В.Т. Перцев является также членом редколлегии научного журнала «Цемент и его применение».

От имени членов Ученого совета Университета, Строительного факультета, сотрудников кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, кафедры химии и химической технологии материалов, кафедры инноватики и строительной физики Воронежского государственного технического университета, от имени редколлегии научного журнала «Химия, физика и механика материалов» и друзей сердечно поздравляем юбиляра и желаем ему крепкого здоровья и творческого долголетия на многие годы.

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

Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Панфилов Дмитрий Вячеславович - канд. техн. наук, доцент, декан строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Усачев Сергей Михайлович – канд. техн. наук, исполняющий обязанность заведующего кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Светлой памяти Суровцева Игоря Степановича



21 марта 2020 г. не стало Игоря Степановича Суровцева, нашего коллеги, основателя нашего научного журнала, доктора технических наук, профессора, ректора Воронежского государственного архитектурно-строительного университета (2002—2012), почётного гражданина г. Воронежа и г. Борисоглебска

Вспомним основные вехи его биографии. Игорь Степанович Суровцев родился 24 июля 1947 в Вольске Саратовской области в семье офицера-фронтовика. С 1954 года жил в Воронеже. В 1965 году окончил среднюю школу № 28, в 1970 — Физический факультет Воронежского государственного университета по специальности «Физика».

В 1970—1995 годы он работал в ВГУ (инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, старший научный сотрудник, заведующий отраслевой НИЛ, заместитель декана факультета, заместитель проректора по НИЧ, проректор по экономике и программам развития). С 1999 года Суровцев И.С. работал в администрации Воронежской области: главный государственный советник, председатель комитета по работе высших и средних специальных учебных заведений, с 2001 — начальник управления профессионального образования и науки. Одновременно состоял членом планово-бюджетной комиссии (1997—2001) и научно-технического совета (1999-2001) Минобразования РФ, входил в состав руководящих советов по научным программам («Государственная поддержка региональной научно-технической политики высшей школы и развитие ее научного потенциала», 2000-2001; «Инновационная деятельность высшей школы», 2001-2002), был членом экспертной комиссии Ко-

митета по науке, образованию, здравоохранению и экологии Совета Федерации РФ (2000-2002).

С октября 2002 по 2012 год - ректор Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

С 2012 года - президент Воронежского архитектурно-строительного университета, заведующий кафедрой инноватики и строительной физики. С 2010 по 2015 годы он являлся советником Российской академии архитектуры и строительных наук. Избирался депутатом Воронежской областной думы V созыва, был председателем комитета по труду и социальной защите населения, членом комитета по образованию и молодёжной политике, был председателем Общественной палаты Воронежа (2011—2015), членом Общественной палаты Воронежской области.

Игорь Степанович вёл активную общественную деятельность, будучи вице-президентом и почётным профессором Международной ассоциации строительных высших учебных заведений; членом советов (при губернаторе Воронежской области — по кадровой политике; при правительстве Воронежской области — по административной реформе, по строительству) и комиссий (при губернаторе Воронежской области — по модернизации и технологическому развитию экономики области); председателем Межконфессионального совета при Воронежской областной Думе; членом Национальной палаты при губернаторе Воронежской области; президентом Воронежского отделения Федерации пожарно-прикладных и спасательных видов спорта; членом Российского союза ректоров, Президиума Совета ректоров вузов Воронежа и Воронежской области; членом общественных советов (федеральной службы РФ по контролю за оборотом наркотиков; при Главном управлении внутренних дел по Воронежской области); членом Президиума Центрального совета и председателем Воронежского регионального отделения Всероссийского общества охраны природы; членом Попечительского совета Свято-Успенского Дивногорского монастыря.

Отметим его успехи в научной деятельности. В 1984 году он защитил кандидатскую («Исследование и разработка процессов плазменно-индукционной обработки полупроводников»), в 1998 — докторскую диссертацию («Высокочастотная индукционная и плазменная обработка кремния и гетероструктур»). Профессор (1994). Действительный член РАЕН, Российской инженерной академии; почётный академик Российской академии архитектуры и строительных наук. Основные направления исследований: фундаментальные основы нано- и субмикронной технологии для размерной обработки материалов с использованием химически активной плазмы атмосферного и низкого давления; изучение влияния высокочастотного индуцированного нагрева и ВЧ индукционной плазмы на структурные свойства материалов; развитие концептуальных и методологических проблем высшего профессионального образования; теоретические и практические методы управления инновационной деятельностью; проблемы демографии, миграции и безопасности России. Игорь Степанович входил в состав редакционных советов ряда научных журналов: «Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета» (серия «Естественные науки»), «Инновационный вестник Региона»; был главным редактором Научного вестника Воронежского архитектурно-строительного университета. Под его научным руководством и научным консультированием подготовлено 14 кандидатов наук и 2 доктора наук. Он является одним из авторов более 20 книг, нескольких пособий, автор более 300 научных публикаций и 20 патентов на изобретения.

Игорь Степанович был не только крупным организатором, талантливым ученым, но и всесторонне развитой личностью. Он прекрасно рисовал, особенно любил рисовать шаржи и карикатуры, хорошо разбирался в музыке и литературе, как в прозе, так и в поэзии, писал эссе, сам сочинял афоризмы и собирал их, был неподражаемым рассказчиком веселых историй и анекдотов, любил петь романсы. Благодаря широте своей души, харизматичности, исключительной притягательности своего характера, он пользовался любовью коллективов, в которых работал, имел большое количество настоящих друзей.

Светлая память о нем навсегда останется в сердцах его коллег, учеников, соратников по общественной деятельности и друзей.

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

Шитикова Марина Вячеславовна – д-р физ.-мат. наук, профессор, руководитель Научного центра по фундаментальным исследованиям в области естественных и строительных наук имени Заслуженного деятеля науки РФ Россихина Ю.А., Воронежский государственный технический университет

Проскурин Дмитрий Константинович – канд. техн. наук, доцент, руководитель Департамента цифрового развития Воронежской области

Никифоров Анатолий Кириллович – советник председателя Воронежской областной думы; секретарь Межконфессионального Совета при Воронежской областной думе

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 1 (24), 2020

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 15.05.2020.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 20,1. Уч.-изд. л. 14,6.
Тираж 500 экз. Заказ №
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14

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