

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

***ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ***

Серия:

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

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

Выпуск № 1 (12)

2016 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Председатель редакционного совета Научного вестника
канд. техн. наук, доцент С.А. Колодяжный

Редакционная коллегия серии:

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 хим. наук, проф. Е.А. Тутов
Ответственный секретарь – канд. хим. наук Е.Г. Давыдова.

Члены редколлегии:

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

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

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

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: (473) 2369350, (473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691.33:620.3.002.35

О.В. Артамонова, Н.А. Верлина, В.Н. Кретинина

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАННЕГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В статье рассмотрены результаты экспериментальных исследований влияния вида комплексной нанодобавки на процессы раннего структурообразования цементной системы. Установлено, что комплексная добавка, состоящая из наноразмерных частиц SiO_2 и суперпластификатора замедляет процессы схватывания и твердения цемента. Наиболее плавный набор прочности наблюдается при применении суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров с дозировкой НРЧ SiO_2 0,01 %.

Ключевые слова: золь-гель метод, наноразмерные частицы кремнезема, комплексная добавка, модифицированный цементный камень.

O.V. Artamonova, N.A. Verlina, V.N. Kretinina

STUDY OF PROCESSES EARLY STRUCTURIZATION MODIFIED CEMENT STONE

The article describes the results of experimental studies of the influence of the form of complex nano-additive on processes early structurization of the cement system. It is found that the complex additive consisting of nanoscale SiO_2 particles and superplasticizer slows the setting process of hardening cement. Most smooth curing seen with superplasticizers based on polycarboxylate ether with the dosage of nano-sized particles of SiO_2 0,01 %.

Keywords: sol-gel method, nano-sized particles of SiO_2 , complex additive, modification of cement stone.

Введение. Цементные композиты представляют собой многофазные системы со сложной структурой, образующиеся в результате различных физико-химических процессов. На указанные процессы существенное влияние оказывают химические добавки различной природы. Вводимые в незначительных количествах они способны влиять на процессы твердения и изменять структуру и соответственно свойства цементных систем.

Одним из наиболее распространенных способов модифицирования структуры цементных композитов является введение высокоактивных микродобавок на основе аморфизированных оксидов, входящих в состав микрокремнезема, микроглинозема, метакаолина и других. Микродисперсный кремнезем благодаря своей высокой реакционной способности легко взаимодействует с компонентами цементной системы, а также может выступать в качестве микронаполнителя, всё это позволяет получать модифицированные плотные структуры цементного камня с небольшим содержанием микропор [1 – 3].

Создавать высокопрочные структуры цементных композитов, устойчивых к различным видам механических воздействий, можно используя комплексные добавки на основе наномодифицированного кремнезема и суперпластификатора (СП). В настоящее время именно эти добавки являются наиболее эффективными и перспективными модификаторами свойств цементных композитов. Используя данный вид добавок, можно существенно влиять не только на формирование структуры цементного камня, но и на реологию цементных композиций [3].

Изучением влияния комплексных добавок на основе нанодисперсного кремнезема на структуру и прочностные свойства цементного камня занимаются различные научные школы (под руководством академиков РААСН Чернышова Е.М., Баженова Ю.М., профессоров – Батракова В.Г., Каприелова С.С., Пухаренко Ю.В., Строковой В.В., Лукутцовой Н.П., Пономарева А.Н. и др.).

Целью данной работы являлось изучение процессов раннего структурообразования модифицированного комплексными нанодобавками (КНД) цементного камня.

Объектом исследования являлись цементные системы, модифицированные комплексной добавкой нанодисперсный кремнезем – суперпластификатор (СП) (три вида СП: Sika®ViscoCrete® 20HE, GLENIUM® ACE 30, Sikament® FF).

Задачи исследования включали синтез комплексной наноразмерной добавки на основе SiO₂ для модифицирования цементного камня и изучение процессов структурообразования цементного камня в ранний период твердения.

Экспериментальная часть.

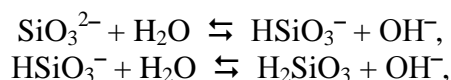
Синтез комплексных нанодобавок

В данной работе проводили синтез комплексных нанодобавок (КНД) SiO₂ – СП Sika®ViscoCrete® 20 HE, SiO₂ – СП GLENIUM® ACE 30, SiO₂ – СП Sikament® FF.

Исходными компонентами для получения НРЧ SiO₂ являлись силикат натрия (Na₂SiO₃·5H₂O), марки ХЧ, ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl), марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77; дистиллированная вода, ГОСТ 6709; СП марок – Sika®ViscoCrete® 20HE, СП GLENIUM® ACE 30, СП Sikament® FF.

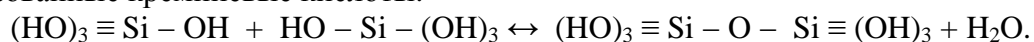
В процессе синтеза необходимо достигнуть минимальной агломерации частиц, для чего в ходе эксперимента использовались прекурсоры соляная кислота и силикат натрия, производилась стабилизация НРЧ суперпластификатором. Варьировались массовая доля синтезированных НРЧ.

В основе получения наночастиц гидратированных оксидов кремния из водных растворов их солей лежит создание условий, обеспечивающих гидролиз ионов и их дальнейшую поликонденсацию [4]. Реакция гидролиза силикат-ионов в водном растворе протекает по схеме:



причём, смещение равновесия которой зависит от pH среды.

Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своём составе силанольные группы ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). В процессе поликонденсации образуются заподимеризованные кремниевые кислоты:



Технологическую цепочку получения наноразмерных частиц SiO₂, можно разделить на следующие этапы: растворение исходной соли силиката натрия в воде, синтез наноразмерного золя SiO₂ методом обратного титрования, созревание полученной добавки. Комплексные добавки синтезировали по методике разработанной в работе [4]. Предварительно были приготовлены растворы прекурсоров: 0,1 М HCl (из фиксанала) и 0,1М Na₂SiO₃·5H₂O (растворением взвешенной на аналитических весах навески в воде при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 15 мин). Кислоту помещали в химический стакан, раствор силиката натрия – в дозатор. Устанавливали из дозатора скорость подачи раствора силиката 30 капель/мин и методом обратного титрования получали золь кремнезема, постоянно перемешивая содержимое стакана с помощью магнитной мешалки. Одновременно с раствором силиката натрия в химический стакан по каплям подавали суперпластификатор. Титрование производилось при температуре 20 °С. Продолжительность титрования 35 – 40 минут. После титрования полученные добавки выдерживались в термостате при температуре ~ 20 °С до 7 суток. Методические условия

реализации эксперимента представлены в таблице. После синтеза все системы были бесцветны.

Таблица

Параметры золь-гель процесса синтеза комплексной добавки

№ п/п	Система	Прекурсоры						Условия синтеза		рН по окончании синтеза
		Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O		Кислота		СП		t, мин	T, °C	
		ω, %	m, г	моль/л	V, мл	V, мл	ω, %			
1	КНД-1: SiO ₂ – СП Sika [®] Visco Crete [®] 20 HE	0,1	0,8606	0,05	62	0,7346	0,2	25	20	5
2		0,01	0,0861	0,05	62	0,7346	0,2	30	20	7
3		0,001	0,0086	0,05	62	0,7346	0,2	40	20	6
4	КНД-2: SiO ₂ – СП GLENIUM [®] ACE 30	0,1	0,8606	0,05	62	2,57	0,2	35	20	7
5		0,01	0,0861	0,05	62	1,28	0,2	40	20	7
6		0,001	0,0086	0,05	62	0,64	0,2	45	20	7
7	КНД-3: SiO ₂ – СП Sikament [®]	0,1	0,8606	0,05	62	2,02	0,2	30	20	6
8		0,01	0,0861	0,05	62	1,01	0,2	35	20	6
9		0,001	0,0086	0,05	62	0,51	0,2	40	20	7

Модифицирование цементных систем нанодобавками

На втором этапе проводили модификацию цементных систем полученными КНД и изучали их влияние на процессы раннего структурообразования цементного камня. Для этого полученные КНД вводили в цементную композицию с водой затворения, при этом добавка равномерно распределялась в системе, за счет присутствия в ней суперпластификатора, который одновременно способствует также диспергированию цементных зерен. Для изучения кинетики схватывания и свойств цементных систем были получены следующие типы образцов: 1 – система «Цемент – Вода – Комплексная добавка – 1»; 2 – система «Цемент – Вода – Комплексная добавка – 2»; 3 – система «Цемент – Вода – Комплексная добавка – 3».

Определение пластической прочности цементного теста без добавок и с химическими добавками производили по ГОСТ 30744 – 2001. Для этого навеску цемента массой 400 г смешивали с водой и КНД. Цементным тестом заполняли цилиндрические сосуды емкостью 200 мл, поверхность выравнивали. Производили определение значений пластической прочности теста через каждые 15 минут после затворения в течение 2 часов на коническом пластометре конструкции МГУ (устройство прибора схематично представлено на рисунке 1 [5]). Прибор смонтирован на обычных тарелочных весах. Весы закреплены на специальной подставке 1, над одной из чашек весов 2 к подставке прикреплена специальная стойка 3, в середине которой на винте закреплен конус 4 – наконечник правильной геометрической формы. Винт позволяет перемещать конус по вертикали и закреплять его на нужной высоте. К чашке весов, где расположена стойка, прикреплен стержень со шкалой 5. С помощью отсчетной лупы 6 по всей шкале можно измерять перемещение чашки весов по вертикали с точностью до 0,1 мм, что соответствует глубине погружения конуса в цементное тесто.

Если конус прибора под действием определенной для каждого раза нагрузки будет погружаться в цементное тесто, то последняя будет испытывать напряжение сжатия $W(P_m)$:

$$P_m = F/S, \quad (1)$$

где F – величина нагрузки, Н;

S – площадь соприкосновения конуса с тестом, м².

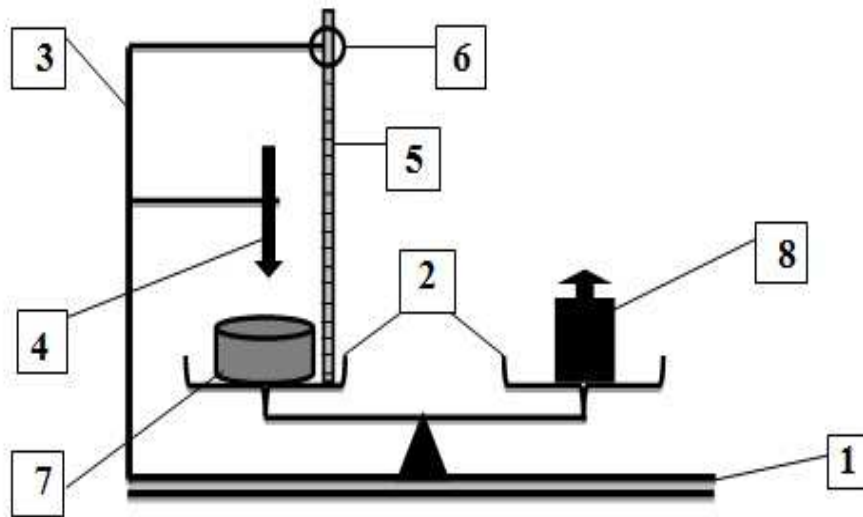


Рис. 1. Устройство конического пластометра:

1 – подставка, 2 – чашка весов, 3 – специальная стойка, 4 – конус, наконечник правильной геометрической формы, 5 – стержень со шкалой, 6 – отсчетная лупа, 7 – цилиндрический сосуд с цементным тестом, 8 – нагрузка.

Применительно к конической конструкции прибора формула получает следующий вид:

$$P_m = K_a \times F/h_m^2, \quad (2)$$

где K_a – константа конуса, зависящая только от угла при вершине (при $30^\circ K_a = 0,96$; при $45^\circ - 0,416$; при $60^\circ - 0,21$);

h_m^2 – глубина погружения конуса.

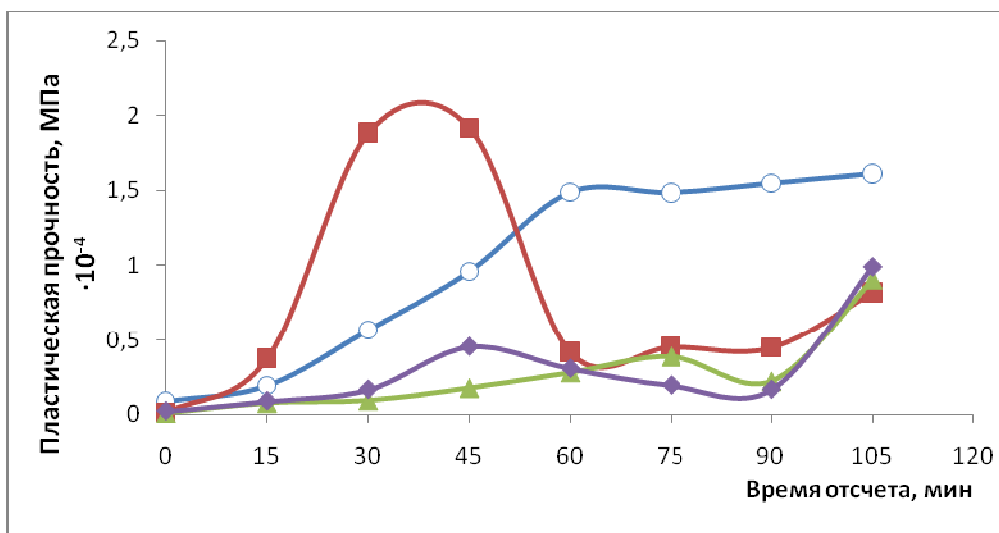
Через установленные промежутки времени сосуд с тестом помещали на столик пластометра и уравнивали чаши весов. Затем опускали конус так, чтобы он не изменил начального положения сосуда, и в то же время, чтобы между острием конуса и поверхностью теста не было свободного просвета. По лупе отсчитывали начальное положение конуса. Затем к противоположной чаше весов постепенно с равномерной скоростью прикладывали нагрузку. С помощью отсчетной лупы одновременно следили за перемещением шкалы. Нагрузку увеличивали до тех пор, пока конус погрузился на $1 \pm 0,1$ см.

Результаты определения пластической прочности цементного теста с пластифицирующими добавками представлены на рисунке 2.

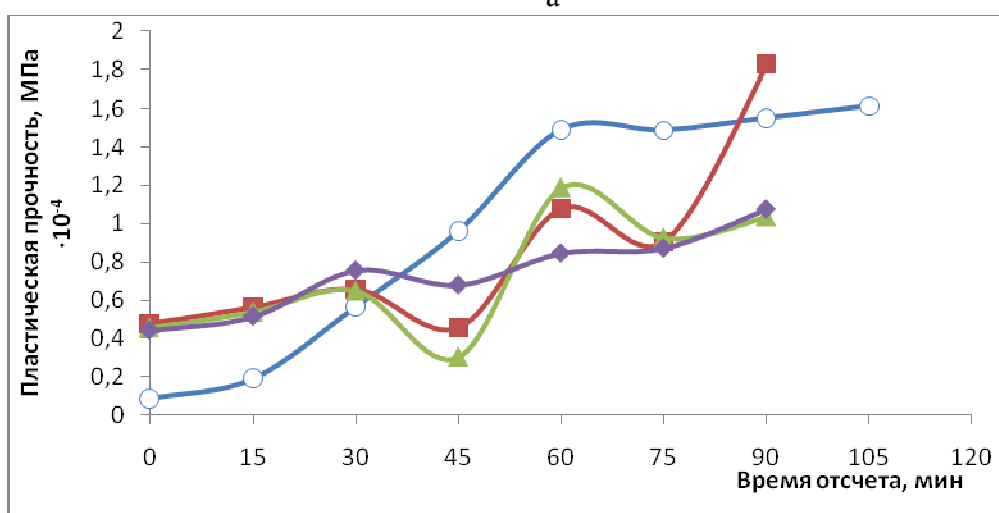
Обсуждение результатов. Полученные экспериментальные данные показали, что введение комплексной добавки, состоящей из НРЧ SiO_2 и суперпластификатора, замедляет процессы твердения в каждом случае, независимо от вида СП. В ранние сроки твердения (до 120 минут) пластифицирующий эффект добавок определяется изменением количества воды в сольватных оболочках на частицах цемента. В процессе адсорбции СП на поверхности твердой фазы количество воды сольватных оболочек уменьшается, а количество свободной воды возрастает. Это ведет к улучшению реологических характеристик смеси, и именно в ранние сроки, несколько замедляет процессы структурообразования и твердения цемента.

Исследования влияние КНД на начальную пластическую прочность цементного теста показали следующее:

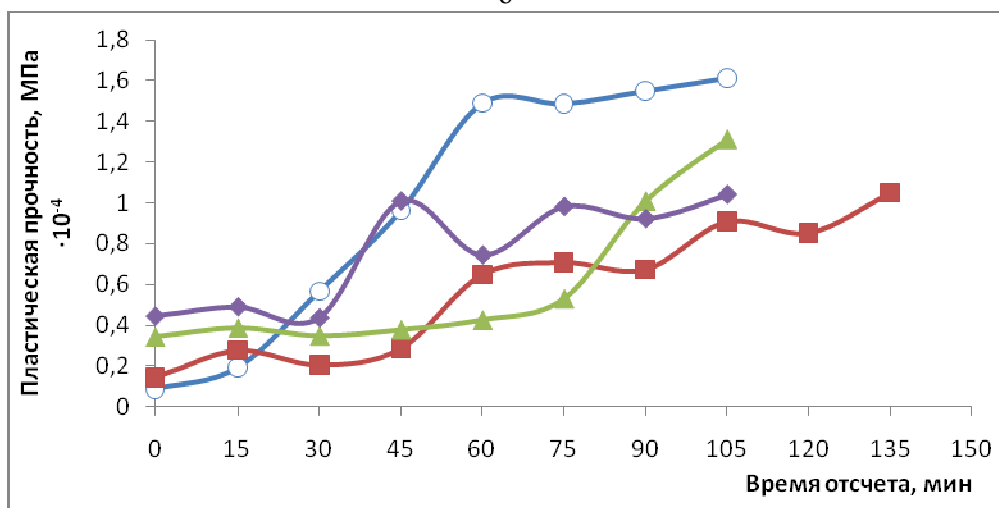
1) добавка КНД-1 (СП Sika[®]ViscoCrete[®]20HE) практически не влияет на начальную пластическую прочность цементного теста.



а



б



в

Рис. 2. График зависимости пластической прочности от времени твердения цементного теста: а – СП Sika® ViscoCrete® 20HE; б – СП Sikament® FF; в – СП GLENIUM® ACE 30
 Обозначено: —○— - эталон; —■— - $\omega_{СП} = 0,1\%$; —▲— - $\omega_{СП} = 0,01\%$; —◆— - $\omega_{СП} = 0,001\%$.

При этом максимальный пластифицирующий эффект не зависит от концентрации НРЧ SiO₂ в цементном тесте, однако при $\omega_{\text{НРЧ}}(\text{SiO}_2) = 0,1\%$ в период 30 – 45 минут наблюдается ложное схватывание, которое может быть связано с избыточной дозировкой НРЧ SiO₂. При оптимальной концентрации $\omega_{\text{НРЧ}}(\text{SiO}_2) = 0,01\%$ наблюдается относительно плавный набор прочности;

2) при использовании добавки КНД-2 (СП Sikament[®]FF) начальная пластическая прочность возрастает почти в 4 раза по сравнению с цементной системой без добавки. То есть влияние данной добавки-пластификатора минимально, что вероятно связано с видом СП (нафталинформальдегидсульфонатная полимерная основа). Пластифицирующий эффект СП Sikament[®]FF несколько ниже, чем у добавок на основе поликарбоксилатных эфиров - Sika[®]ViscoCrete[®]20HE и GLENIUM[®]ACE 30). При $\omega_{\text{НРЧ}}(\text{SiO}_2) = 0,1\%$ на 75 – 90 мин. наблюдается резкий скачок пластической прочности, при этом процессы твердения ускоряются, что связано с минимальным замедляющим эффектом от применения данного СП, это согласуется с заявленными производителем свойствами СП Sikament[®]FF;

3) введение добавки КНД-3 (СП GLENIUM[®]ACE 30) в начальный момент времени постепенно увеличивает пластическую прочность по мере уменьшения дозировки НРЧ SiO₂. Слабо выраженный разжижающий эффект СП GLENIUM[®]ACE 30 вероятно связан с его недостаточной дозировкой (0,2 %).

Заключение. Представленные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что вид СП в составе комплексной нанодобавки является определяющим фактором, влияющим на процессы раннего структурообразования цементной системы. Оптимальной дозировкой НРЧ SiO₂ можно считать 0,01 %, в сочетании с любым видом СП. Наиболее плавный набор прочности наблюдается при применении КНД-1 и КНД-3, т.е. с СП на основе поликарбоксилатных эфиров.

Список литературы

1. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные материалы: тенденции развития и перспективы // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 6. С. 13 – 22.
2. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть I. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82 – 90.
3. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. et al. Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. 2011. № 41. P. 1208 – 1223.
4. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В. и др. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 152 – 162.
5. Славчева Г.С. Химия и физика систем твердения // метод. указания к выполнению лабораторных работ для студентов бакалавриата направления 020300.62 – Химия, физика и механика материалов/ Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2014. 30 с.

Артамонова Ольга Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Ol_artam@rambler.ru. Тел. 8(473) 2-71-76-17

Верлина Наталья Анатольевна, к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: verlnata@mail.ru. Тел. 8(473) 2-71-52-35.

Кретинина Виктория Николаевна, студентка строительного-технологического института Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, группа 30416.

УДК 691.41

А.М. Усачев, С.М. Усачев, А.В. Свиридова

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ГРУНТОВ

Проведены испытания местных грунтов, укрепленных портландцементом и комплексной неорганической добавкой, с целью их применения для строительства покрытий и оснований автомобильных дорог.

Ключевые слова: укрепленные грунты, вяжущие вещества, комплексная добавка, повышенные физико-механические свойства.

A.M. Usachev, S.M. Usachev, A.V. Sviridova

THE USE OF COMPLEX ADDITIVES FOR SOIL STABILIZATION

The tests of the local soil strengthened by a portlandcement and a complex inorganic additive for the purpose of their application for construction of coverings and foundations of highways are carried out.

Keywords: fortified soils, astringent substances, complex addition, increased physical-mechanical properties.

Восемьдесят лет назад в нашей стране были начаты исследования в области строительства автомобильных дорог. Уже тогда в начальный период исследований ставилась задача по максимальному использованию различных грунтов, залегающих вдоль трассы, для устройства дорожной одежды.

Укрепление грунтов - принципиально новый подход к конструированию дорожных и аэродромных одежд. При устройстве слоев основания и морозостойкого слоя проезжей части и обочин [1] из укрепленных грунтов поступление влаги к материалу земляного полотна сверху через дорожную одежду практически исключается. В результате этого влажность верхней части земляного полотна всегда бывает меньше, чем при устройстве традиционных щебеночных оснований на дренирующем песчаном слое. Вследствие хорошей распределяющей способности слоев из укрепленных грунтов ровность покрытий на таких основаниях обычно лучше, чем на щебеночном или гравийном основании [2].

В настоящее время в России построено и эксплуатируется свыше 30 тыс. км дорог, где применены укрепленные грунты (в основном цементогрунты) для оснований и покрытий дорожных одежд. Во всем мире площадь конструктивных слоев из укрепленных грунтов на дорогах и аэродромах превышает в настоящее время 3 млрд. м² [3].

Актуальность использования укрепленных грунтов в настоящее время обусловлена увеличивающимися объемами строительства автомобильных дорог, в том числе в восточной части страны, а также дефицитом и высокой стоимостью каменных материалов. Большая часть территории России лишена каменных материалов, и дорожное строительство в ее пределах базируется на применении каменных материалов, доставляемых из горных частей страны или зарубежья (Украины) на расстояние до 400 - 500 км. Значительные затраты на транспортирование материалов вызывают увеличение общей стоимости строительства автомобильных дорог. Поэтому на этих территориях для устройства дорожных одежд целесообразно применять местные материалы, укрепленные различными вяжущими.

Надлежащие свойства укрепленных грунтов гарантирует не только правильный подбор состава, а также соблюдение технологических операций при их приготовлении, уплотнении и уходе. Важное значение при укреплении грунтов отводится используемым машинам и механизмам.

Эффективное использование различных методов укрепления грунтов в дорожном и аэродромном строительстве принципиально несовместимо с применением устаревших и малопроизводительных средств механизации при производстве работ и отсутствии технически подготовленного персонала по укреплению грунтов. Только при правильном подходе и всестороннем учете всех особенностей укрепляемых грунтов и отходов промышленности, обязательном использовании высокопроизводительных комплектов машин, обеспечивающих высокое качество выполнения всего комплекса технологических операций при производстве работ, а также строгом соблюдении производственной и трудовой дисциплины, можно в полной мере реализовать все большие технико-экономические преимущества, заложенные в применении методов укрепления грунтов.

Современные машины для приготовления и укладки укрепленных грунтов (такие как ресайклеры и стабилизеры) позволяют достичь требуемую степень измельчения и равномерность перемешивания глинистых грунтов. Для компенсации активных центров тонкодисперсных частиц грунта (в основном глинистых и коллоидных), реализации их положительных качеств в составе укрепленного материала, а также для создания требуемой структуры предлагается большое количество добавок (в том числе стабилизаторов).

Целью работы явилось исследование влияния комплексной добавки на качество укрепленных грунтов, а также асфальтогрунтобетона (АГБ).

В экспериментах использовались местные сырьевые материалы, такие как песок, щебень, глина, а также цемент марки М500 Д0 и комплексная добавка, представляющая собой порошкообразный материал, в основе которого присутствуют щелочноземельные металлы и синтетические цеолиты, дополненные активатором твердения.

Компоненты добавки снижают плотность грунта, способствуют его обезвоживанию, за счет механизмов физической адсорбции воды, химического связывания, а также кристаллогидратного присоединения воды; замещают ионы натрия и калия глинистых минералов на ионы кальция, что приводит к уменьшению пластичности и улучшает обрабатываемость; приводят к преобразованию коллоидно-химической природы грунта и созданию оптимальных условий для формирования прочной структуры цементогрунта [4].

Соответственно, сама добавка усиливает и повышает прочность и гибкость укрепленных грунтов на молекулярном уровне, ускоряет процессы гидратации цемента. Комплексная добавка формирует длинноигльчатую нанокристаллическую структуру в укрепленном грунте, образуя большее количество кристаллов и, соответствующие кристаллические матрицы, заполняющие поры и сплетающиеся частицы и агрегаты грунта (рисунок).

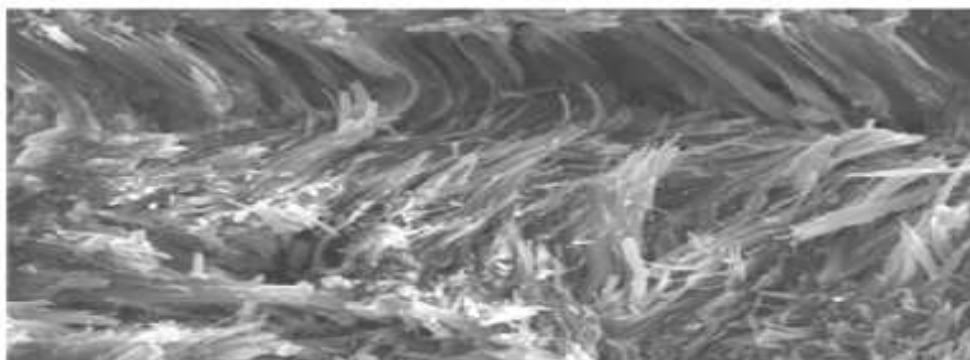


Рисунок. Кристаллизационная структура (эффект «сплетения») продукта цемент+комплексная добавка

При добавлении комплексной добавки в укрепляемом грунте за счет гигроскопичности щелочноземельных металлов задерживается вода, позволяя полностью реализовать частицам цемента свойства гидравлического вяжущего (за счет завершения процессов гидролиза и гидратации). При этом расход воды (в том числе для достижения

оптимальной влажности укрепляемого грунта) значительно снижен, что обеспечивает более высокие физико – механические свойства и трещиностойкость конструктивного слоя из укрепленного грунта.

Сохраняя более длительное время коагуляционную структуру, комплексная добавка и цементное тесто в большей степени компенсируют активные центры частиц и агрегатов, в том числе и разрушенных при уплотнении.

Комплексная добавка обеспечивает 100 % реализацию активности цемента за счет длительного поддержания требуемой влажности для процесса гидролиза и гидратации частиц вяжущего. Щелочные металлы добавки участвуют в катионном обмене с коллоидными и глинистыми частицами грунта, снижая пленку свободной воды на грунтовых частицах и агрегатах, тем самым позволяя получить более высокую плотность укрепленного грунта. Бинарная структура укрепленного грунта, полученная за счет использования комплексного метода укрепления с использованием цемента и комплексной добавки обеспечивает более высокие эксплуатационные показатели материала в конструктивных слоях дорожных одежд.

В Центре коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова, а также на кафедре «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского ГАСУ были проведены предварительные исследования по определению оптимального количества комплексной добавки для асфальтогрунтобетона.

Изначально компоненты добавки тщательно перемешивались в сухом состоянии до получения смеси однородного состава. После готовилось вяжущее на основе портландцемента М500 Д0 с содержанием полученной добавки в количестве 0, 1, 2, 3, 5 и 7% от массы цемента. На основе полученного вяжущего готовились серии модельных образцов цементно-песчаного раствора. Компоненты смеси перемешивалась до получения однородной массы. После приготовления цементно-песчаного раствора происходило формование образцов-цилиндров размером $d = h = 5$ см. Удельное давление прессования составляло 20 МПа (200 кгс/см^2), что соответствует нагрузке от действия укладчика.

После трех суток твердения в нормальных условиях определялись значения средней плотности и прочности при сжатии изготовленных образцов.

Результаты данных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства образцов в 3-х суточном возрасте

Содержание комплексной добавки, %	Среднее значение средней плотности для партии образцов, г/см^3	Среднее значение предела прочности при сжатии для партии образцов, МПа
0	2,17	6,35
1	2,17	6,32
2	2,19	8,20
3	2,17	5,72
5	2,18	5,29
7	2,15	5,11

Исходя из предварительно полученных результатов, оптимальная дозировка комплексной добавки составляет 2 %. В дальнейших исследованиях на реальных АГБ, а также смесях песка, щебня, глины и грунта применялась именно эта дозировка.

В дальнейшем были проведены многочисленные исследования на асфальтогрунтобетонах.

Первым этапом исследований стало определение оптимальной дозировки воды в АГБ. Изготавливались образцы асфальтогрунтобетона с различным количеством воды: от 4 до 20 % от массы сухих компонентов.

Результаты данных исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные свойства асфальтогрунтобетона при различной влажности

Содержание вяжущего в смеси, %	АГБ, г	Влажность смеси, %	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии в 3-х суточном возрасте, МПа	Предел прочности при сжатии в 7-ми суточном возрасте, МПа
20 (ПЦ500 – 98 % + добавка 2 %)	1800	4	Смесь не формируется		
	1800	6	1,61	0,71	1,21
	1800	8	1,74	1,47	2,54
	1800	12	2,08	7,29	12,60
	1800	16	1,98	5,20	8,90
	1800	20	Смесь не формируется в результате высокой влажности		
20 (ПЦ500 –100 % без добавки)	1800	12	2,03	6,82	11,80

Для исследуемой АГБ смеси оптимальной является влажность 12 %. При этой влажности смесь хорошо укладывается, а образцы имеют максимальные значения прочности при сжатии. Уменьшение влажности до 6...8 % приводит к резкому снижению значений прочности и средней прочности. При содержании влаги 4 % смесь не формируется, а рассыпается подобно сухому песку. Увеличение влажности до 20 % приводит к тому, что асфальтогрунтобетонная смесь растекается подобно жидкой сметане и, соответственно, сформовать из нее образцы не представляется возможным.

Параллельно была изготовлена серия образцов при 12 % влажности, где в качестве вяжущего применялся только ПЦ без комплексной добавки. Как видно из полученных результатов (см. табл. 2), отсутствие комплексной добавки приводит к снижению прочности характеристик АГБ примерно на 7 %, что подтверждают предварительные результаты.

Вторым этапом исследования стали задачи по определению рационального количества вяжущего. Для этого были изготовлены образцы АГБ с содержанием ПЦ и добавки 10, 15, 20, 30 и 40 %. Результаты данных исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения водостойкости асфальтогрунтобетона в возрасте 28 суток при влажности 12%

Содержание вяжущего в смеси, (ПЦ500 – 98 % + добавка 2 %), %	В/Ц	Вода, мл	АГБ, г	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии в сухом состоянии, МПа	Предел прочности при сжатии после водонасыщения, МПа	Водостойкость (коэффициент размягчения)
10	0, 6	128	1928	2,11	8,8	9,46	4,26	0,45
15		192	1821	2,10	9,6	12,10	5,45	0,45
20		270	1800	2,08	9,8	18,21	8,52	0,47
30		405	1575	2,04	11,2	19,44	14,58	0,75
40		540	1350	1,96	13,7	19,84	18,05	0,91

Повышение содержания вяжущего в смеси закономерно приводит к увеличению прочностных показателей и росту водостойкости. Однако при этом возрастает и показатель водонасыщения, в связи с развитием большого количества капиллярных пор в новообразованиях. К тому же, увеличение содержания вяжущего приводит к резкому удорожанию строительства. Поэтому рациональным, на наш взгляд, является содержание 20 % вяжущего в смеси АГБ.

Третьим, завершающим этапом, были исследования по определению оптимального содержания глинистого грунта в смеси АГБ, поскольку именно глинистые частицы являются причиной низкой водостойкости.

Результаты данных исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4

Определение водостойкости грунтобетона в возрасте 28 суток

Содержание грунта в смеси (ПЦ500 – 98 % + добавка 2 %), %	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии в сухом состоянии, МПа	Предел прочности при сжатии после водонасыщения, МПа	Водостойкость (коэффициент размягчения)
10	2,16	8,2	18,4	14,2	0,77
30	2,20	8,4	17,5	9,5	0,54
50	2,05	9,4	12,7	5,1	0,41

Увеличение содержания в смеси грунтов приводит к снижению прочности и уменьшению коэффициента размягчения. Поэтому с целью получения качественных и водостойких покрытий, содержание глинистых грунтов в смеси не должно превышать 10 %.

Таким образом, установлена положительная роль применяемой комплексной добавки. Добавка усиливает и повышает прочность и гибкость укрепленных грунтов на молекулярном уровне, ускоряет процессы гидратации цемента; формирует длинноигольчатую нанокристаллическую структуру в укрепленном грунте, образуя большее количество кристаллов и, соответствующие кристаллические матрицы, заполняющие поры и сплетающие частицы и агрегаты грунта.

В ходе экспериментальных исследований установлено:

1. Оптимальная дозировка данной комплексной добавки в АГБ составляет 2 %, что обеспечивает высокую прочность, особенно в ранние сроки твердения.
2. Рациональная влажность АГБ смеси с содержанием 2 % добавки при укладке и уплотнении должна составлять 12 %, что гарантирует повышенные показатели прочности по сравнению с пониженными и повышенными влажностями.
3. Оптимальным количеством вяжущего в смеси является 20 %. При этом количестве обеспечивается прочность и низкая стоимость дорожно – строительных работ.
4. Количество глинистого грунта в смеси АГБ не должно превышать 10 %, потому что это является причиной низкой водостойкости покрытий и оснований автомобильных дорог.

Список литературы

1. Безрук В.М. Основные принципы укрепления грунтов. - М.: Транспорт, 1987.
2. Безрук В.М. Укрепление грунтов в дорожном и аэродромном строительстве. - М.: Транспорт, 1971.
3. Укрепление обочин автомобильных дорог (взамен ВСН 39-79): ОДН 218.3.039 / Минтранс России, Гос. служба дор. хоз-ва. - М.: ГП «Информавтодор», 2003.
4. Совершенствование теоретических основ укрепления грунтов комплексными вяжущими с целью получения высокопрочных дорожных конструкций / Росдорнии, Союздорнии. - М., 2002.
5. Безрук В.М. Укрепленные грунты. - М.: Транспорт, 1982.
6. Могилевич В.М., Щербакова Р.П., Тюменцева О.В. Дорожные одежды из цементогрунта. - М.: Транспорт, 1973.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-43-360174

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

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. Тел.: (473) 271-59-26.

Свиридова Анастасия Владимировна – студент направления «Физика, химия и механика материалов» Строительно-технологического института Воронежского ГАСУ.

УДК 546.824.31

В.А. Небольсин, Б.А. Спиридонов, А.И. Дунаев, А.Ю. Воробьев

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО TiO₂ АНОДНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ТИТАНА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Представлены методы получения нанотрубчатого анодного диоксида титана в неводных электролитах на основе этиленгликоля в присутствии фторид-ионов. Исследовано влияние режимов анодирования на процесс анодирования титана. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология пленок нанопористого TiO₂. Показаны перспективы применения анодированного титана в строительстве.

Ключевые слова: титан, анодирование, нанотехнологии, нанопоры, оксидные пленки, плотность тока, электронная микроскопия

V.A. Nebolsin, B.A. Spiridonov, A.I. Dunaev, A.U. Vorobiev

SYNTHESIS OF NANOPOROUS TiO₂ BY ANODIC OXIDATION TITANE AND THE PERSPECTIVE OF ITS APPLICATION

The methods of preparation of nanotube anodic titanium dioxide in non-aqueous electrolytes based on ethylene glycol in the presence of fluoride ions are presents. Effect of anodizing conditions on titanium anodizing process investigated. Morphology of films of nanoporous TiO₂ analized by scanning electron microscopy. Perspective of application of anodizing titanium in constructing are shown.

Keywords: Titanium, anodizing, nanotechnology, nanoporous, oxide films, current density, electron microscopy

Ведение. В настоящее время проводятся многочисленные исследования по изучению свойств пористых оксидных пленок, полученных на различных металлах, например алюминии и титане [1,2], что обусловлено широким их применением в качестве функциональных материалов. Например, пористые пленки нанотрубчатого анодного диоксида титана (НТАДОТ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами - сенсорными и оптическими, биологической совместимостью, высокой каталитической активностью, позволяющей реализовать процессы очистки поверхностей воды и воздуха от загрязнений, в результате чего образуются нетоксичные продукты [3].

Одним из перспективных направлений может быть применение НТАДОТ в качестве матрицы при создании композиционных материалов [4], армированных наполнителями, обладающими высокой прочностью, твердостью, жесткостью и др. Одним из таких наполнителей может быть нанобетон, с размером частиц от 1 до 100 нм. Для получения нанобетона используют технологию домола цемента до наноразмерных частиц [5]. У домолотого цемента частицы реагируют с водой на 80-90 % их объема, поэтому на получение нанобетона потребуется меньше цемента. Домолотый цемент обеспечивает получение более прочных цементосодержащих структур.

Для получения тонких оксидных пленок используются самые различные методы: нанесение из растворов (dip-coating и spin-coating), электрофорез, осаждение из газовой фазы. Однако наиболее интересной микроструктурой обладают пленки оксида титана НТАДОТ, полученные электрохимическим методом, например, во фторсодержащих электролитах. Анодные пленки оксида титана, полученные из таких электролитов, состоят из нанотрубок, ориентированных перпендикулярно металлической подложке.

Изменяя режим анодирования (анодную плотность тока и продолжительность электролиза) можно варьировать внутренний и внешний диаметр нанотрубок в широком диапазоне – от 10 до 150 нм. Особенностью анодных пленок является высокая степень упорядоченности в расположении пор. Кроме того, при определенных условиях анодирования можно добиться формирования высокоупорядоченной плотной упаковки нанотрубок с достаточно большой толщиной пленки (до 5 мкм), что позволяет использовать пленки пористого НТАДОТ в качестве газоселективных мембран и носителей для катализаторов. Более толстые пленки (> 5 мкм) были получены из электролитов с контролируемым рН, например, в присутствии сульфатных и фосфатных буферных растворов [6]. Для того, чтобы снизить локальные флуктуации рН, используют вязкие электролиты, добавляя, например, глицерин. В результате этого удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками диаметром 65 нм [7]. В работе [8] представлены способ синтеза и результаты исследования свойств пленок НТАДОТ, полученных анодным окислением титана в 0,5 %-ном растворе NH_4F в глицерине.

Целью настоящего исследования является изучение влияния условий анодирования титана на процесс формирования наноструктуры оксида титана из электролитов на основе глицерина и этиленгликоля и содержащих фторид-ионы.

Методика эксперимента. Синтез пленок пористого оксида титана проводили на образцах, изготовленных из титановой фольги (99,9%), толщиной 100 мкм. Образцы механически полировали до зеркального блеска наждачной бумагой, последовательно уменьшая размер абразива, алмазной пастой.

Анодирование титановых образцов проводили во фторопластовой двухэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате П-5827 М в гальваностатическом режиме. Анодную плотность тока i_a варьировали от 0,25 до 3 А/дм², а продолжительность электролиза $\tau_{эл.}$ - от 30 мин. до 5 часов. Для равномерного формирования оксидной пленки анодирование проводили при перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки. В качестве электролитов при анодировании титана использовали растворы: 1) 1 % раствор фторида аммония в 50 % водном растворе глицерина; 2) 2 % раствор плавиковой кислоты в этиленгликоле; 3) 1% раствор фторида аммония в этиленгликоле. Структуру пористого оксида титана изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе GSM 63- 80 LV.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что структура титановой фольги после анодирования (анодная плотность тока $i_a = 2,5$ мА/см², продолжительность электролиза 3 часа) в электролите состава 0,5 % фторида аммония в смеси глицерина (100 мл) и воды (50 мл) весьма не однородна и характеризуется наличием выпуклых частей и впадин, размеры которых находятся в пределах от 90 до 110 нм.

В электролите, содержащем 1 % фторида аммония в глицерине (50 % водный раствор) на поверхности оксида титана формируется относительно однородная мелкодисперсная структура при $i_a = 3$ мА/см² и $\tau_{эл.} = 30$ мин.

В этом же по составу электролите при снижении анодной плотности тока до $i_a = 1,5$ мА/см² структура оксидной пленки становится менее рельефной. Одновременно на локальных участках поверхности оксида титана образуются большие по размерам поры - более 100 – 150 нм, а при дальнейшем снижении анодной плотности тока до 0,75 мА/см² число локальных участков с большими порами (более 200 нм) увеличивается и структура оксидной пленки на поверхности титана формируется грубодисперсная. С увеличением анодной плотности тока i_a до 10 мА/см² и продолжительности электролиза, $\tau_{эл.}$ до 5 часов структура оксидной пленки формируется весьма рельефная, грубодисперсная. Однако при той же плотности тока, но при $\tau_{эл.} = 3$ часа в структуре оксидной пленки наблюдается некоторая регулярность в процессе порообразования, а размер пор составляет от 50 до 100 нм.

При анодировании титана в кислом электролите (содержащем 2 % HF) на основе этиленгликоля (рис.1) при плотности анодного тока $i_a = 2,5 \text{ mA/cm}^2$ и $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$ формируется сравнительно регулярная структура со средним размером диаметра пор 50-60 нм.

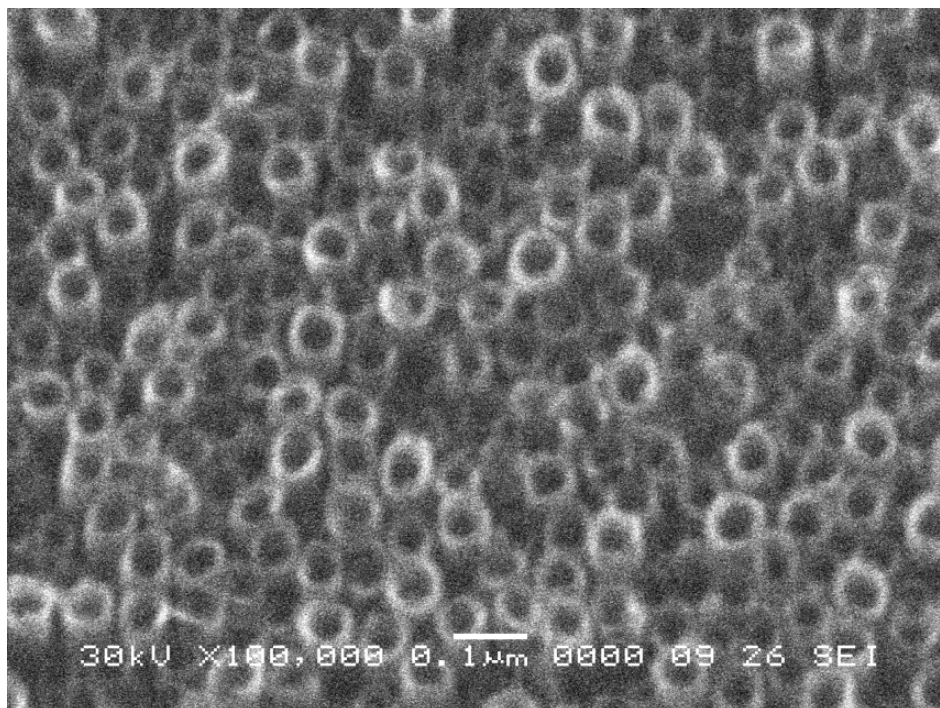


Рис. 1. РЭМ – изображение поверхности оксида титана, полученного из электролита, содержащего 2 % HF в смеси 100 мл этиленгликоля и 2 мл H₂O. pH 2,0. Режим электролиза: $i_a = 2.5 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$

В этом же этиленгликолевом электролите при увеличении анодной плотности до $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ и том же времени электролиза $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$, формируется похожая структура оксидной пленки на титане, но в этих условиях электролиза размер пор возрастает примерно в два раза - до 100 нм.

При дальнейшем увеличении анодной плотности тока до $i_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ и при той же длительности электролиза $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$ размер пор возрастает незначительно (100-110 нм), но при этом формируется более регулярная пористая структура оксида титана (рис.2).

В растворе, содержащем вместо плавиковой кислоты 1 % фторида аммония, также образуется нанопористая структура оксидной пленки на титане. Однако, как видно из рисунка 3 формируется более регулярная структура, а средний размер пор составляет 80-90 нм.

Заметное измельчение структуры наблюдается при анодировании титана в том же по составу электролите, но при меньшей плотности тока : $i_a = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ и при той продолжительности электролиза - $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$ В этих условиях электролиза формируется оксид титана с размерами пор от 20 до 40 нм. С увеличением продолжительности электролиза до 1,5 часа и при тоже анодной плотности тока : $i_a = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ размер пор возрастает 50-60 нм.

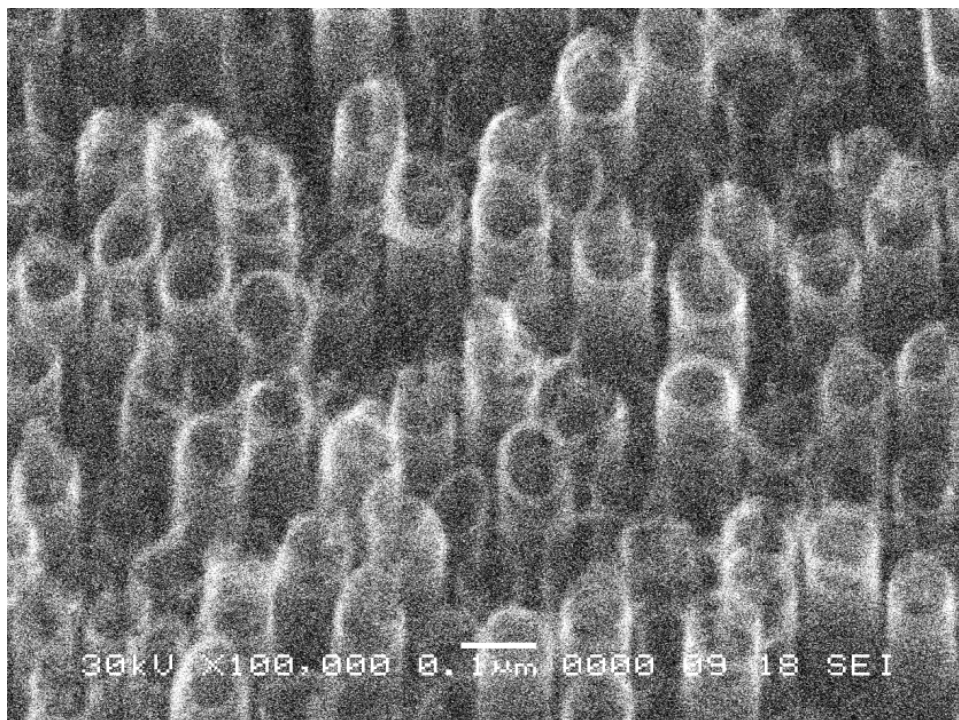


Рис. 2. РЭМ – изображение поверхности оксида титана, полученного из электролита, содержащего 2 % HF в смеси 100 мл этиленгликоля и 2 мл H₂O. pH 2,0.
Режим электролиза: $i_a = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$

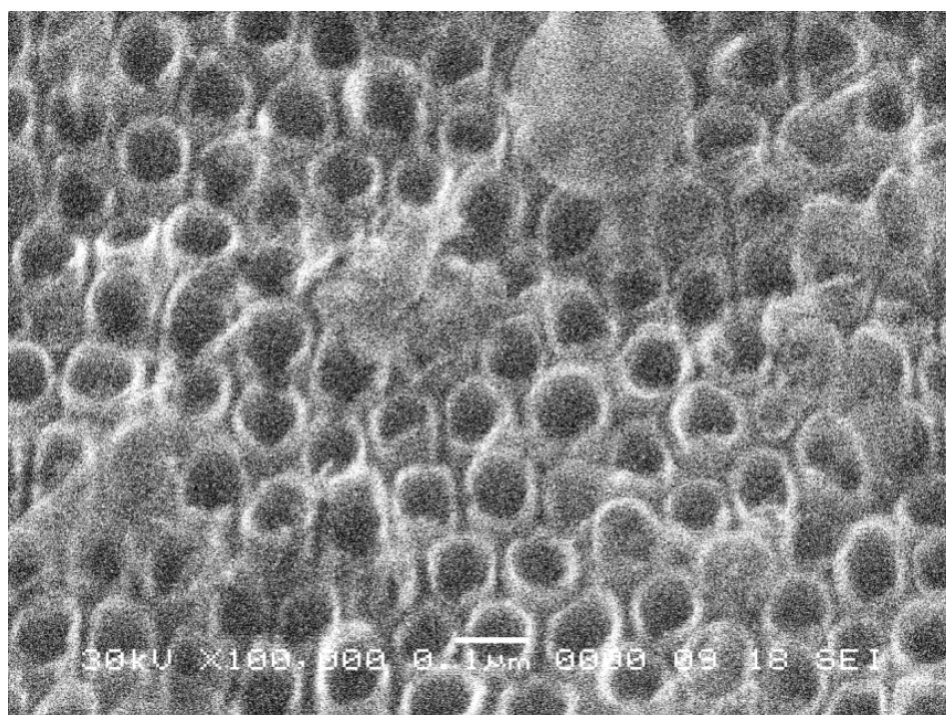


Рис. 3. РЭМ – изображение поверхности оксида титана, полученного из электролита, содержащего 1 % NH₄F в смеси 100 мл этиленгликоля и 2 мл H₂O. pH 7.
Режим электролиза: $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что из двух исследуемых электролитов на основе глицерина и этиленгликоля наиболее регулярную нанопористую структуру оксида титана возможно получать из последнего.

Заметное влияние на порообразование оказывает анодная плотность тока и продолжительность электролиза, при этом наиболее оптимальным режимом электролиза следует считать : $i_a = 10 \text{ мА/см}^2$, $\tau_{эл.} = 45 \text{ мин.}$

Список литературы

1. Diggle G.W. Downie T.C., Coulding C.V. Anodic oxide films on aluminum // Chemical Review. - 1969. - Vol. 69. – P. 365-405.
2. Белов А.Н., Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. - М.: Высшее образование, 2009. - 257 с.
3. Zwillling M. Darque-Ceretty E. Anodic oxidation of titanium and TAGV alloy in chromic media. An electrochemical approach // Electrochim.Acta. 1999. № 44.P. 921.
4. Пиати Дж. Достижения в области композиционных материалов.- М.: Metallurgia, 1982.
5. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 6(8). С. 25-33.
6. Tsuchiya H., Masak J.M., Schmuki P., Ghicov A. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. // Electrochem. Comm. 2005. - № 7. - P. 505-509.
7. Masak J.M., Tsuchiya H., Taveriya L. et al. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. № 44. P. 1-4.
8. Петухов, Д.И. Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных, анодным окислением. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. 2007. № 1. С.45.

Небольсин Валерий Александрович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского государственного технического университета. Тел. (473)2560465.

Спирidonov Борис Анатольевич – к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. Тел. (473)9601106979.

Дунаев Александр Игоревич – к.ф.-м.н., доцент, инженер-исследователь Воронежского государственного технического университета. Тел. (473)79515571740.

Воробьев Александр Юрьевич, инженер-исследователь. Тел. (473)9192493664

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 666.94.002.35

К.С. Загородных, О.Б. Кукина, С.С. Глазков, А.М. Черепакhin

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ К ЦЕМЕНТУ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ГРУНТОВ

В работе описываются результаты предварительных исследований влияния комплексной добавки на прочность грунта и цементного камня; показано, что комплексный стабилизатор цементных растворов на основе водной дисперсии ПВА может быть использован как стабилизатор грунтов и замедлитель сроков схватывания цемента при получении цементогрунтов, устройстве рабочих швов в процессе создания оснований дорожных полотен.

Ключевые слова: комплексная добавка, грунт, стабилизация, прочность цементного камня.

K.S. Zagorodnyh, O.B. Kukina, S.S. Glazkov, A.M. Cherepakhin

RESEARCH ON POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE COMPLEX ADMIXTURE TO THE CEMENT IN SOIL STABILISATION

The paper describes the results of preliminary studies on the effect of the complex additive on the strength of the soil and cement stone; it's shown that the complex stabilizer of the cement solution based on an aqueous dispersion of PVA can be used as a soil stabilizer and as retarding the timeframe of setting of the cement when creating cement soils and used in setting up of construction joints in the process of creation roadways bases.

Keywords: complex additive, soil, stabilization, strength of cement stone.

Введение. Под стабилизацией грунтов понимают комплекс мероприятий по повышению их механической прочности и водостойчивости. Химическая стабилизация грунтов является искусственным преобразованием грунтов путем химической обработки различными реагентами. При этом протекают реакции взаимодействия реагентов между собой и с компонентами грунта, обеспечивающие долговечность приобретенных им строительных свойств (прочности, водостойкости и др.). При разработке методов стабилизации грунтов основной задачей является получение нового строительного материала с заданными структурно-механическими свойствами [1–6].

Применение технологии стабилизации и укрепления грунтов с использованием современных химических добавок, представляет для специалистов особый интерес, обусловленный актуальностью выполнения положения Послания Президента РФ Федеральному собранию от 12 декабря 2012 года об удвоении в 2013–2022 гг. объемов строительства и реконструкции автодорог по сравнению с предыдущим десятилетием. В настоящее время стабилизаторы грунтов применяют при строительстве дорог различной категории, логистических площадок и торговых центров, портовых и таможенных терминалов, паркингов, аэродромов (взлётно-посадочных полос и рулѐжных дорожек), спортивных площадок и дорожек, лесопарковых дорожек и дорог, гидроизоляции полигонов утилизации мусора и токсичных отходов (в т.ч. радиоактивных).

Применение стабилизаторов грунтов невозможно без анализа структурно-функциональных особенностей полимерного стабилизатора и матричного материала [7].

Несомненно, что существенную роль в процессах структурообразования будут играть в первую очередь реакционноспособные функциональные олигомеры [8], в том числе на основе вторичных сырьевых ресурсов [9]. Важной особенностью, при этом является совместимость связующего и наполнителя на границе контакта [10,11], что возможно оценить на предварительном этапе с позиций термодинамики [12,13].

Для стабилизации глинистых, наиболее проблемных грунтов для строительства дорог в настоящее время в России применяются органические (Пермазайм (США), Дорзин (Украина), ЭКОРОУД (США)), щелочные (Roadbond (ЮАР), SuperMix (Россия)), кислотные (RoadPaker Plus (Канада), RPP-235 (Германия), СBR+(ЮАР)) модификаторы и полимерные эмульсии (LBS (США), M10+50 (США), LDC+12 (США), Наностаб(Германия), Дорстаб (Россия), ЭКОЛЮКС (Россия)). Эффект применения стабилизаторов грунтов при строительстве и ремонте дорог следующий:

- снижение величины оптимальной влажности грунта;
- увеличение плотности грунта на 10-20%;
- уменьшение капиллярного водонасыщения грунтов в 2-2,5 раза (по сравнению с эталоном грунта);
- увеличение показателя морозостойкости грунтов;
- увеличение несущей способности основания дорожных одежд;
- повышение модуля упругости укрепленного слоя дорожных одежд на 10-20%.

Модификаторы клинкерных систем показывают:

- отличные результаты при их использовании совместно с минеральными вяжущими материалами (цемент, известь, зола уноса), согласно требований ГОСТ 23558-94;
- уменьшение затрат на выполнение земляных работ и работу машин – механизмов;
- уменьшение количества используемого щебня и песка;
- сокращение срока производства работ.

Введение полимерных добавок при модифицировании цементных растворов и бетонов позволяют повысить трещиностойкость, химическую стойкость, улучшить адгезионные свойства, сопротивление истиранию и ряд других свойств цементных систем [1,5]. Для модификации цементных бетонов используют поливинилацетатную эмульсию (ПВАЭ), полимерные латексы и жидкие смолы.

За последние годы интенсивность пассажирских и грузовых перевозок в промышленно развитых странах заметно возросла. Дороги, не выдерживая нагрузок, получают повреждения в нижних слоях дорожной одежды. И здесь проявляет свои преимущества технология холодного ресайклинга, предусматривающая восстановление всей конструкции дорожной одежды и, тем самым, повышение на длительное время ее несущей способности. Для ресайклинга используются различные вяжущие, такие как длинноцепные полимеры, продукты переработки нефти, цемент, битум и др. Они позволяют повысить прочностные характеристики природных материалов, их устойчивость к воде и воздействию окружающей среды. Некоторые из них по своим свойствам являются более эффективными по сравнению с другими, другие имеют очевидные преимущества по стоимости, но все они предлагаются на рынке и лучшие из них применяются для современных машин для ресайклинга. Разработчики должны непредубежденно подходить к выбору оптимального вяжущего для проекта. На такие решения всегда влияют следующие факторы, перечисленные в порядке их важности:

- Цена. Удельная стоимость стабилизации материала (обычно выражаемая в затратах на 1 м² готового слоя) всегда играет самую важную роль;
- Доступность. Некоторые вяжущие могут быть не доступны в некоторых частях мира, например, битумная эмульсия не производится в некоторых странах;
- Характеристики материала. Некоторые вяжущие более эффективны, чем другие, для материалов определенного типа.

– Привычные представления. Некоторые дорожные службы часто имеют твердые представления в отношении определенных вяжущих на основании опыта их применения в прошлом.

Нами предлагается использовать наиболее дешевый и доступный вариант комплексного стабилизатора цементных растворов на основе водной дисперсии ПВА. В состав такого модификатора входят минеральные (на основе жидкого натриевого стекла) и органические (водные дисперсии ПВА, карбоксиметилцеллюлозы и др.) вяжущие материалы и клеевые композиции [14].

Экспериментальная часть работы включала следующие этапы.

1. Синтез добавки из исходных компонентов:

- дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная – ГОСТ 18992-80, марка Д7Д 51/15 в (массовая доля сухого остатка 50-55 %).

- жидкое натриево стекло – ТУ ГОСТ 13078-81 (массовая доля оксида кремния 27 – 30 %).

- Карбоксиметилцеллюлоза.

2. Исследование влияния комплексной органоминеральной добавки на прочность прессованного цементного камня.

Для работы формовались образцы цилиндрической формы 3 × 3 см, состоящие из немодифицированного и модифицированного синтезированной добавкой Д цемента ПЦ марки М-500. Формование производилось на универсальной испытательной машине УММ – 20 при нагрузке 10 МПа (таблица). Сформованные образцы выдерживались в эксикаторе при комнатной температуре в течение 28 суток. Кинетика набора прочности прессованного цементного камня к 28 суткам представлена на рисунке.

Таблица

Характеристика систем прессованных образцов цементного камня

Система	Нагрузка при формовании, МПа	Массовая доля ПЦ, %	Массовая доля добавки Д, %	Массовая доля воды, %
ПЦ+В	10	90	-	10
ПЦ+Д + В		89,92	0,08	10

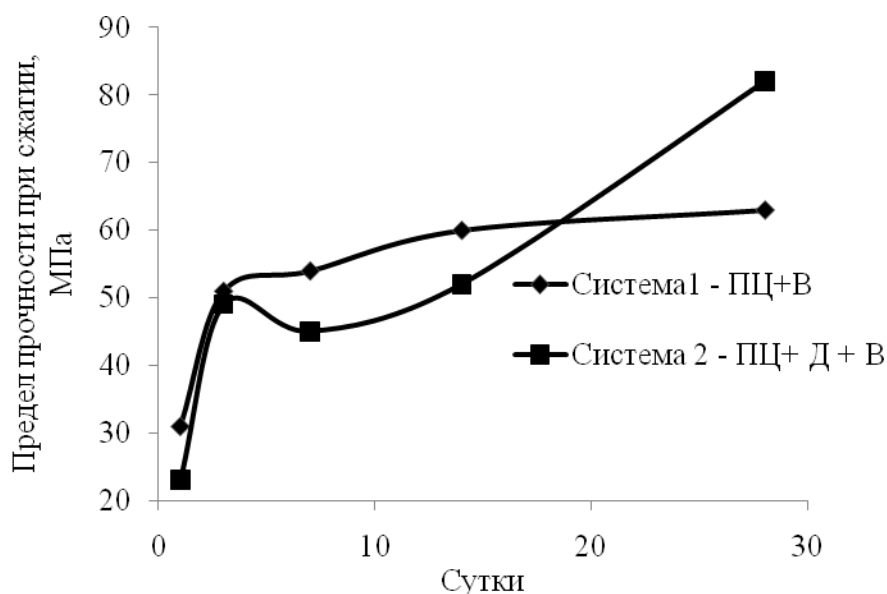


Рисунок. Кинетика набора прочности прессованных систем ПЦ + В и ПЦ + Д + В при прессовом давлении 10 МПа

Обсуждение результатов исследований. Результаты кинетических исследований набора прочности прессованных образцов на основе ПЩ показывают, что введение в воду затворения комплексной добавки к 3 суткам не меняет кинетики твердения цементного камня, в период 3 – 7 суток синтезированная добавка уменьшает прочность цементного камня, процесс твердения замедляется. К 28 суткам предел прочности цементного камня с использованием органоминерального модификатора увеличился на 20 – 25 % и составил 82 МПа. Замедление схватывания и твердения цементного камня вероятно связано с торможением процессов гидратации и гидролиза клинкерных минералов. Под действием добавки Д замедляется выделение свободной извести в раствор, процессы коагуляции и сближения зерен цемента и его гидратных новообразований. Вследствие этого интенсивность схватывания затворенных водой клинкерных цементов тоже замедляется. Так же в процессе твердения модифицированного цементного камня функциональные группы высокомолекулярных соединений, входящих в состав органоминеральной добавки могут быстро связывать свободную известь, выделяющуюся из трехкальциевого силиката C_3S [15 – 19].

Заключение. Разрабатываемый на кафедре химии Воронежского ГАСУ комплексный стабилизатор цементных растворов на основе водной дисперсии ПВА может быть использован как стабилизатор грунтов и замедлитель сроков схватывания цемента при получении стабилизированных грунтов. Исследуемую добавку можно использовать при устройстве рабочих швов в процессе создания оснований дорожных полотен, для непрерывного бетонирования, в течение которого процесс схватывания ранее уложенной смеси еще не начинается.

Список литературы

1. Лосев, В.М., Кукина О.Б., Барабаш Д.Е. Строительные материалы для транспортного строительства: учебное пособие. Воронеж: Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина (Воронеж), 2015. 327 с.
2. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли: дис. канд. техн. наук: 05.23.05: защищена 27.12.02: утв. 11.04.03. Воронеж, 2002. 186 с.
3. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 1) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – М., 2002. № 4. С. 12.
4. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (ч. 2) // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – М., 2002. № 5. С. 8-9.
5. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б., Славчева Г.С. Структурообразующая роль карбонаткальциевых техногенных продуктов в формировании твердения контактно-конденсационного и гидратационного типа // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2003. № 5. С. 172-175.
6. Босов А. И. Стабилизаторы земляного полотна / Автомобильные дороги. – Издательство Дороги, 2012. №5. С.76 – 79.
7. Глазков С.С. Стабилизация торцевой паркетной шашки с использованием эпоксидной смолы // Инженерно-строительный журнал. 2015. №7(59). С. 57–65.
8. Глазков С.С., Борисов Ю.М., Рудаков О.Б. Реакционноспособные олигомеры и полимеры для модификации энергетического состояния поверхности контакта в композиционных материалах // Бутлеровские сообщения, 2011. Т.24. №3. С. 78–82.
9. Глазков С.С., Жаринов Ю.Б., Рудаков О.Б. Низкомолекулярные сополимеры на основе метакриловых мономеров и кубового остатка // Бутлеровские сообщения. 2010, Том 19, № 3. С. 71-74.

10. Глазков, С.С., Козлов В.А. Модельное рассмотрение условий совместимости в композиционной системе при контакте двух фаз // Известия вузов. Строительство. 2008, № 9. С.99-105.
11. Глазков С.С., Козлов В.А. Модельное рассмотрение условий совместимости в композиционной системе при контакте двух фаз // Известия вузов. Строительство. 2008, № 9. С.99-105.
12. Глазков С.С. Критерии термодинамической устойчивости полимерных и композиционных материалов // Строительные материалы. 2007, № 1. С.63-65.
13. Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б. Расчет степени совместимости наполнителя и связующего в композиционных материалах // Известия вузов. Строительство. 2006, № 6. С.100-103.
14. Глазков С.С., Кукина О.Б., Будасов С.Б., Черепяхин А.М. Разработка комплексной стабилизирующей добавки для цементогрунтов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - Воронеж, 2014. № 2 (9). С. 53-58.
15. Кукина О.Б., Коротких Д.Н., Вострикова Г.Ю., Чемоданова С.Н. Влияние модификатора клея ПВА на прочность портландито-карбонаткальцевого материала контактно-конденсационного твердения в различных условиях структурообразования // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2005. № 9. С. 132-136.
16. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного комплексной нанодобавкой // В сборнике: Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-13) V Международная Конференция, сборник материалов. М., 2013. С. 638-640.
17. Артамонова, О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой // Деформация и разрушение материалов. – М, 2014. № 11. С. 18-22.
18. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой // Деформация и разрушение материалов. – М, 2014. № 7. С. 5.
19. Артамонова О.В., Кукина О.Б. Исследование кинетики набора прочности модифицированного цементного камня // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - Воронеж, 2014. № 2 (9). С. 83-93

Загородных Ксения Сергеевна, студентка строительно-технологического института Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, группа 30416.

Кукина Ольга Борисовна, к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: lgkkn@rambler.ru. Тел. 89103452888

Глазков Сергей Сергеевич, д.т.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: glackov@mail.ru

Черепяхин Александр Михайлович, ведущий инженер, заместитель начальника отдела искусственных сооружений Воронежского филиала ФГБУ РОСДОРНИИ. E-mail: russian_86@bk.ru. Тел.: (473) 271-86-54.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621. 367: 502.10

И.М. Винокурова, Б.А. Спиридонов

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Изучена самопассивация титана и технического титана (VT6) в нейтральной и кислой средах. Потенциодинамическим методом исследовано электрохимическое поведение технического титана (сплавов VT 3-1) в серной кислоте, содержащей фторид-ионы.

Ключевые слова: титан, анодирование, оксидные пленки, плотность тока

I.M. Vinokurova, B.A. Spiridonov

THE CORROSIVE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TECHNICAL TITANIUM IN ACIDIC MEDIA

Self-passivation of titanium and titanium technical (VT6) in neutral and acidic media was studied. Electrochemical behavior of technical titanium (alloys VT 3-1) in sulfuric acid containing fluoride ions was investigated by potentiodynamic method.

Keywords: Titanium, anodizing, oxide films, current density

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам титан и его сплавы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Основными свойствами титана являются: высокая механическая прочность, которая в 2 раза больше железа и в 6 раз – алюминия, высокое удельное электрическое сопротивление, которое в зависимости от наличия примесей изменяется в пределах 42÷80 Ом·см. При температуре ниже 0,45 К титан становится сверхпроводником и обладает эффектом памяти. При создании металлической структуры в условиях высокой температуре, а затем охлаждении, деталь сохранит свою форму, но если ее нагреть, то она примет первоначальную форму пластины. Кроме этого, титан характеризуется высокой твердостью, невысокой удельной плотностью, удовлетворительной технологичностью при переработке в изделия [1,2].

Одним из важнейших свойств титана является его высокая коррозионная стойкость. Исходя из его стандартных потенциалов, титан относится к активным металлам, поскольку $E^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63 \text{ В}$ и $E^0_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}} = -1,21 \text{ В}$ [3]. Однако титан под действием кислорода атмосферы самопроизвольно образует на своей поверхности защитные оксидные пленки, способствующие его коррозионной устойчивости в различных средах. Например, его электрохимический потенциал в морской воде близок к благородному потенциалу нержавеющей сталей [4], что указывает на стойкую пассивность, которая нарушается только в крепких кислотах и щелочах. Для титана характерна заметная стойкость к питтингу и щелевой коррозии в морской воде. Он стоек в хлоридах тяжелых металлов, например, в растворах хлорного железа, царской водке при комнатной температуре или во влажном хлоре. При повышенных температурах он более стоек в HNO_3 , чем нержавеющие стали. В соляной или серной кислотах скорость коррозии титана при повышенных температурах большая и составляет $\approx 114,3 \text{ мм/год}$ в 10%-ной HCl . Снижение скорости коррозии достигается легированием титана малыми добавками палладия или платины (2,54 мм/год в 10 %-ной HCl для сплава 0,1 % Pd-Ti). Палладий усиливает катодную реакцию разряда ионов H^+ до такой степени, что плотность анодного тока достигает или превышает критическую плотность анодной пассивации.

При добавлении HNO_3 к соляной кислоте коррозия титана снижается. Аналогично действуют хроматы, сульфат меди и др. соли. Титан не обнаруживает язвенной и межкристаллитной коррозии и устойчив против контактной коррозии. Эти свойства титана позволяют широко использовать его в литографической промышленности для изготовления адсорбентов, теплообменников, сборных баков и другой аппаратуры при производстве азотной кислоты, красителей, взрывчатых веществ. Стойкость сварных швов и малое влияние внутренних напряжений, а также дефектов поверхности на коррозионные свойства титана значительно упрощают технологию изготовления химического оборудования при применении этого металла.

Существенное влияние на коррозионную стойкость оказывает легирование титана легко пассивирующимися металлами, например, молибденом [5,6].

Легирование титана существенно изменяет и другие его свойства. Например, увеличивается прочность. По удельной прочности (на единицу массы) титановые сплавы занимают первое место среди конструкционных металлов, что делает их часто незаменимым материалом.

В настоящее время производится большое число титановых сплавов с разнообразными физико-механическими свойствами [7]. Все легирующие элементы по влиянию на полиморфизм титана разделяют на три группы: элементы, повышающие стабильность α - фазы и β – фазы, и элементы, практически не влияющие на температуру полиморфного превращения титана и, соответственно, на устойчивость α - и β - фаз. К ним относится олово, цирконий, гафний. Элементы, практически не влияющие на температуру полиморфного превращения титана и, соответственно, на устойчивость α - и β - фаз.

Структуры большинства промышленных титановых сплавов в отожженном состоянии представляет собой α и β или α - β -фазы, поэтому титановые сплавы подразделяются на следующие классы [4,5]:

1) α - сплавы, структуры которых представлены α - фазой. Эти сплавы (ОТ-4 и др.) предназначены для работы в области температур ниже температуры полиморфного превращения;

2) β - сплавы (ВТ1, ВТ3-1, ВТ6, ВТ15 и др.), предназначены для работы в области высоких температур, легируются Mo, V, Nb, стабилизирующими β - структуру, снижая температуру превращения.

Титан и его сплавы используют авиационной и ракетной технике, производстве металлических вагонов, судов и судовых механизмов и др. [7].

В строительной технике титан также нашел применение, например, для наружной обшивки зданий, кровельных материалов, облицовки колонн, софитов, карнизов, навесов, внутренней обшивки, легких крепежных приспособлений.

Следует отметить, что исследования, направленные на изучение коррозионно-электрохимического поведения титана и его сплавов в разных средах, являются актуальными, позволяющими оптимизировать выбор материала при использовании его в различных областях промышленности.

Цель настоящей работы - изучить электрохимическое поведение титана и сплавов ВТ6 и ВТ3-1 в соляной и серной кислотах, а также и в серной кислоте, содержащей фторид-ионы.

Методика эксперимента. Перед проведением электрохимических измерений поверхность образцов из титана и сплавов ВТ6 (V 3,5, Al 5,3 -6,8) и ВТ3-1 (5,5 % Al, 2 % Mo, 1 % Cr, 0,15 % Si) зачищали наждачной бумагой, полировали алмазной пастой, обезжиривали щелочным раствором и спиртом, декапировали в серной кислоте (1:1). Кривые зависимости потенциал-время изучали в 1М растворах сульфата натрия, хлорида натрия и соляной кислоты на потенциостате П-5827М при комнатной температуре. Анодные кривые потенциал-плотность тока снимали потенциодинамическим методом (0,5 мВ/с). Рабочим электродом служил титан и сплав ВТ3-1 с поверхностью $S = 1 \text{ см}^2$. В качестве электрода

сравнения использовали хлорид-серебряный, а вспомогательный электрод - из платины. Потенциалы приведены без пересчета. Поляризацию изучали в серной кислоте различной концентрации от 5 до 20 %, а также в смеси 5 %-ной H₂SO₄ и 0,5 % фторида аммония при температуре растворов 50 °С.

Результаты исследований. Из рис. 1 видно, что E - τ кривые титана и сплавов, полученные в нейтральной и кислой средах смещаются в область положительных значений потенциалов, что, очевидно, обусловлено влиянием кислорода, растворенного в водных растворах электролитов. Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что в растворе, содержащем ионы активаторы Cl⁻, E - τ кривые для титана смещены в область отрицательных потенциалов. Технический титан облагораживается заметно быстрее (кривая 3), что возможно связано влиянием легирующих добавок - входящих в состав сплава ВТ6. Однако в соляной кислоте облагораживание сплава происходит с заметным торможением - сказывается влияние хлорид-ионов и ионов H⁺. Из этих данных следует, что самопассивация титана и сплава ВТ6 будет продолжаться до установления стационарного потенциала. При этом возможным анодным процессом (через поры оксидной пленки) является реакция $Ti - 2e = Ti^{2+}$, а катодным - водородная деполяризация в кислой среде $2H^+ + 2e = H_2$, а для нейтральной - кислородная деполяризация: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$.

Из полученных данных можно заключить, что на процесс самопассивации титана оказывают влияние ряд факторов: кислотность среды, легирующие металлы, присутствие в электролите ионов-активаторов, что согласуется с ранее полученными результатами исследований, приведенными в работе [8].

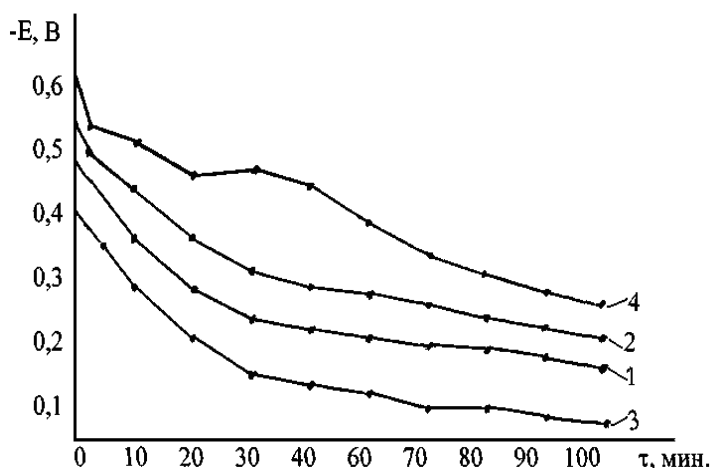
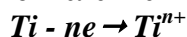
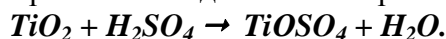


Рис. 1. Кривые зависимости потенциала титана от времени в 1M Na₂SO₄ (1) и 1M NaCl (2); сплава ВТ6 1M Na₂SO₄ (3) и 1M NaCl (4);

На рис. 2 представлены E-i-кривые имеющие вид, характерный для пассивирующих металлов, т.е. имеют области активного растворения и пассивации. С увеличением концентрации серной кислоты от 5 % (кривая 1) до 20 % (кривая 3) наблюдается заметное увеличение тока пассивации от 1 мА/см² до 4,9 мА/см² соответственно. Очевидно, что в области активного растворения происходит окисление титана по реакции:



При дальнейшем смещении потенциала в область положительных значений от ~+0,2 до +2,4 В титан переходит в пассивное состояние, в котором скорость коррозии титана контролируется химическим растворением оксида титана по реакции:



Анодный ток возрастает при введении в серную кислоту фторида аммония (кривая 4), что сопровождается не только увеличением тока пассивации i_n (в 2 раза), но и тока полной

пассивации i_{nn} . Увеличение скорости коррозии в пассивном состоянии объясняется ускорением растворения оксидной пленки титана в присутствии F^- - ионов, которые в кислой среде фактически выполняют функции плавиковой кислоты.

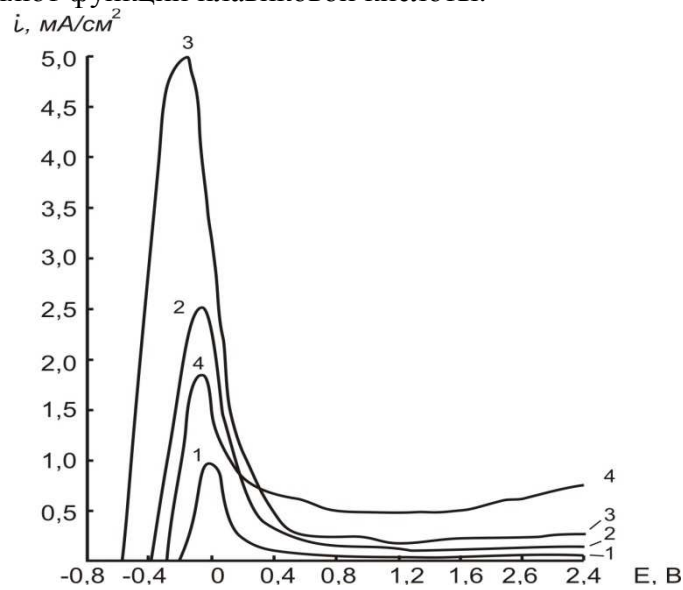


Рис. 2. Потенциодинамические (0,5 мВ/с) кривые для титана, полученные в растворах H_2SO_4 (в %): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 5 % - ном растворе $H_2SO_4 + 0,5$ % NH_4F ; $t = 50$ °С

При легировании титана пассивирующими металлами, например молибденом и хромом (сплав ВТЗ-1) анодный ток пассивации существенно изменяется (рис.3). Например, в 10 %-ной H_2SO_4 $i_n = 0,34$ mA/cm^2 , а в 20 %-ной - $1,0$ mA/cm^2 .

При этом i_{nn} возрастает от 0,1 до 0,18 mA/cm^2 ($E = +0,8$ В). В более разбавленном растворе (5 %-ной H_2SO_4) активационный пик отсутствует (кривая 1), что указывает на более быстрый переход сплава в пассивное состояние. Это подтверждается и более низким значением тока полной пассивации ($i_{nn} = 0,06$ mA/cm^2 , $E = +0,8$ В).

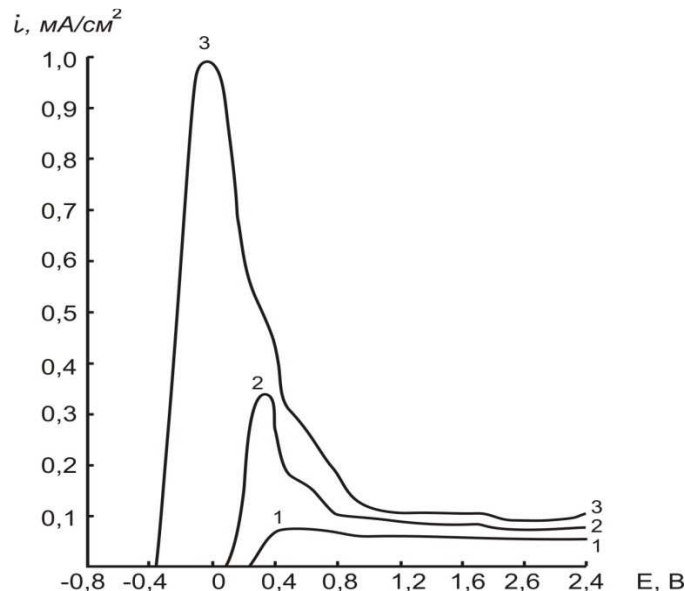


Рис. 3. Потенциодинамические (0,5 мВ/с) кривые для сплава ВТЗ-1 в растворах H_2SO_4 (в %): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; $t = 50$ °С

Повышение коррозионной стойкости у сплава ВТЗ-1 в сравнении с чистым титаном объясняется созданием на поверхности более коррозионностойкой защитной пленки в присутствии легирующих добавок - молибдена и хрома.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации серной кислоты как титан, так и сплав его с молибденом снижает свои защитные свойства и особенно заметно это происходит в присутствии F^- - ионов. Легирование титана молибденом (сплав ВТЗ-1) позволяет существенно (в 4-5 раз) снизить ток коррозии, и, следовательно, повысить коррозионную стойкость титана.

Список литературы

1. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р.А. Титан – Металлургия. 1983. 539 с.
2. Зеликман, А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов: учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Металлургия. 1991. 432 с.
3. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. Т.2. 775 с.
4. Рускол Ю. С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах. Справочник. Химия. Москва. 1989. 286 с.
5. Фролов В. В. Химия. М.: Выс. Школа. 1979. 559 с.
6. Улиг Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1968. 308 с.
7. Рускол Ю. С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах. Справочник. Химия. Москва. 1989. С. 286.
8. Коррозия металлов и сплавов. сб. науч. работ / Под ред. Н.Д. Томашова, А.И. Голубева. М.: Металлургия. 1963. 382 с.

Спиридонов Борис Анатольевич – к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. Тел. (473)9601106979.

Винокурова Ирина Михайловна - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. тел. (473)9204251971.

УДК 666.968.2

Г.Ю. Вострикова, А.М. Хорохордин, А.Г. Востриков,
О.В. Тимошинов, А.И. Галактионов

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

На основании сравнительной характеристики свойств цементно-песчаных образцов модифицированных (МЦПК) свежеприготовленной эмульсией и эмульсией с выдержкой более одного года показано, что наиболее прочными являются первые. Изучено влияние повышенной влажности и кислотности среды на развитие микроорганизмов (образование плесени) в различных грунтах, и на физико-механические свойства цементно-песчаных систем. Предложено оптимальное решение по использованию полученных модифицированных цементных композиций в строительстве.

Ключевые слова: водная эмульсия полимера, полиметилметакрилат (ПММА), модификатор, цементные композиции.

G.Y. Vostrikova, A.M. Khorokhordin, A.G. Vostrikov,
O.V. Timoshinov, A.I. Galaktionov

INFLUENCE MODIFIER ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT SYSTEM

Based on the comparative characteristics of the properties of cement and sand samples modified (MCSC), by freshly prepared emulsion and the emulsion with a delay of more than one year, is shown, that strongest is the first. The effects of high humidity and the acidity of the environment on the growth of microorganisms (mold formation) in a variety of soils, and on physical and mechanical properties of the cement-sand systems was studied. The article offers the best solution for the use of the obtained modified cement compositions in construction.

Keywords: aqueous polymer emulsion, polymethyl methacrylate (PMMA), a modifier cement compositions.

Одними из наиболее востребованных современных материалов в строительстве являются цементные растворы, которые расширяются от, например, кладочных растворов или всех видов штукатурных и других к более функциональным – звуко-, тепло-, гидро-защитным цементным композициям в соответствии с задачами достижения качественного строительства, а также с учетом экологии и создания качественных композиций. Однако, такой параметр, как прочность, требует совершенствования и может быть достигнут использованием высокоэффективных химических добавок нового типа. Использование недорогого или вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы - одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. Для России оно является новым [1-3].

Из литературных данных известно, что наиболее недорогим и доступным веществом в последние годы является полиметилметакрилат (ПММА), которое успешно используется в строительстве, сантехнике, транспорте, авиастроении, приборостроении, но в твердой фазе.

Из выше сказанного возникла идея перевести твердое состояние ПММА в жидкое, приготовить на основе него эмульсию, которая выступит модификатором для улучшения физико-механических показателей цементных композиций.

В работах [4-6] данная идея была реализована. Однако, в поисках решения вопроса по использованию полученных модифицированных цементных композиций в строительстве возникли новые цели и задачи.

Главной идеей стало изучение свойств водной эмульсии на основе ПММА от продолжительности и условий хранения, а также проведения сравнительной характеристики прочностных свойств цементно-песчаных образцов модифицированных свежеприготовленной эмульсией и эмульсией с выдержкой более года. Изучить влияние повышенной влажности и кислотности почв на развитие микроорганизмов (образование плесени) в них, и на физико-механические свойства цементно-песчаных систем.

На первом этапе работы, опираясь на ГОСТ 31108-2003, были приготовлены модифицированные цементные композиции. Модификатор, который вводился по отношению к цементу в массовых частях как 1:4, хранился при комнатных условиях более 1 года. Готовый раствор формовали в специальных строительных формах, по 3 образца, размером 2x2 см². Время выдержки было выбрано 7 суток. Позже, готовые образцы помещались под гидравлический пресс. При испытании образцов на сжатие на боковые поверхности образца наносили вертикальные осевые линии. Образец устанавливали в центр плиты пресса, совмещая геометрические оси образца и плиты, и прижимали верхней плитой пресса. Нагрузка на образец, возрастала непрерывно и равномерно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20—60 с после начала испытания. Предел прочности при сжатии образцов определялся специальной программой, которой снабжена напольная электромеханическая испытательная система.

Полученные результаты были занесены в табл.1, в которой также представлены результаты образцов модифицированных свежеприготовленной водной эмульсией ПММА.

Таблица 1

Сравнительная характеристика зависимости напряжения при сжатии (МПа) от деформации при сжатии (%) ЦП образцов модифицированных свежеприготовленной эмульсией и эмульсией приготовленной более года назад

Период эксперимента	Образцы	Напряжение при сжатии, МПа	Деформация при сжатии, %
2014-2015 г.	ЦПС	1,42	3,73
	МЦПК	3,55	1,15
2015-2016 г.	МЦПК	1,86	1,22

Анализируя полученные значения четко видно, что модифицированные цементные композиции свежеприготовленной водной эмульсией ПММА оказались прочнее холостой пробы ~ в 2 - 2,5 раза и в 2 раза цементно-песчаных образцов, приготовленных на основе модификатора с выдержкой более одного года. Эти данные позволяют предположить, что модификатор на основе ПММА, из-за потери устойчивости с течением времени, может быть использован в строительстве для получения различных цементных растворов только в течении 2-3 месяцев после приготовления.

Из литературных источников известно, что низкомолекулярные полимерные модификаторы хорошо растворяются в воде, поэтому возникла идея проверить, как будут вести себя модифицированные цементные образцы в среде повышенной влажности [7-8].

Второй задачей работы являлось - изучение влияния повышенной влажности и кислотности (рН) среды на развитие различных микроорганизмов в грунтах, которые возможно могут изменить физико-механические показатели цементных композиций при тесном взаимодействии с почвами. Образцы почв были взяты в различных местностях: село Верхняя Матренка (Липецкая область - участок плоский, на котором расположен небольшой сад, огород и цветочные клумбы); поселок 1 МАЯ (Воронежская область); трасса М4

(территория Воронежской области - федеральная автодорога с растительностью смешанных лесов). Каждый вид почв был взят на глубине 25-30 см и тщательно освобожден от различных корешков, затем высушивался при комнатной температуре длительное время. Измерение рН водной вытяжки почв проводили на иономере И-160 М по стандартной методике. Результаты кислотности среды представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние кислотности среды на образование плесени
на поверхности грунтов

Грунт	Показатель кислотности, (рН)	Градации щелочности почвенных растворов	Образование плесени (оценка по шкале от 1 до 5 баллов)
Трасса М 4	9,714	Сильнощелочные - рН – 8,5 и более	1
Воронежская область	8,362	Среднещелочные – рН – 8–8,5	3
Липецкая область	7,995	Слабощелочные – рН – 7-8	5

Оказалось, что все представленные образцы почв являются щелочными. Высокая щелочность неблагоприятна для роста и развития большинства растений. Щелочные почвы, в основном, имеют низкое плодородие, неблагоприятные физические свойства и химический состав. Они, как правило, тяжелые, во влажном состоянии вязкие, липкие, водонепроницаемые [9].

На основании полученных результатов рН можно сделать вывод, что почва из Липецкой области относится к черноземной зоне, что является наиболее благоприятной средой для жизнедеятельности растений, обитателей почв и образования плесени.

Исследуемые цементно-песчаные образцы и модифицированные цементные композиты в почвах были выдержаны более года при оптимальных условиях для развития микроорганизмов. Внешний вид образцов после данного процесса не поменялся (не было обнаружено трещин, деформации), поэтому стало актуальным проверить такие образцы на прочность и сравнить полученные результаты с образцом без модификатора. Полученные результаты представлены в табл.3, согласно которых все образцы набрали хорошую прочность.

Таблица 3

Зависимость напряжения при сжатии (Мпа) от деформации при сжатии (%) ЦПС и МЦПК выдержанных в почвах 1 год

Грунт	Образцы	Напряжение при сжатии, МПа	Деформация при сжатии, %
-	ЦПС	1,42	3,73
Липецкая область	ЦПС	17,58	2,13
	МЦПК	11,12	1,46
Воронежская область	ЦПС	10,98	4,66
	МЦПК	13,31	1,96
Трасса М 4	ЦПС	12,94	3,85
	МЦПК	10,51	0,73

Отметим, что в случае образцов выдержанных в грунте из поселка «1 Мая» при рН = 8,362 прочность МЦПК на 30% выше по отношению к ЦПС без модификатора. Это возможно объясняется тем, что при таком водородном показателе среда является слабоагрессивной и в ней образование микроорганизмов минимально. Необходимо обратить внимание на низкую деформацию при сжатии во всех модифицированных образцах, поэтому

опираясь на литературные данные можно предположить, что в почве Липецкой области модификатор не устойчив за счет образования плесени и благоприятного развития микроорганизмов, которые возможно его соединения принимают за питательную среду. В грунте взятого с трассы М4 очень высокая щелочность, что вероятно пагубно влияет на химические связи, которые образовались в цементном композите. В данном случае требуется наиболее глубокое изучение структуры композитов, с помощью различного современного оборудования.

Заключение. Исследования и полученные данные позволяют судить о том, что средняя величина щелочности грунта и влажность положительно сказались на устойчивости образцов, поэтому новые композиты могут быть использованы в качестве кладочных растворов в подвальных и гаражных помещениях. Однако необходимо помнить, что данный модификатор может быть использован в строительстве для получения различных цементных растворов свежеприготовленный.

Список литературы

1. Электронный ресурс <http://etalonpiter.ru/produkcija/cps.html> (Дата обращения 08.05.2016)
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие: допущено УМО / под общ. ред. А. А. Берлина. - 3-е изд., испр. и доп. - СПб. : Профессия, 2011. - 556 с.
3. Вавренюк С.В., Холошин Е.П. Перспектива использования цементных фактур для защитно-декоративной отделки зданий в климатических условиях Дальнего Востока./ Ресурсо- и энергосберегающие конструкции и технологии на Дальнем Востоке. Сб. трудов всесоюз. научн.-техн. конф. Владивосток, 1988, с. 82-84.
4. Востриков А.Г., Тимошинов О.В., Галактионов А.И. Влияние Полиметилметакрилата на свойства цементных композиций/ Научный вестник ВГАСУ. Студент и наука. №7, 2014. — с. 59-62
5. Востриков А.Г., Тимошинов О.В., Галактионов А.И. Изучение устойчивости цементных композиций от способа введения модификатора на основе ПММА/ Научный вестник ВГАСУ. Студент и наука. № 9, 2015.
6. Вострикова Г.Ю., Тимошинов О.В., Востриков А.Г., Галактионов А.И. Влияние полимерной добавки на свойства цементных композиций от способа введения / Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2 (11). - с. 70-72
7. Вострикова Г.Ю., Тимошинов О.В. Цементные композиции на основе модифицированного ПАВ/ Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов. Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием. Казань, 2013. — с.50-52
8. Барсукова, Л.Г. Физико-химия и технология полимеров, полимерных композитов: учеб. пособие для студентов, магистров, аспирантов всех направлений и специальностей дневной и заочной форм обучения / Барсукова Л.Г., Вострикова Г.Ю., Глазков С.С. - Воронеж. ГАСУ.- Воронеж: [б.и.], 2014.- 141 с.
9. Электронный ресурс <http://www.ngpedia.ru/id69345p1.html> (Дата обращения 08.05.2016)

Вострикова Галина Юрьевна – к.х.н., доц. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vost76-08@live.ru. Тел. 8 (473) 2-71-76-17,

Хорохордин Алексей Митрофанович, аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: a_horohordin@mail.ru,

Востриков Александр Геннадьевич – студент 531 группы ДТИ Воронежского ГАСУ,

Тимошинов Олег Владиславович – студент 541 группы ДТИ Воронежского ГАСУ,

Галактионов Андрей Игоревич – студент 541 группы ДТИ Воронежского ГАСУ.

УДК 691.588:661.727.1

Н.А. Ходосова, О.Ю. Стрельникова, Л.И. Бельчинская, Ф. Рёсснер

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНЫХ И КИСЛОТНОАКТИВИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Получены данные о влиянии активации серной кислотой на адсорбционно-структурные характеристики природных минералов различной структуры. Определены химический состав, удельная поверхность, пористость, количество кислотных и основных центров поверхности природных и модифицированных алюмосиликатов.

Ключевые слова: *алюмосиликаты, модификация, кристаллохимическая структура, удельная поверхность, пористость, соотношение кислотных и основных центров.*

N.A. Khodosova, O.Yu. Strelnikova, L.I. Belchinskaya, F. Ressler

SURFACE, SORPTIONAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NATURE AND ACID ACTIVATED MINERALS

The data of the influence of sulphuric acid modification on the adsorption-structural characteristics of natural minerals with different structures was received. Chemical composition, surface area, porosity, amount of acidic and basic surface sites of natural and modified aluminosilicates was defined.

Keywords: *aluminosilicates, sorption, modification, crystal-structure, porosity, surface area, the ratio of acidic and basic centers*

Введение

Физико-химические свойства природных минералов всё чаще привлекают внимание исследователей различных стран. Этот интерес вызван как научным, так и практическим интересом. Природные алюмосиликаты обладают уникальными свойствами, обусловленными значительными вариациями структур, химического состава и возможностью использовать предварительную обработку для целевого назначения, в том числе для улучшения сорбционных свойств минералов, что даёт возможность расширять новыми техническими возможностями, а также постоянно расширяющимся диапазоном применения минералов. Такие алюмосиликаты, как цеолиты и глинистые минералы широко используются в различных отраслях промышленности: строительстве, сельском хозяйстве, в целях защиты окружающей среды, в медицине, сельском хозяйстве, животноводстве и др.

Теоретическая часть

Цеолиты – это нанопористые алюмосиликаты, кристаллическая решетка которых сформирована тетраэдрами, с атомами кремния и алюминия в центре и атомами кислорода в вершинах. Кремний – основной элемент цеолитового каркаса, алюминий содержится в каркасе в виде аниона AlO_4^- , который легче всего замещается нейтральными участками SiO_4 . Суммарный отрицательный заряд атомов кислорода не скомпенсирован суммарным положительным зарядом атомов кремния и алюминия, поэтому кристаллическая решётка имеет избыточный отрицательный заряд: $(SiO_2)_n \rightarrow [(AlO_2)_x(SiO_2)_{n-x}]^{k-}$. Во внутренних полостях цеолитов содержится много катионов, в основном щелочных и щелочно-земельных металлов, которые могут заменять друг друга [1,2] и компенсировать отрицательный заряд алюмосиликатного остова.

Решетка клиноптилолита состоит из пластин, которые соединяются кислородными атомами, расположенными в зеркальных плоскостях, отделяющих пластины друг от друга [3,4]. Толщина пластин 0,9 нм, образуемая ими решетка содержит три достаточно открытых канала А, В и С (рис.1). Два первых параллельны оси с и состоят из десятичленных (каналы А) и восьмичленных колец (канал В). Они пересекаются третьим восьмичленным каналом С, параллельным оси а. Главным каналом его структуры является 10-членный канал А с эллиптическими входными порами размером $0,72 \times 0,44$ нм [5]. Размеры канала В $0,46 \times 0,39$ нм. Восьмерные каналы, расположенные параллельно оси а и под углом к этой оси, имеют диаметры $0,54 \times 0,39$ и $0,52 \times 0,39$ нм. Эффективный диаметр пор клиноптилолита – 0,44 нм [6].

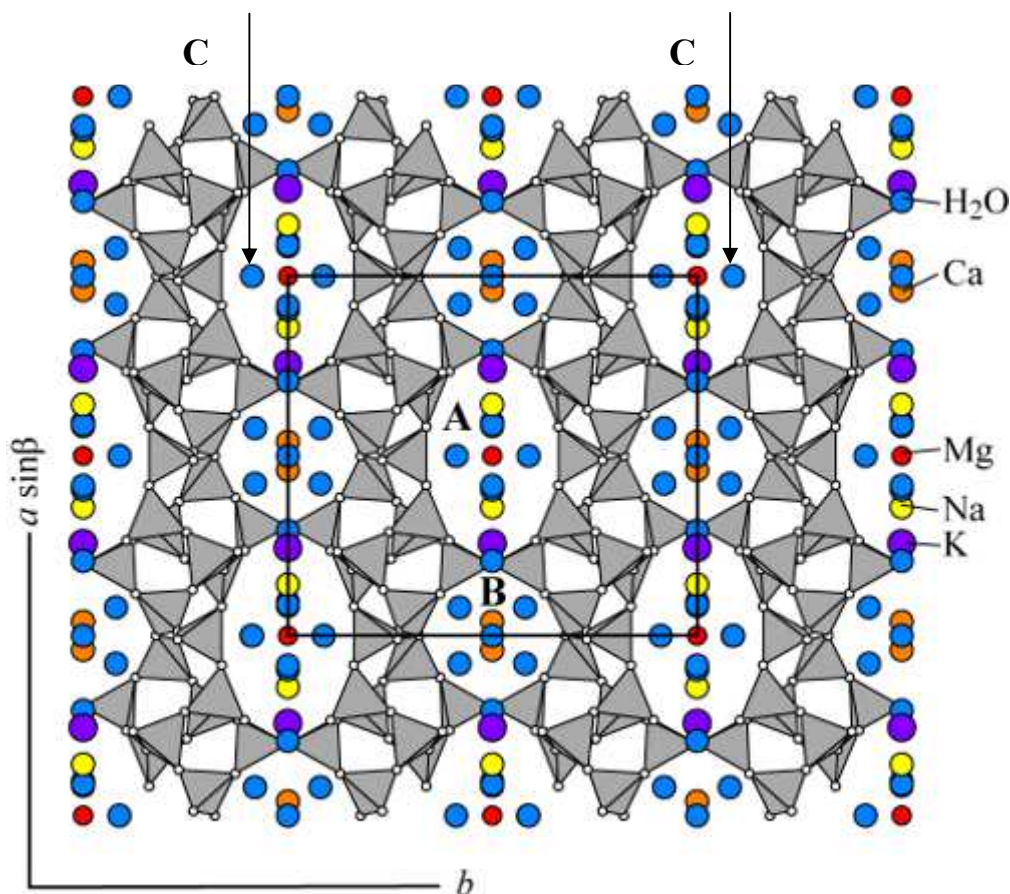


Рис. 1. Тетраэдрическая структура клиноптилолита, показывающая десятичленные (А) и 8-мичленные (В) каналы, связываемые 8-мичленными каналами (С) (проекция вдоль оси С)

Глинистые минералы являются смешанно-пористыми образованиями, в структуре которых имеются микро-, мезо- и макропоры. В силу различных условий формирования отдельные представители глинистых минералов существенно различаются по форме пор всех трех типов и по соотношению их объемов. В классификации глинистых минералов по их пористости [7] выделены три группы минералов. Группа смектитов наиболее интересна в научном и практическом отношении. В эту группу входят монтмориллонит, бейделлит, сапонит, нонtronит, гекторит и др [8-10]. Группа смектитов объединяет минералы с расширяющейся подвижной решёткой, способной увеличивать свой размер при поглощении воды и других жидкостей от 1,24 до 1,78 нм. В состав минералов входят слои, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, которые и формируют структуру минерала. Для группы смектита характерен трехслойный пакет с чередованием тетраэдр-октаэдр-тетраэдр. Благодаря изоморфизму широко развито замещение кремния на Al^{3+} в тетраэдрах и Al^{3+} на Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и др. в октаэдрах. При таком замещении слои обычно имеют отрицательный заряд, частично или полностью сбалансированный

гидратированными обменными катионами в межслоевом пространстве [11-14]. Одинаково заряженные слои слабо связаны, между ними легко проникают молекулы воды, крупные молекулы органических соединений и др., в результате слои раздвигаются практически до полной диспергации [15].

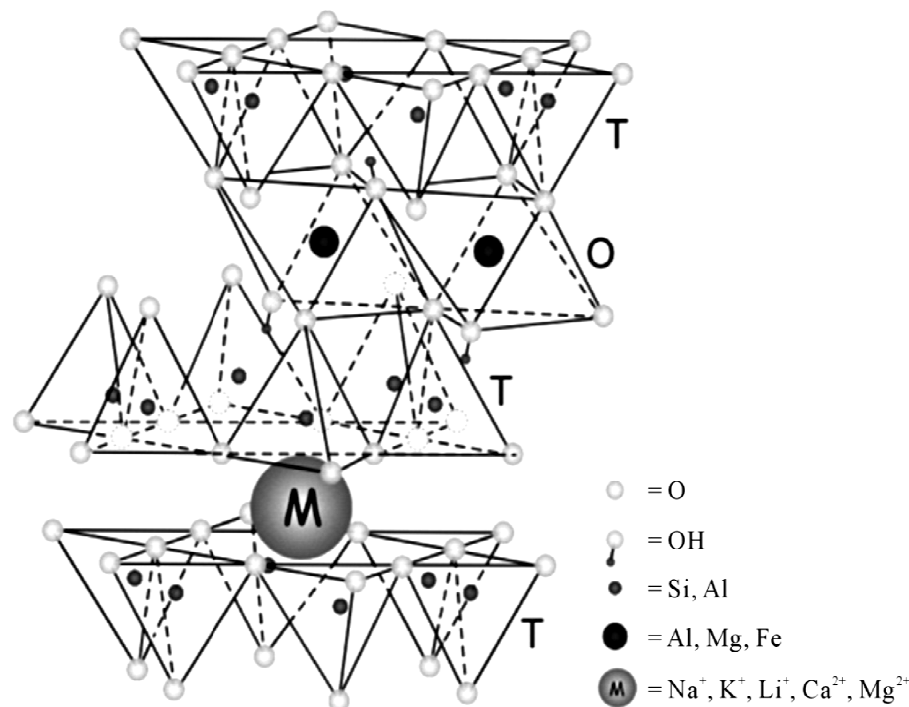


Рис. 2. Структура смектитов, состоящая из чередующихся кремнекислородных тетраэдров (Т) и алюмогидроксильных октаэдров (О)

Алюмосиликаты могут использоваться как в естественном виде, так и после физико-химической активации, включающей воздействие химических реагентов - кислот, солей, оснований, термообработку, действие различного рода излучений [16-21]. В ряде работ [22-26] отмечается, что под действием реагентной активации происходят существенные изменения химического состава, пористой структуры, площади поверхности, а также кислотности поверхности минералов, что оказывает влияние на сорбционные, каталитические, а также механические (прочность, пластичность, сжимаемость и др.) свойства алюмосиликатов.

Целью данной работы является изучение воздействия серной кислоты на минеральные сорбенты различной структуры и анализ структурных и поверхностных изменений.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны минералы: клиноптилолит (К), нонтронит (Н) и алюмосиликат с содержанием монтмориллонита и клиноптилолита (МК).

Активация минералов проводилась раствором серной кислоты по следующей методике [27,28]. Адсорбент с фракцией зерен менее 0.25 мм в количестве 20 г заливали раствором модификатора (80 мл) и нагревали при температуре 100°C в течение 6 часов. Затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 110°C до постоянной массы. Модифицированные образцы хранились в стеклянных бюксах, помещенные в эксикатор. Наиболее эффективная концентрация серной кислоты (2 М), с целью последующего использования минералов в качестве сорбентов, определена в ранее проведенных исследованиях [29,30].

Рентгенофлуоресцентный метод анализа, проведенный на спектрометре S8 TIGER, позволил определить химический состав природных минералов и их модифицированных форм.

Удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор получены с использованием автоматического анализатора поверхности и размера пор NOVA 2200E фирмы Quantachrome. Исследование сорбции азота проводится при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре.

Весьма интересной представлялась возможность качественного определения соотношения кислотных и основных центров на природных и активированных образцах сорбентов. Это исследование выполнено с помощью тестовой каталитической реакции конверсии 2-метил-3-бутин-2-ола (метилбутинол или МВОН). Образец минерала в количестве 150 мг помещают в реактор. Сорбент сначала подвергают предобработке при 400°C в течение 8 ч в потоке воздуха (4 ч) и азота (4 ч) при скорости пропускания 50 л/ч. Затем температуру реакции доводят до 250°C, через сорбент подается газовый поток, насыщенный метилбутинолом, и на выходе реактора периодически отбираются пробы, анализируемые методом газовой хроматографии.

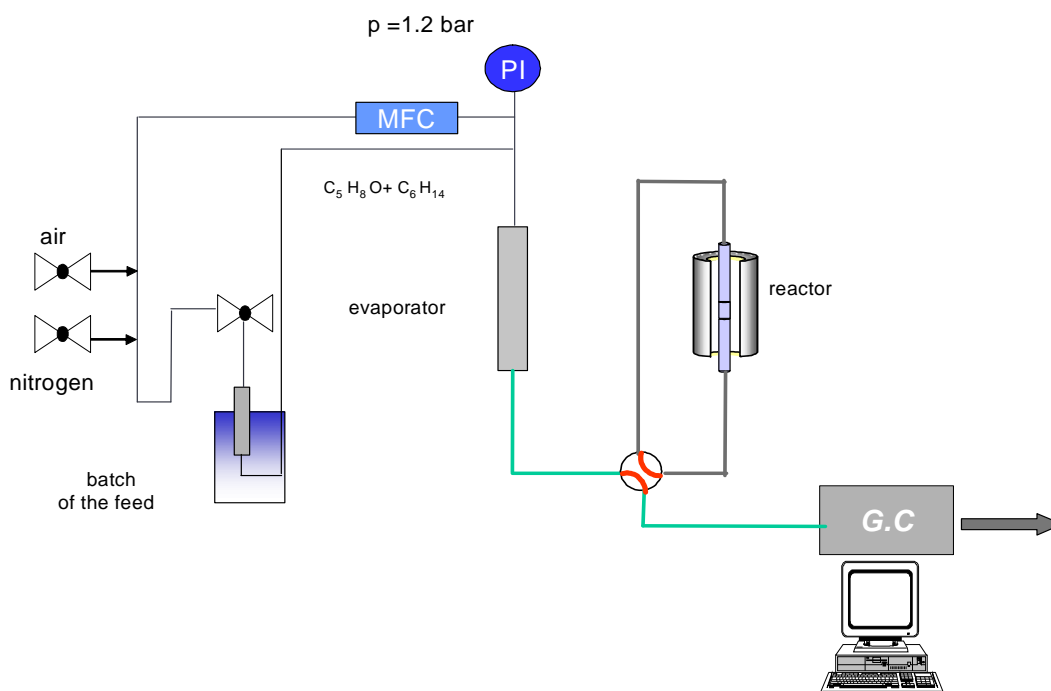


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для конверсии МВОН

Количество продуктов реакции рассчитывается путем сравнения полученной площади пика с площадью пика толуола, который был использован в качестве внутреннего стандарта. Преобразование МВОН ($X, \%$) и выход продуктов ($Y_p, \text{мол}\%$) рассчитываются в соответствии со следующими уравнениями:

$$X_{\text{МВОН}} = \frac{n_{\text{МВОН},in} - n_{\text{МВОН},out}}{n_{\text{МВОН},in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$Y_p(\%) = \frac{A_p R_p / M_p}{\sum_K A_K R_K / M_K} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где A_p и R_p - площадь пика и коэффициент отклика вещества P , соответственно, M_p - молекулярная масса вещества,

A_k , R_k , M_k - площади пиков, коэффициенты отклика и молекулярные массы компонентов системы

Обсуждение результатов. Данные рентгеноструктурного анализа минералов представлены в табл.1.

Таблица 1

Структурный состав минералов

Содержание породообразующих компонентов, %	Минерал		
	К	Н	МК
Клиноптилолит	95	-	20
Нонтронит	-	80	-
Монтмориллонит	-	-	45
Гидролюда	5	-	15
Гетит	-	-	10
Иллит	-	10	-
Каолинит	-	10	-
Кальцит	-	-	10

Можно отметить, что алюмосиликаты К и Н содержат значительное количество породообразующего компонента, свойства которых подробно описаны во введении. Образец с монтмориллонитовой и клиноптилолитовой составляющей содержит компоненты, не оказывающие влияния на области его применения, например, в качестве сорбента или катализатора.

Химический анализ природных и кислотно-активированных алюмосиликатов представлен в табл.2.

Таблица 2

Химический состав сорбентов, %

Минерал	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
К_прир.	5,5	68,15	12,25	3,95	3,90	1,30	0,90	0,75	0,20	-
К_H ₂ SO ₄	12,05	86,42	7,17	0,95	2,84	1,06	0,37	-	0,20	-
Н_прир.	4,7	67,70	14,51	1,82	1,21	8,71	1,74	-	3,79	0,11
Н_H ₂ SO ₄	5,40	72,91	13,51	0,23	1,28	6,49	1,50	-	3,63	0,05
МК_прир.	3,96	56,65	14,32	8,12	2,78	7,03	1,62	0,79	-	-
МК_H ₂ SO ₄	8,83	80,71	9,14	1,86	1,32	0,70	1,04	0,24	-	-

Основными компонентами всех алюмосиликатов являются оксиды SiO₂ и Al₂O₃. Можно отметить, что проведение кислотной активации способствует увеличению в образцах SiO₂ и уменьшению Al₂O₃. Как следствие, силикатный модуль кислотноактивированных образцов увеличивается. Возрастание количества SiO₂ происходит в связи с дислокацией октаэдрических катионов [31-33]. Октаэдрические катионы переходят в раствор, в то время как нерастворимый оксид кремния оставался и его содержание увеличилось. Образцы с клиноптилолитовой составляющей содержат большее количество CaO и K₂O по сравнению с нонтронитом, притом образец МК лидирует по содержанию данного оксида по сравнению со всеми остальными минералами. Содержание основных оксидов CaO, K₂O, Fe₂O₃, MgO, Na₂O при кислотной обработке уменьшается за счет взаимодействия с кислотой, так называемого выщелачивания. Необходимо отметить значительное содержание в природных образцах Н и МК оксида железа, содержание которого значительно (в 10 раз) снижается в образце МК после активации. Эти процессы приводят к изменениям структуры решетки: расстояния

между полостями, пористость, поглощающая способность и количество активных центров на внутренней поверхности увеличивается.

Кислотная активация влияет на поверхностные характеристики алюмосиликатов – удельную поверхность, объем и размер пор (табл. 3).

Таблица 3

Вид сорбента	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, А	Объем пор, см ³ /г
К_прир	31,42	169,52	0,13
К_Н ₂ SO ₄	122,68	212,43	0,17
Н_прир	105,28	53,33	0,14
Н_Н ₂ SO ₄	229,45	71,81	0,41
МК_прир	26,89	75,81	0,051
МК_Н ₂ SO ₄	161,69	40,13	0,162

Обработка серной кислотой приводит к возрастанию удельной поверхности и объема пор всех минералов. $S_{уд}$ возрастает в последовательности Н → К → МК. Наибольшее увеличение площади поверхности характерно для минерала МК (в 6 раз). Размер пор активированных Н и К увеличивается, а для минерала МК отмечается снижение. Минерал МК имеет минимальную пористость в природном состоянии, так как на треть состоит из непористых компонентов (гетит, кальцит, гидрослюда). Кислотная активация увеличивает объем пор ~ в 3 раза.

Результатом процесса кислотной активации является dealюминирование, обмен катионов на ионы водорода, разрыв связей -Si-O-Al- и -Al-O-Al- и образование новых активных центров.

Таблица 4

Степень конверсии МВОН и выход продуктов на природных и активированных минералах

Образец	X _{МВОН} , %	Выход продуктов, Y, мольн. %			
		Кислотные центры		Основные центры	
		МВУНЕ	Пренал	Ацетилен	Ацетон
К_прир	67.1	66.2	2.7	1.1	0.7
К_Н ₂ SO ₄	34.9	35.4	2.0	0.8	0.5
Н_прир	43.9	38.3	1.9	5.7	3.5
Н_Н ₂ SO ₄	58.8	54.7	3.4	3.1	1.9
МК_прир	42.3	41.1	2.0	2.9	1.7
МК_Н ₂ SO ₄	58.2	55.3	3.5	2.1	1.3

Степень конверсии (СК) метилбутинола на природном клиноптилолите в 1,5 раза выше, чем на Н и МК. Наибольшее количество кислотных активных центров наблюдается на клиноптилолите, содержание основных центров выше в глинистых минералах.

Обработка серной кислотой клиноптилолита приблизительно в два раза уменьшает СК на клиноптилолите, вероятно, за счёт снижения количества кислотных активных центров в результате протекающих при активации процессов dealюминирования и декатионирования [34].

Значения степени конверсии для глинистых минералов Н и МК практически идентичны как для природных, так и для активированных образцов (СК возрастает в 1,3 раза). Выход продуктов, определяющий наличие кислотных центров, которыми могут являться электрононенасыщенные атомы поверхности, протоны мостиковых групп Si-O(H⁺)-Al, поляризованные молекулы воды или Si-OH группы [35] возрастает; количество основных активных групп снижается.

Заключение. Установлено, что обработка исследуемых образцов серной кислотой повышает силикатный модуль и удельную поверхность. Конверсия метилбутинола зависит от природы породообразующего компонента. Для клиноптилолита установлено снижение степени конверсии метилбутинола после кислотной обработки в два раза, а также уменьшение продуктов как кислотного, так и основного характера. Кислотообработанные глинистые минералы характеризуются возрастанием степени конверсии (в 1,3 раза) и количества кислотных центров. Выход продуктов, указывающих на содержание основных центров у природных глинистых минералов выше, чем у цеолита в 3-5 раз, в результате кислотной обработки количество основных центров уменьшается.

Список литературы

1. Джонатан В. Сид., Джерри Л. Этвуд. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т. – М.: ИКЦ “Академкнига”. Т.1. – 2007. – 480 с.
2. Савко А. Д., Бартенев В.К., Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А. Природные сорбенты ЦЧЭР. Сообщение 2. Цеолитсодержащие породы // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. Т.7. Вып.3. – С.508-519.
3. Merkle A.V. Slaughter M. Determination and refinement of the structure of Heulandite. - Amer. Mineral., 53 (1968) 1120-1138.
4. Koyama K., Takeushi Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability. - Z.Kristallogr., S., 145 (1977) 216-239.
5. Armbuster T. A dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite. Am.Mineral, 78 (1993) 260.
6. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. ВИЭМС, Москва, 1974, 40с.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах – Киев.: Наукова думка, 1975.– 350 с.
8. Stephen G., Martin R.T. (1995) Definition of Clay and Clay Minerals: Joint Report of the Aipea Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clay and Clay Minerals*, 43, 255-256.
9. Grim R.E., Güven N. (1978) Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology. Vol. 24, Elsevier, Amsterdam.
10. Murray H.H. (1991) Some Application of Clay Minerals. *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
11. Pauling L. (1967) The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, New York.
12. Murray H.H. (2000) Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite and palygorskite: A General Overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
13. Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi, M. (2005) Characterization of Bentonitic Clays and Their use as Adsorbent. *Desalination*, 185, 391-397.
14. Murray H.H. (1999) Applied Clay Mineralogy Today and Tomorrow. *Clay Miner*, 34, 39-49.
15. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, пер. с англ., М., 1965.
16. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: Автореферат дисс...канд. хим. наук.- Фрунзе. 1973. – 24 с.
17. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические, каталитические свойства глин Белоруссии – Минск :Наука и техника, 1970. – 201 с.
18. Barrer R.M., Gram P.J. Molec. Siev. Zeolites II // Adv.in Chem. Ser., 1971, v. 102, p. 105 -126.
19. Клиноптилолит: Труды симпозиума по вопросам исследования и применения Клиноптилолиты, Тбилиси, Мецниереба, 1977, с. 24 – 25.
20. Геворкян Р.Г., Саргсян А.О., Карамян Г.Г., Алексанян Г.М. и др. Методика

очистки жидких радиоактивных отходов модифицированными цеолитами Армении // «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(22), 2004.

21. Бельчинская Л. И., Ходосова Н.А., Битюцкая Л.А. Адсорбция формальдегида на минеральных нанопористых сорбентах, обработанных импульсным магнитным полем // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45. №2. – С.218-221.

22. Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Фролов В.Ю. Влияние кислотной модификации на сорбционную способность алюмосиликатов // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения 2015. выпуск № 10. С.65–71.

23. Khodosova N.A., Belchinskaya L.I., Petuchova G.A., Voisheva O.V. Adsorption of Formaldehyde from Gaseous Phase by Thermally Activated Nanoporous Celite // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. Vol. 45, № 6, pp. 722 – 727.

24. Junichi Minato, Yun-Jong Kim, Hirohisa Yamada, Yujiro Watanabe et al. Alkali-Hydrothermal Modification of Air-Classified Korean Natural Zeolite and Their Ammonium Adsorption Behaviors – Separation science and technology. – 2004. Vol. 39, No. 16, pp. 3739–3751.

25. Dicle Bal Akkoca, Melek Yilgin, Melek Ural, Hasan Akzin et al. Hydrothermal and Thermal Treatment of Natural Clinoptilolite Zeolite from Bigadiz, Turkey: An Experimental Study1 - Geochemistry International, 2013, Vol. 51, No. 6, pp. 495–504.

26. Samira Bendou, Moussa Amrani Effect of Hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay - Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014, 2, 404-413

27. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 350с.

28. Бондаренко А. В. Адсорбционные свойства активированного монтмориллонита: дисс. канд. хим. наук : 02.00.04. – Липецк, 2002. – 174 с.

29. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Петухова Г.А. и др. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах. 1.Кислотная и основная модификация // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т.51. № 5. С. 1-8.

30. Лы Тхи Иен Сорбция ионов аммония природным и химически активированным алюмосиликатным сорбентом М45К20 : Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / ВГУ. - Воронеж, 2012. – 150 с.

31. Venaruzzo J.L., Volzone C., Rueda M.L., Ortiga, J. (2002) Modified Bentonitic Clay Minerals as Adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ Gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 73-80.

32. Carrado K.A., Komadel P. (2009) Bentonites-Versatile Clays: Acid Activation of Bentonites and Polymer-Clay Nanocomposites. *Elements*, 5, 111-116.

33. Amari A., Chlendi M., Gannouni A., Bellagi A. (2010) Optimised Activation of Bentonite for Toluene Adsorption. *Applied Clay Science*, 47, 457-461.

34. Смирнская В.Н. Цеолитсодержащие вяжущие повышенной водостойкости и изделия на их основе: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.17.11. Томск, 1998. 24 с.

35. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 266 с.

Ходосова Наталия Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: nhodosova@mail.ru Тел. 89155846434

Бельчинская Лариса Ивановна – д.т.н., проф., заведующая кафедрой химии Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова. E-mail: chem@vglta.vrn.ru Тел. 8(473)2-53-76-59

Стрельникова Ольга Юрьевна – к.х.н., преподаватель кафедры физики и химии Военно-учебного научного центра военно-воздушных сил "Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина" (г. Воронеж). E-mail: oustrelnikova@mail.ru Тел. 89081460527

Рёсснер Франк – д.х.н., проф., заведующей кафедрой технической химии Ольденбургского университета им. Карла Осецкого.

УДК 53.043

Д.Л. Голощапов, В.С. Левицкий, А.С. Леньшин,
Е.В. Мараева, П.В. Середин, Е.А. Тутов

СТРУКТУРНЫЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Рассмотрены взаимосвязи между морфологией и сорбционными характеристиками нанокристаллического карбонат-замещенного гидроксиапатита – материала, перспективного в качестве наполнителя цементов специального назначения и использования в составе газо- и парочувствительных устройств. Обнаруженная сорбционная способность материалов связана с методом получения и определяется высокой удельной поверхностью.

Ключевые слова: гидроксиапатит, биогенные материалы, сорбционные характеристики

D.L. Goloshchapov, V.S. Levitskii, A.S. Len'shin,
E.V. Maraeva, P.V. Seredin, E.A. Tutov

STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND SORPTION CHARACTERISTICS OF CARBONATE-SUBSTITUTED HYDROXYLAPATITE

The relationships between the morphology and the sorption characteristics of the nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite - material promising as cements filler for special purposes was observed. Discovered sorption capacity of the materials associated with the method of preparation and high specific surface.

Keywords: hydroxyapatite, biogenic materials, sorption characteristics

Введение. При решении прикладных задач в сферах здравоохранения и строительства особое внимание привлекают области, где наноматериал является модификатором характеристик объемных веществ, например цементов и керамик различного направления использования. К подобным материалам относится гидроксиапатит (ГАП), применяющийся в ортопедии и стоматологии [1], при создании сенсорных устройств [2], и в строительной индустрии для модификации цементов специального назначения [3]. Гидроксиапатит не только обладает уникальной структурой, но и может быть синтезирован с широким диапазоном требуемых характеристик в различных формах благодаря самым разнообразным методикам и технологиям [4]. В нанокристаллической форме ГАП является незаменимым при восстановлении твердых тканей скелета человека [5,6]. Кроме того, в наноформе гидроксиапатит показывает значительную радиационную стойкость и, являясь соединением кальция, может выступать перспективным модификатором строительных цементов и керамик [7,8]. Физико-химические свойства ГАП и его морфологическая организация могут широко варьироваться различными примесями и типом используемых источников для его получения. Одним из возможных способов синтеза гидроксиапатита является использование биогенных материалов как источника кальция [9]. Так, в работах [10–15] была показана возможность получения нанокристаллического ГАП с использованием яичной скорлупы птиц. Морфология данных материалов представлена главным образом нанокристаллами со средними размерами от 40 до 100 нм [14,15], что в существенной степени влияет на величину удельной поверхности материалов. Однако, физико-химические характеристики подобных образцов ГАП требуют их всестороннего исследования, т.к. исходные биогенные материалы, обладающие собственной морфологией, структурой, разнообразным элементным и фазовым составом, оказывают существенное влияние на свойства синтезируемых материалов [16,17]. Например, известно, что использование яичной скорлупы при синтезе, ведет к получению ГАП с примесями различных ионов.

Среди прочих возможно включение ионов Na, Mg, Fe, Zn, SO₄, NO₃, CO₃, F, Cl в кристаллическую решетку ГАП. В частности в [12,15] указывается возможное включение карбонат-аниона в структуру гидроксиапатита, при синтезе образцов на атмосфере. Данный тип замещения является важным как в отношении биоактивных и сорбционных свойств материалов, так и в отношении адгезивных и механических характеристик. В зависимости от задачи исследователи намеренно варьируют концентрацию примесей для достижения определенных свойств и морфологии у образцов ГАП.

Литературный обзор показывает, что существует огромное количество работ, посвященных исследованиям морфологии, размерного фактора, структурной организации и влияния на свойства ГАП типа внедренных примесей. Однако, при всем этом, малоисследованной областью являются сорбционные свойства синтезированных ГАП, хотя для практических целей - наполнителей различного рода цементов и адгезивов, а также газо- и парочувствительных устройств - данная характеристика имеет большое значение, так как определяет гидрофильность цемента, его усадку и адгезию и чувствительность газо- и паровых сенсоров.

Поэтому целью данной работы являлось установление зависимости сорбционных, морфологических и структурных характеристик КГАП от параметров синтеза и последующей обработки.

Материалы и методы получения и исследования образцов гидроксиапатита. В данном исследовании нанокристаллический КГАП был получен с использованием яичной скорлупы птиц по методике [18]. Изменение концентрации карбонат-включенных групп контролировалось по изменению значения pH раствора от 9 до 7 с шагом в 0.5 (pH-метр/ионметр ИПЛ 111-1).

Определение фазового анализа, а также размеров областей когерентного рассеяния было выполнено на дифрактометре ДРОН 4-07. В качестве анода использовалась рентгеновская трубка с характеристическим излучением кобальта (K_{α} $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) при напряжениях $U=26 \text{ кВ}$ и токе $I=15 \text{ мА}$. Сканирование велось в непрерывном режиме. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы данных JCPDS –ICDD на 2016 г.

Для регистрации ИК-спектров использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования осуществлялись при помощи ИК-Фурье-спектрометра VERTEX 70 BRUKER в ЦКПНО ФГБОУ ВО ВГУ. Регистрация спектров пропускания производилась с разрешением 1 см^{-1} и временем регистрации фона/спектра 32 сек. в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Измерения спектров комбинационного рассеяния производилось на спектрометре LabRam HR800 в области $400-1200 \text{ см}^{-1}$.

Просвечивающая электронная микроскопия использовалась для непосредственной оценки размеров нанокристаллов материалов, а также исследовалась микродифракция от локальных участков нанокристаллов. Исследование проводилось на электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss. Для подготовки исследования методом ПЭМ полученные образцы подвергали ультразвуковому воздействию ($\sim \text{ГГц}$).

В виду того, что гидроксиапатит кальция является широкозонным диэлектриком ($E_g = \sim 7.7 \text{ эВ}$), при анализе свойств материалов на основе гидроксиапатита зачастую проводят исследование его диэлектрических характеристик. Особый интерес представляют методики по измерению диэлектрических потерь в ГАП, которые уже позволили определить, что в отожженных материалах вид зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ определяется наличием структурных дефектов, возникающих в ходе получения гидроксиапатита [19]. Однако при использовании материалов на основе ГАП в реальных условиях часто имеют дело с влажными средами. Поэтому для изучения зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля образцы, полученные в данной работе, исследовались в условиях контролируемой сорбции паров воды. Для проведения экспериментов образцы спрессовывали при давлении 250 бар с оловянной фольгой для формирования плоского

конденсатора. Образованный конденсатор помещали в сосуд с контролируемым давлением насыщенных паров воды.

Результаты фазового анализа и оптических, морфологических и сорбционных исследований полученных образцов фосфатов кальция. Для исследования влияния величины pH раствора на фазовый состав образцов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) материалов, полученных при значениях pH раствора от 9 до 7 с шагом в 0.5 и отожженных при 400 °С. Результаты РФА всех образцов показали образование единственной фазы – гидроксиапатита кальция. В качестве примера на Рис. 1, представлена типичная дифрактограмма порошка ГАП, полученного из раствора с pH=8,5 (кривая 1).

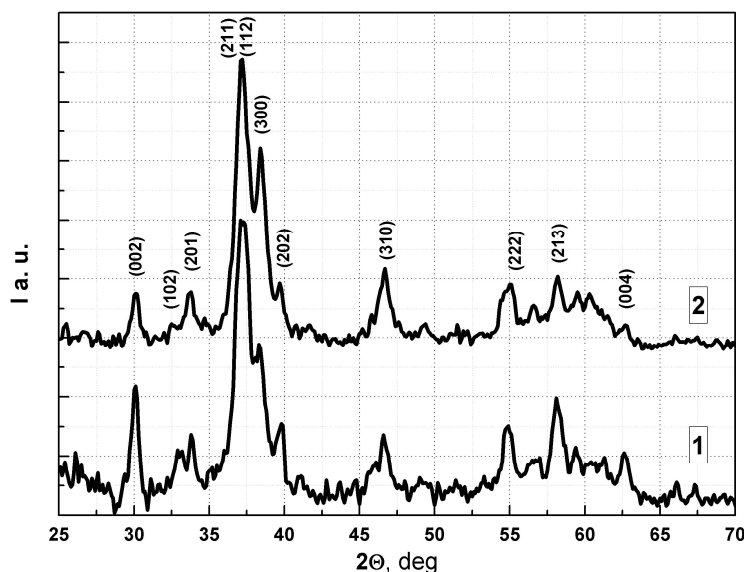


Рис. 1. Дифрактограммы образца ГАП полученного из раствора с pH=8.5 и отожженного при 400 °С: кривая 1 – порошок, кривая 2 - спрессованная таблетка

Поскольку в дальнейшем для исследования методом импеданс-спектроскопии образцы подвергали прессованию, то уточнение структурных свойств этих образцов, а также контроль фазового состава спрессованных материалов, был выполнен на основе данных рентгеновской дифрактометрии. Результаты дифракционного анализа (Рис. 1, кривая 2) показывают, что после прессования отмечается перераспределение интенсивностей основных дифракционных рефлексов на рентгенограммах. Эксперимент показывает уменьшение относительной интенсивности дифракционных рефлексов (002) и (004) и возрастание интенсивности рефлекса (300). Данный факт связан с образованием текстуры в образцах ГАП после использования прессования при давлении 250 бар. На основе данных рентгеноструктурного анализа для всех образцов ГАП были определены параметры их элементарной ячейки. Полученные результаты сведены в Таблицу.

Таблица

Параметры ячейки полученных образцов гидроксиапатита в сравнении с образцами базы данных JCPDS-ICDD

Образец	Параметр a, b, Å	Параметр c, Å
№ 09-432	9,418	6,884
№ 01-074-0565	9,424	6,879
ГАП pH=9	9,406	6,871
ГАП pH=7	9,404	6,864

Из сопоставления параметров элементарной ячейки, видно, что для материалов наблюдаются меньшие значения параметров, чем для образцов базы JCPDS-ICDD. Известно,

что условия синтеза ГАП влияют на процессы роста кристаллов, что в свою очередь может приводить в каждом отдельном случае к изменению параметров кристаллической структуры [20]. Поэтому меньшие значения параметров элементарной ячейки **a**, **b** и **c** образцов гидроксиапатита, полученных в нашей работе, мы связываем с особенностью методики синтеза материалов, а также с наличием примесей в составе использованной яичной скорлупы птиц.

На Рис. 2 приведены ИК-спектры образцов ГАП, полученных при значениях pH 9 и 7 и отожженных при одной и той же температуре: 400 °С.

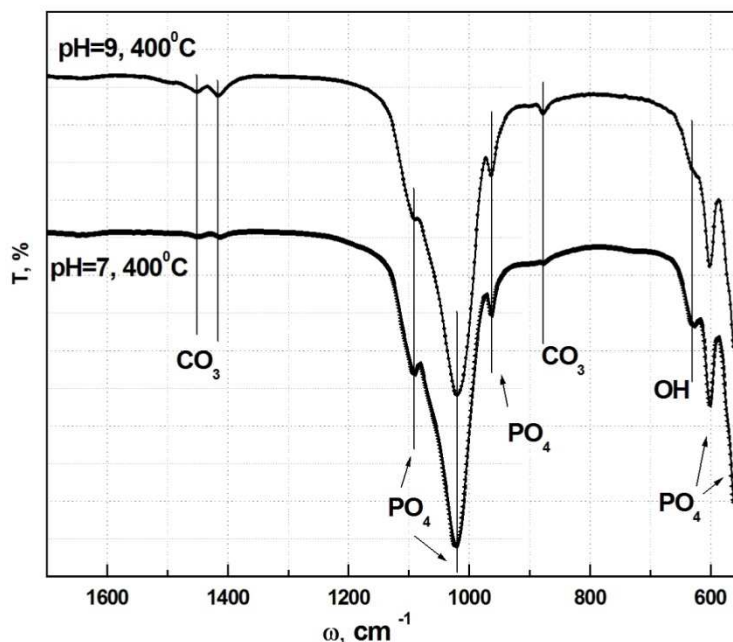


Рис. 2. ИК-спектры КГАП, полученных при pH=9 и 7 и отожженных при 400 °С

Как видно из рисунка 2, ИК-спектры обоих образцов имеют аналогичную форму, частотный сдвиг основных колебаний не наблюдается, а также не происходит перераспределения интенсивности мод. Данный результат соответствует результатам рентгенофазового анализа о наличии одной фазы гидроксиапатита во всех образцах, отожженных при 400 °С. Следует отметить, что для всех полученных образцов характерной особенностью является наличие мод колебаний группы CO_3 при 1415 см^{-1} и 1450 см^{-1} . Интенсивность данных мод от образца к образцу уменьшается и соотносится с уменьшением величины pH раствора от 9 до 7 (Рис. 2), из которого соответствующие образцы были получены. Хорошо известно, что появление этих колебательных мод в спектрах ГАП связано с замещением групп PO_4 группами CO_3 в структуре ГАП при образовании карбонат-замещенного гидроксиапатита (КГАП) В-типа. В пользу образования КГАП В-типа с использованием для синтеза вышеописанной методики (см. раздел методы) свидетельствует тот факт, что с понижением величины pH уменьшается интенсивность мод колебаний от включенного в структуру ГАП карбонат-аниона.

В ряде работ [21, 22] по исследованию КГАП было показано, что в случае наличия искажения в решетке и включения аниона CO_3 в структуру ГАП в спектрах комбинационного рассеяния наблюдался рамановский сдвиг полос PO_4 . Для образцов, полученных в данной работе при различных значениях pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, у которых по данным ИК-спектроскопии наличие CO_3 может варьироваться от больших концентраций к меньшим, установление наличия и влияния структурных дефектов в КГАП было проведено с привлечением метода Рамановской спектроскопии (Рис. 3).

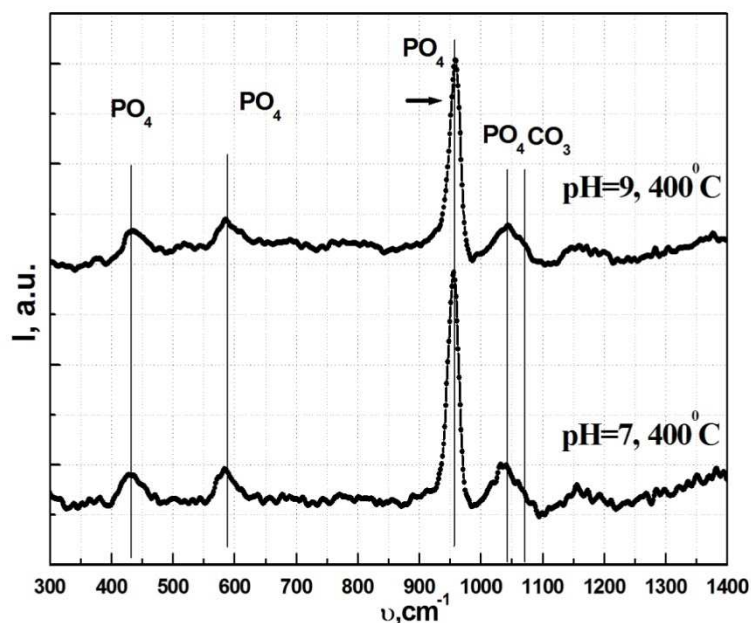


Рис. 3. Рамановские спектры образцов с pH 9 и 7, и отожженных при 400 °С

Как видно из Рисунка 3, в спектрах образцов с различными значениями pH раствора кроме основных мод фосфорно-кислородной группы, локализованных около 961, 587 и 431 см^{-1} соответственно, наблюдается дополнительная мода в области $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$. Ее появление можно соотнести с карбонат-анионом CO_3^{2-} замещающим комплекс PO_4^{3-} . Однако следует отметить, что в данной области на 1077, 1045, 1035 см^{-1} , располагаются низкоинтенсивные моды группы PO_4 . Отметим, что соотношение интенсивностей дополнительной моды и основной фосфатной моды, локализованной около 961 см^{-1} , во всех спектрах остается приблизительно одинаковым. Детальное рассмотрение формы колебания PO_4 (Рис. 3) показало, что в результате включения в структуру ГАП аниона CO_3 появляются асимметрия и сдвиг данного максимума на 5 см^{-1} для образцов со значениями pH раствора 7 и 9. Этот факт хорошо коррелирует с данными ИК-спектроскопии о природе карбонат-замещенных образцов КГАП В-типа.

Внутрирешеточные замещения в полученных образцах и образование КГАП должны обязательно отразиться на наноструктуре материала. Для того, чтобы уточнить кристаллическую структуру, а также установить фазовый состав отдельного нанокристалла в полученных образцах, мы использовали метод ПЭМ с высоким разрешением. Были изучены образцы КГАП, полученные с различными значениями pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7 и отожженные при 400 °С, которые также подвергались ультразвуковому диспергированию в водной среде. Для всех исследованных образцов эксперимент показал, что образовавшиеся нанокристаллы КГАП имеют стержневидную форму с диаметром $\sim 20 \text{ нм}$ и длиной $\sim 50 \text{ нм}$. На рисунках 4 и 5 мы привели изображения кристаллитов КГАП и данные микродифракции для материалов, полученных из растворов с pH 7 и 9 и отожженных при 400 °С.

Детальное исследование образцов КГАП методом ПЭМ с нанометровым разрешением показало образование в нанокристаллах этих материалов пористой структуры (Рис. 4, 5). По имеющимся литературным данным, обнаруженная пористая структура КГАП характерна для образцов ГАП, получаемых методами химического осаждения [23]. Нанопоры в КГАП являются 3D дефектом. Из представленных микрофотографий на рисунках 4, 5 видно, что при уменьшении значения pH раствора размеры нанопор увеличиваются. Результаты микродифракции от локальных участков образцов КГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7 подтвердили данные рентгеновской дифракции об однофазности и однородности биогенных образцов КГАП. Как видно из Рис. 4 и 5, на микродифрактограммах присутствуют отражения, принадлежащие только структуре гидроксиапатита кальция.

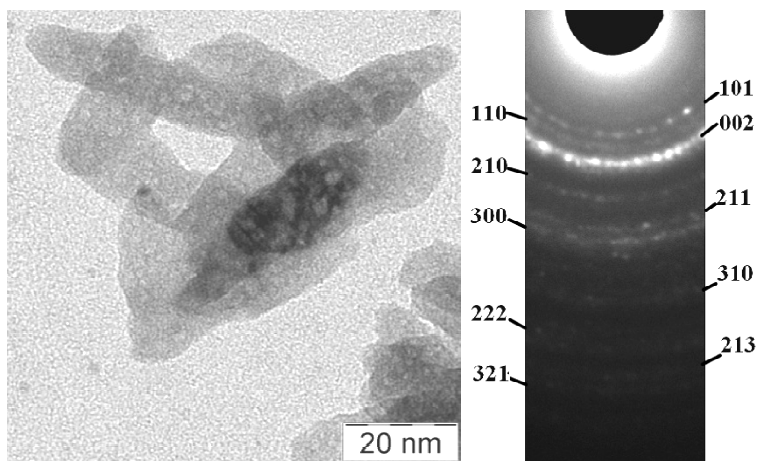


Рис. 4: ПЭМ образца с рН=9, отжиг при 400 °С

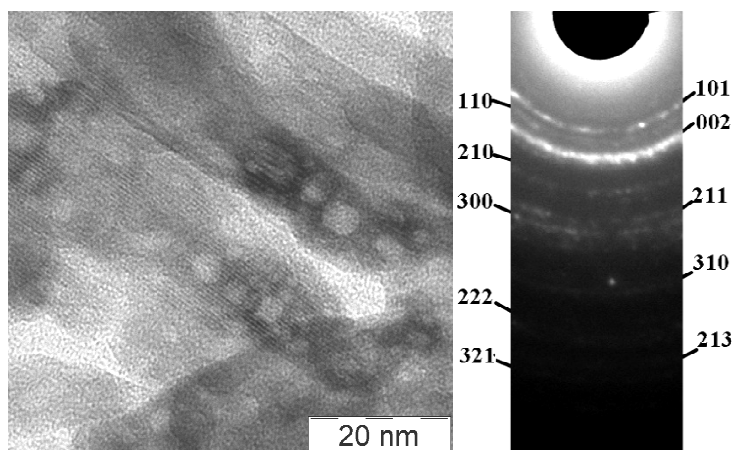


Рис. 5. ПЭМ образца с рН=7, отжиг при 400 °С.

Хорошо известно, что развитая поверхность пористых КГАП-материалов является важной характеристикой такого рода образцов и активно изучается в настоящее время. В нашей работе удельные площади поверхности порошков КГАП, составляющих порошок, определялись методом тепловой десорбции азота. Выводы были сделаны по результатам измерений объёма газа (азота), сорбируемого на исследуемых образцах при четырёх различных значениях парциального давления (Рис. 6).

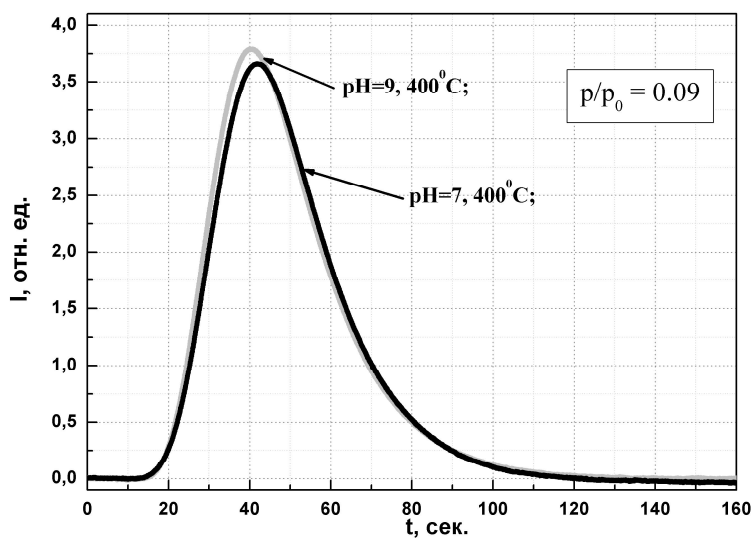


Рис. 6. Кривые ТДА образцов КГАП, полученных при значениях рН=9 и 7 и отожженных при 400 °С.

Все величины рассчитывались с использованием программного обеспечения UniSorbi для прибора СОРБИ-MS по теории Брунауера-Эммета-Теллера (БЭТ). Оценки удельных площадей произведены в приближении одинакового размера частицы. На рисунке 6 представлены кривые тепловой десорбции азота (ТДА), полученные от материалов, синтезированных при значениях рН 9 и 7, и отожженных при 400 °С. Расчет удельной поверхности для всех порошков КГАП по данным тепловой десорбции показал (Рис. 6), что образцы, полученные при различных значениях рН=9, 8.5, 8, 7.5, 7 имеют одинаковую площадь удельной поверхности $\sim 55.4 \pm 0.9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Развитая поверхность образцов КГАП однозначно должна отразиться на электрофизических свойствах материалов. Наиболее удобным методом исследования в данной связи выступает импеданс-спектроскопия. Исследования диэлектрических характеристик образцов КГАП мы проводили в условиях контролируемой сорбции паров воды (Рис. 7).

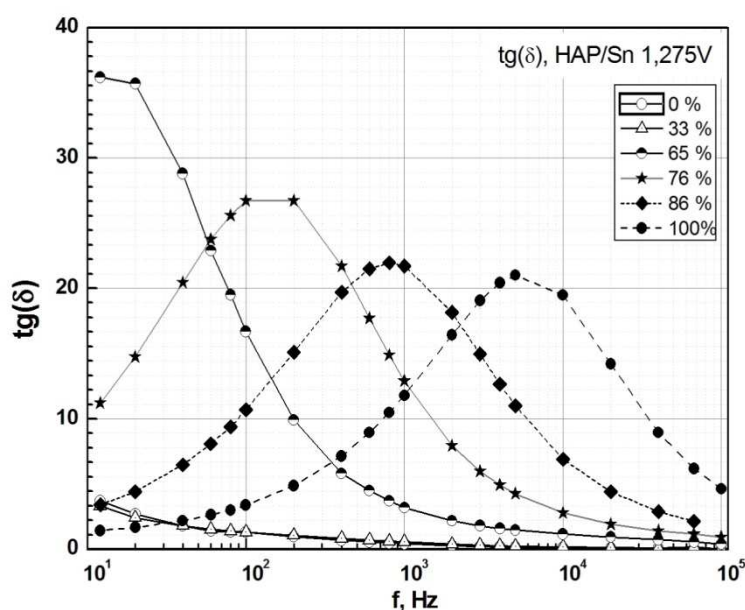


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}(\delta)$ от частоты f в образцах КГАП при различных значениях влажности p/p_s , %

Полученные данные по измерению тангенса угла диэлектрических потерь КГАП показали (рис. 7), что в интервале частот 10 Гц – 100 кГц и диапазоне относительной влажности (p/p_s): $0\% \leq p/p_s \leq 100\%$ проводимость образцов карбонат-замещенного гидроксиапатита определяется сорбированной водой. Особенностью тангенса угла диэлектрических потерь КГАП, вызванных поляризацией Максвелла-Вагнера (рис. 7), является появление в экспериментальных спектрах широкой полосы с явно выраженным максимумом. Положение данного максимума смещается в сторону высоких частот при возрастании относительной влажности p/p_s в диапазоне $65\% \leq p/p_s \leq 100\%$. Подобный эффект отмечается и для схожих по конструкции систем с ГАП [24,25]. Положение максимума $\text{tg}(\delta)$ в интервале относительной влажности $0\% \leq p/p_s \leq 33\%$, может лежать в области низких частот и в данном исследовании зафиксированы лишь частично с взаимным наложением кривых (рис. 7) с увеличением значений для области низких частот.

В известных аналогичных работах [26–29] характер изменения тангенса угла диэлектрических потерь в беспримесном ГАП, связывают с переориентацией групп ОН. Объяснение полученным в нашей работе данным можно дать исходя из следующих предположений. Полагаем, что заряды в образцах КГАП, под действием внешнего электрического переменного поля, будут образовываться на границах раздела проводящих и изоляционных слоев. В нашем случае границу между нанокристаллами гидроксиапатита и сорбированной водой можно рассматривать как совокупность диполей, направление моментов которых меняется вместе с изменением приложенного поля. Из эксперимента

следует, что диэлектрические потери в образцах возрастают, когда период колебаний напряженности электрического поля становится сопоставим со временем релаксации поверхностной поляризации. Полученные результаты позволяют говорить о потенциально возможном применении материалов на основе нанокристаллического ГАП в составе газо- и парочувствительных устройств.

Заключение.

В данной работе показано, что с использованием биогенных источников кальция возможно получение наноматериалов с высокими сорбционными характеристиками. Обнаруженная сорбционная способность порошков КГАП связана с методом получения и определяется развитой морфологией материала. Изменение величины рН в процессе синтеза ведет к изменению поверхности нанокристаллов и влияет на величину нанопор на поверхности нанокристаллов, регистрируемых методом ПЭМ. Обнаруженные структурные дефекты также могут быть связаны с примесями, существующими в исходном реагенте – яичной скорлупе, присутствие которых в структуре конечного материала приводит к изменениям параметров элементарной ячейки КГАП. Наличие карбонат-ионов в структуре КГАП В-типа подтверждается методами ИК-спектроскопии и Рамановской спектроскопии и также вносит вклад в обнаруженную морфологию.

Расчет удельной поверхности порошков КГАП методом БЭТ по данным тепловой десорбции азота показал, что полученные образцы КГАП при различных значениях рН от 9 до 7 с шагом 0.5, имеют площадь удельной поверхности 55.4 ± 0.9 м²/г, что превышает известные аналоги в ~ 4 раза. Исследования методом импеданс-спектроскопии позволяют предположить, что подвергнутые прессованию для изготовления сенсора порошки ГАП не изменяют своего фазового состава и благодаря своим характеристикам могут быть использованы в составе газо- и парочувствительных устройств и в качестве наполнителя цементов специального назначения (для целей медицины и строительства).

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-15-00003).

Список литературы

1. Pepla E., Besharat L.K., Palaia G., Tenore G., Migliau G. Nano-hydroxyapatite and its applications in preventive, restorative and regenerative dentistry: a review of literature // *Annali di Stomatologia*. – 2014. – Т. 5. – № 3. – С. 108-114.
2. Huixia L., Yong L., Yanni T., Lanlan L., Qing Z., Kun L., Hanchun T.. Room temperature gas sensing properties of tubular hydroxyapatite // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39. – № 5. – P. 3865-3874.
3. Bastidas D.M., La-Iglesia V.M., Criado M., Fajardo S., La-Iglesia A., Bastidas J.M. A prediction study of hydroxyapatite entrapment ability in concrete : Special Issue on Fracture, Acoustic Emission and NDE in Concrete (KIFA-5) // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – № 12. – P. 2646-2649.
4. Dorozhkin S. Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology, and Medicine. – Pan Stanford Publishing, 2012. – 850 p.
5. Середин П.В., Голощапов Д.Л., Леньшин А.С., Аль-Зубайди А.А. Исследования процессов деминерализации твердых тканей зуба в результате развития кариеса эмали // *БИОТЕХНОСФЕРА*. – 2014. – Т. 34. – № 4. – С. 26-31.
6. Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L.. Fabrication, Properties and Applications of Dense Hydroxyapatite: A Review // *Journal of Functional Biomaterials*. – 2015. – Vol. 6. – № 4. – P. 1099-1140.

7. Galamboš M., Suchánek P., Roskopfová O. Sorption of anthropogenic radionuclides on natural and synthetic inorganic sorbents // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2012. – Vol. 293. – № 2. – P. 613-633.
8. Хрестенко Р.В., Рудин В.Н., Калмыков С.Н., Мелихов И.В. Взаимодействие наногидроксиапатита кальция с уранил-ионом // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2008. – № 5. – С. 52-57.
9. King`ori A.M. A Review of the Uses of Poultry Eggshells and Shell Membranes // *International Journal of Poultry Science*. – 2011. – Vol. 10. – № 11. – P. 908-912.
10. Siva Rama Krishna D., Siddharthan A., Seshadri S.K., Sampath Kumar T.S. A novel route for synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from eggshell waste // *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. – 2007. – Vol. 18. – № 9. – P. 1735-1743.
11. Prabakaran K., Balamurugan A., Rajeswari S. Development of calcium phosphate based apatite from hen's eggshell // *Bulletin of Materials Science*. – 2005. – Vol. 28. – № 2. – P. 115-119.
12. Sasikumar S., Vijayaraghavan R. Low temperature synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shells by combustion method. // *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. – 2006. – Vol. 19. – № 2. – P. 70-73.
13. Sopyan A.P.D.I., Raihana M.F., Hamdi M., Ramesh S. Novel Chemical Conversion of Eggshell to Hydroxyapatite Powder // 4th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2008 : IFMBE Proceedings / eds. D.N.A.A. Osman, D.F. Ibrahim, D.W.A.B.W. Abas, H.S.A. Rahman, D.H.-N. Ting– Springer Berlin Heidelberg, 2008. – 21. – P. 333-336.
14. Rivera-Muñoz E., Curiel R., Rodríguez R. Selectivity in the hydroxyapatite synthesis from eggshell using different thermal treatments // *Materials Research Innovations*. – 2003. – Vol. 7. – № 2. – P. 85-90.
15. Khandelwal H., Prakash S. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2004. – Vol. 4. – № 2. – P. 119-126.
16. Matsumoto T., Tamine K., Kagawa R., Hamada Y., Okazaki M., Takahashi J. Different Behavior of Implanted Hydroxyapatite Depending on Morphology, Size and Crystallinity // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2006. – Vol. 114. – № 1333. – P. 760-762.
17. Manoj M., Subbiah R., Mangalaraj D., Ponpandian N., Viswanathan C., Park K. Influence of Growth Parameters on the Formation of Hydroxyapatite (HAp) Nanostructures and Their Cell Viability Studies // *Nanobiomedicine*. – 2015. – P. 1.
18. Goloshchapov D.L., Kashkarov V.M., Rumyantseva N.A., Seredin P.V., Lenshin A.S., Agapov B.L., Domashevskaya E.P. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 4. – P. 4539-4549.
19. Itoh S., Nakamura S., Kobayashi T., Shinomiya K., Yamashita K., Effect of electrical polarization of hydroxyapatite ceramics on new bone formation // *Calcified Tissue International*. – 2006. – Vol. 78. – № 3. – P. 133-142.
20. Dorozhkin S.V. Nanodimensional and Nanocrystalline Apatites and Other Calcium Orthophosphates in Biomedical Engineering, Biology and Medicine // *Materials*. – 2009. – Vol. 2. – № 4. – P. 1975-2045.
21. Penel G., Delfosse C., Rey C., Hardouin P., Jeanfils J., Delecourt C., Lemaître J., Leroy G.. Raman microspectrometry studies of calcified tissues and related biomaterials // *Dental and Medical Problems*. – 2003. – Vol. 40. – P. 37-43.
22. Киселева Д.В. Применение рамановской микроспектроскопии для исследования структурных особенностей биогенного апатита / Д.В. Киселева // *Ежегодник-2009, Тр. ИГТ УрО РАН*. – 2009. – № 157. – С. 332-335.
23. Баринов С.М., Иевлев В.М., Комлев В.С., Кущев С.Б., Пономарев Ю.А., Синельников А.А., Солдатенко С.А. Морфологические изменения при термическом отжиге нанопорошков гидроксиапатита // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12. – № 1. – С. 22-27.

24. Тутов Е.А. Гетерофазные процессы в пленочных сенсорных структурах на кремнии : диссертация доктора химических наук: 02.00.21 / Е.А. Тутов. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2009. – 294 с.

25. Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Tutov E. A., Ponomarev U. A., Maraeva E. V. Sorption properties of composite materials based on calcium hydroxyapatite // Smart Nanocomposites. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 101-104.

26. Захаров Н.А., Орловский В.П. Диэлектрические характеристики биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // Письма в «Журнал технической физики». – 2001. – Т. 27. – № 15. – С. 22-26.

27. Teterskij A.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Dielectric and nonlinear optical properties of the $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (R rare earths) phosphates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 50. – № 7. – P. 986-989.

28. Gittings J.P., Bowen C.R., Dent A.C.E., Turner I.G., Baxter F.R., Chaudhuri J.B. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics // Acta Biomaterialia. – 2009. – Vol. 5. – № 2. – P. 743-754.

29. Mahabole M.P., Aiyer R.C., Ramakrishna C.V., Sreedhar B., Khairnar R.S. Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic // Bulletin of Materials Science. – 2005. – Vol. 28. – № 6. – P. 535-545.

Голощанов Дмитрий Леонидович — к.ф.-м.н., ведущий инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета. Доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: goloshchapov@phys.vsu.ru.

Левицкий Владимир Сергеевич - аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина) E-mail: lev-vladimir@yandex.ru.

Леньшин Александр Сергеевич - к.ф.-м.н., н.с. кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета. E-mail: lenshin@phys.vsu.ru

Мараева Евгения Владимировна - к.ф.-м.н., ассистент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина) E-mail: jenvmar@mail.ru.

Середин Павел Владимирович — д.ф.-м.н., с.н.с., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета. E-mail: paul@phys.vsu.ru.

Тутов Евгений Анатольевич – д.х.н. профессор кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: tutov_ea@mail.ru

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 389

А.А. Лукин, А.К. Тарханов, О.А. Лукин

ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работе исследовались механические свойства стали 12Х18Н10Т после различных видов термообработки, в том числе после ранее не изученного циклического отпуска и ударная вязкость.

Ключевые слова: *Механические свойства, сталь, ударная вязкость, ударные испытания, излом.*

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

DYNAMIC TESTING OF STEEL 12Cr18Ni10Ti AT LOW TEMPERATURES

The authors investigated the mechanical properties of steel 12Cr18Ni10Ti after various types of heat treatment, including after not previously studied cyclic holiday and toughness.

Keywords: *Mechanical properties, steel, toughness, impact tests, fracture.*

Введение. Ускорение развития машиностроения – основной отрасли народного хозяйства – во многом зависит от успехов в создании и реализации эффективных и ресурсосберегающих материалов и технологий. Важно обладать достаточными знаниями для правильного выбора материала, метода его упрочнения и снижения металлоемкости изделия при одновременном достижении наиболее высокой технико-экономической эффективности. Несмотря на все более широкое использование неметаллических материалов, металлы и сплавы останутся и в ближайшем будущем основным конструкционным и инструментальным материалом.

. Это помогает наиболее полно определить рабочие характеристики материала и выявить различные дефекты, возникшие в нем при термообработке, что важно учитывать при разработке реальных конструкций во избежание внезапных разрушений.

Экспериментальная часть. Для оценки способности хромоникелевой стали переносить ударные нагрузки проводились динамические испытания на ударный изгиб образцов с U- и V-образным надрезом [1,2].

Основным образцом служил стержень с квадратным сечением 10 x 10 мм и длиной 55 мм. В образцах Шарпи U-образный надрез наносился посередине длины. Он имел ширину и глубину 2 и радиус закругления 1 мм. Образцы с V-образным концентратором имели те же габариты и отличались только геометрией надреза. При испытании образцов с длиной 55 мм расстояние между опорами было 40 мм, изгибающий нож имел сечение в виде треугольника с углом при вершине 30° и радиусом закругления 2 мм. Образцы Шарпи и Менаже представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Испытания на изгиб проводили на маятниковом копре с предельной энергией в 300 Дж. Образец клали горизонтально в специальный шаблон, обеспечивающий установку надреза строго по середине пролета между опорами. Удар наносили со стороны противоположной надрезу, в плоскости, перпендикулярной оси образца.

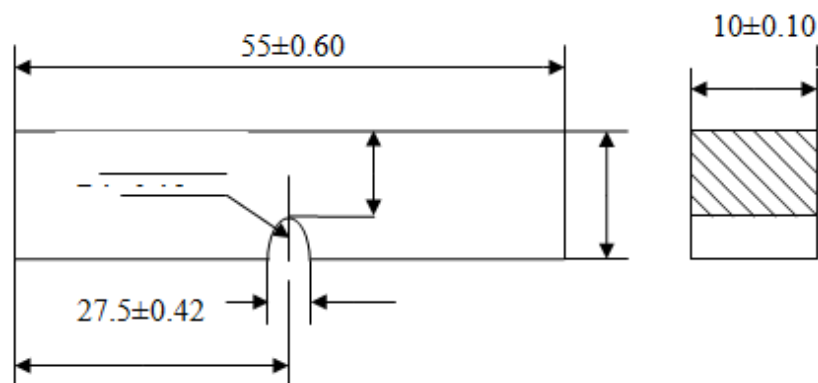


Рис. 1. Образец Шарпи для динамических испытаний (размеры указаны в миллиметрах)

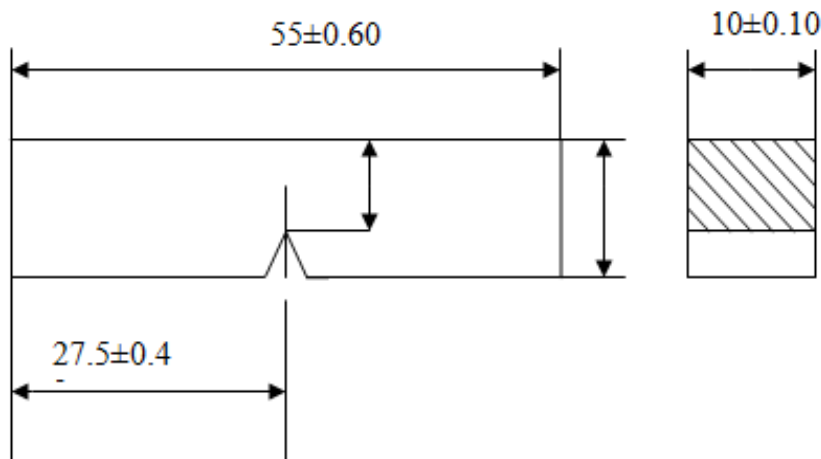


Рис. 2. Образец Менаже для динамических испытаний (размеры указаны в миллиметрах)

Маятник копра закреплялся в исходном верхнем положении и по шкале фиксировался угол подъема маятника, затем крепящую защелку освобождали, маятник свободно падал под собственной тяжестью, ударял по образцу, изгибал и разрушал его, поднимаясь относительно вертикальной оси копра на угол вылета. Величина работы деформации и величины разрушения образца определялась разностью потенциальных энергий маятника в начальный и конечный моменты испытания. Часть энергии удара затрачиваемая на сотрясение копра и фундамента, преодоление сопротивление воздуха, на трение в подшипниках и измерительном устройстве, на смятие образца на опорах и под ножом, на сообщение энергии обломкам образца и на упругую деформацию штанги маятника не учитывалась. Точность определения работы излома была относительно высока, так как было достигнуто небольшое превышение запаса работы маятника над работой деформации и разрушения образца и угол отклонения маятника после разрушения образца был небольшим. Ударная вязкость рассчитывалась путем деления полной работы деформации и разрушения на площадь поперечного сечения образца в месте надреза до испытания. Ударная вязкость рассчитывалась в Дж/мм².

Ударные испытания проводились и при отрицательных температурах. Динамический изгиб при отрицательных температурах производился с использованием тех же образцов, что и при комнатной. Образец выдерживали в жидком азоте 15 минут, затем вынимали из ванны, устанавливали на копер и немедленно испытывали. Время от извлечения образца до проведения испытаний не превышало 20 секунд.

Результаты и их обсуждение. При испытаниях на ударную вязкость все образцы разрушились полностью, что позволило определить работу разрушения. Данные исследования проводились при температуре минус 196 °С. Максимальное значение ударной вязкости показал закаленный образец Шарпи (2,43 Дж/мм²), минимальное – образец Менаже

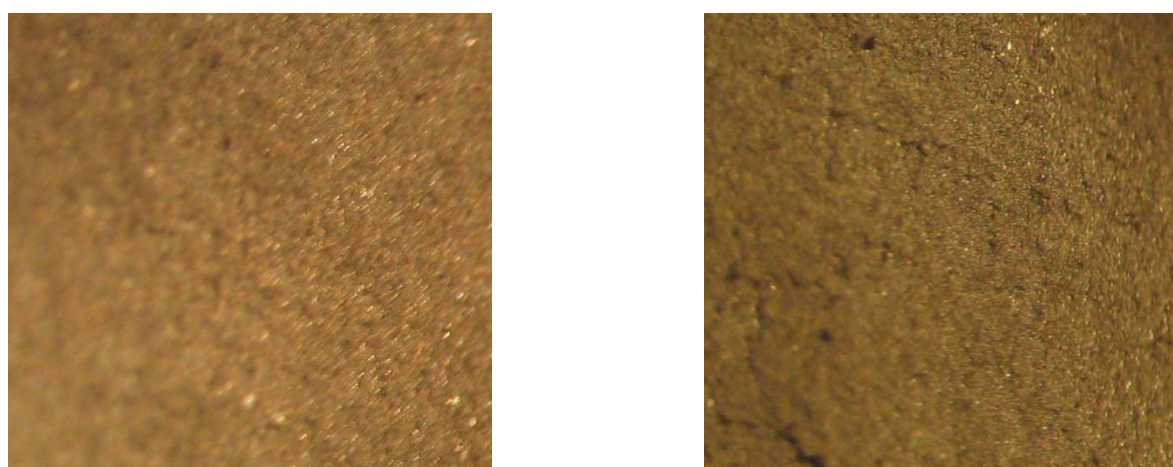
после отпуска ($0,83 \text{ Дж/мм}^2$). Закалка и последующий циклический отпуск придали материалу средние значения ударной вязкости по сравнению с закаленным и отпущенным образцами. Фрактографический анализ показал для образцов Шарпи и Менаже хрупкий вид излома. Результаты испытаний на ударный изгиб представлены в таблице.

Таблица

Результаты испытаний на ударный изгиб при температуре минус $196 \text{ }^\circ\text{C}$

Вид Т. О.	Вид надреза	КС, Дж/мм ²	Стрела прогиба f, мм	Угол загиба β , градус
Закалка	U	2,43	11	55
	V	1,83	6,5	33
Закалка + отпуск	U	1,25	10	51,5
	V	0,83	6,5	33
Закалка + циклический отпуск	U	1,8	9	45
	V	0,97	4	21

Фрактография изломов представлена на рисунках 3 – 5.

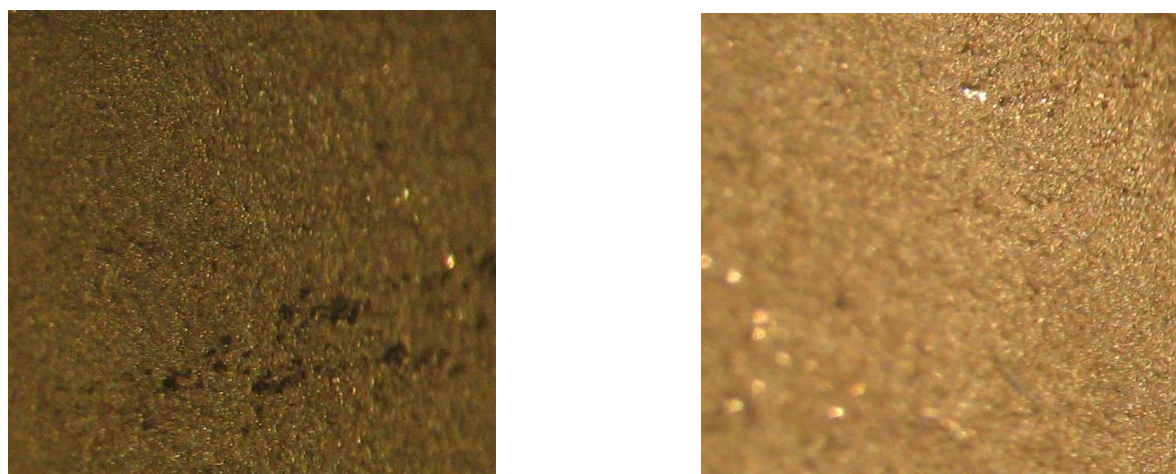


а

б

а – U-образный образец; б – V-образный образец

Рис.3. Фрактография изломов закаленных образцов стали 12Х18Н10Т, разрушенных в ударном режиме при минус $196 \text{ }^\circ\text{C}$

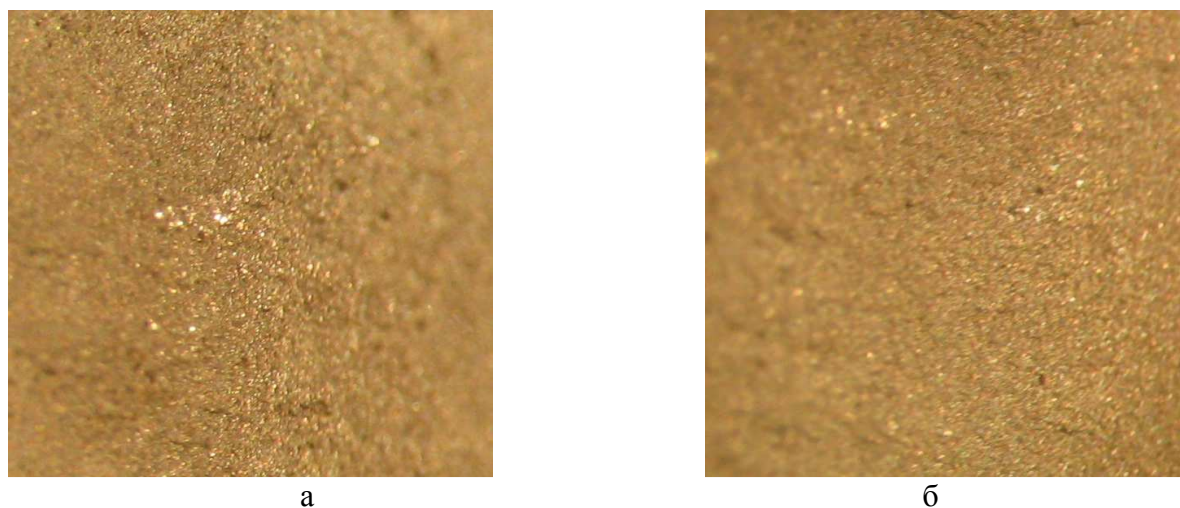


а

б

а – U-образный образец; б – V-образный образец

Рис.4. Фрактография изломов отпущенных образцов стали 12Х18Н10Т, разрушенных в ударном режиме при минус $196 \text{ }^\circ\text{C}$



а – U-образный образец; б – V-образный образец

Рис. 5. Фрактография изломов циклически отпущенных образцов стали 12Х18Н10Т, разрушенных в ударном режиме при минус 196 °С

Заключение. Таким образом по результатам исследований было установлено, что уровень чувствительности стали 12Х18Н10Т к воздействию внешних факторов связан с исходным структурным состоянием.

Получены данные о смене механизмов разрушения в зависимости от внешних и внутренних факторов.

Предложены механизмы, объясняющие природу переменной прочности стали 12Х18Н10Т в конкретных условиях.

Проведён фрактографический анализ изломов образцов после разрушения. Определён характер разрушения.

Список литературы

1. ГОСТ 9454-60 Метод определения ударной вязкости при нормальной температуре. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1960. – 19 с.
2. ГОСТ 9455-60 Метод определения ударной вязкости при низких температурах. – М.: Госстандарт СССР: Изд – во стандартов, 1960. – 33 с.

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

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

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

УДК 389

А.А. Лукин, А.К. Тарханов, О.А. Лукин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ УШИРЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ ПРИ ЮСТИРОВКЕ ДИФРАКТОМЕТРА

Сравниваются новые методы юстировки дифрактометра с помощью визуализации оси гониометра и традиционный – метод «клина», проводится анализ полученных данных статистическими методами в программном пакете STATISTICA.

Ключевые слова: Дифрактометр, юстировка, фокусировка, корреляция, плотности нормального распределения, парная корреляция Пирсона.

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

USE OF STATISTICAL METHODS FOR DETERMINATION GEOMETRY BROADENING DIFFRACTION MAXIMA WHEN ADJUSTING DIFFRACTOMETER

Compares new diffractometer alignment methods using imaging axis goniometer and traditional - method of "wedge", an analysis of the data using statistical methods in the software package STATISTICA.

Keywords: Diffractometer alignment, focus, correlation, the density of the normal distribution, steam Pearson correlation.

Введение. В практике научно-исследовательских лабораторий широко используются рентгеновские дифрактометры – приборы регистрирующие дифракционные максимумы с помощью ионизационных или сцинтилляционных счетчиков.

В отличие от фотографического метода дифракционная картина регистрируется последовательно по мере вращения образца и счетчика. Поэтому необходимо, чтобы интенсивность излучения рентгеновской трубки была постоянной; геометрия съемки должна быть фокусирующей.

Юстировка и установка гониометра относительно трубки должны обеспечивать выполнение следующих требований:

а) нулевая линия (прямая, проходящая через центры щелей, ограничивающих первичный пучок и ось гониометра) должна пересекать ось гониометра под прямым углом и составлять заданный угол зеркалом анода.

Ось гониометра - общая ось вращения счетчика и держателя (проходит через центр окружности гониометра).

б) вертикальные оси проекции фокуса и щелей должны быть параллельны оси гониометра;

в) центр проекции фокуса должен быть выведен на нулевую линию;

г) фокус и щель счетчика должны находиться от оси гониометра на одинаковом расстоянии, равном радиусу окружности гониометра;

д) плоскость образца должна быть выведена в нулевое положение (ось гониометра и нулевая линия лежат в плоскости образца);

е) нули лимбов на шкале гониометра должны соответствовать положению, при котором детектор и держатель образца выведены в нулевую линию (нулевое положение).

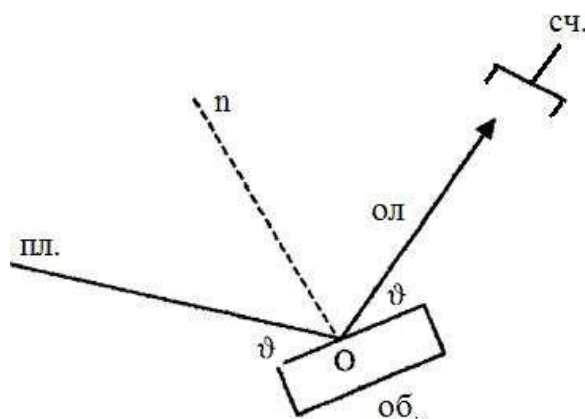
Экспериментальная часть. В подавляющем большинстве рентгеновских дифрактометров общего назначения используется фокусировка по Брэггу-Брентано [1]. Такая фокусировка позволяет использовать расходящийся первичный пучок рентгеновских лучей (для повышения светосилы установки) и вращать образец в собственной плоскости (для уменьшения эффекта крупно-кристалличности исследуемого материала).

Сложность процесса юстировки заключается в том, что ось гониометра является виртуальной, т.е. не видимой.

Геометрическая схема, необходимая для успешной работы гониометра, приведена на рисунке 1.

Ось вращения образца и счетчика должна находиться строго на отражающей поверхности образца при любом его положении, и через эту ось должен проходить первичный рентгеновский луч.

Существует традиционный метод – метод «клина». Специально изготовленный клиновидный образец помещают в гониометрическую приставку, и методом последовательного приближения, путем поворота клина на 180 градусов добиваются располовинивания первичного пучка, чтобы интенсивность рентгеновского излучения фиксируемого на счетчике одинаково при повороте на 180 градусов. Это метод достаточно трудоемкий и очень длительный во времени, а так же требует определенного навыка оператора.

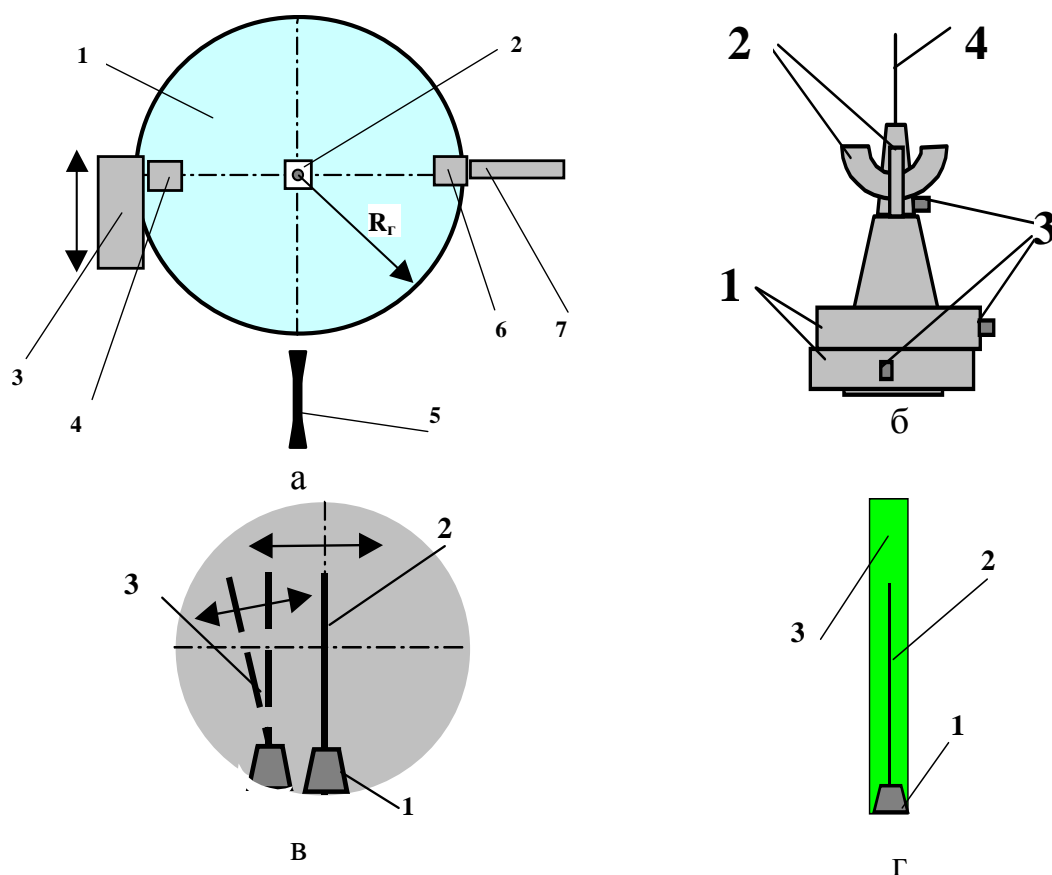


О – ось вращения образца (об) и счетчика (сч), пл – ол – первичный и отраженный лучи соответственно; n – нормаль к отражающей плоскости образца; θ – угол Вульфа-Брэгга

Рис. 1. Геометрическая схема гониометра

Новый метод визуализации оси гониометра – метод «иголки» заключается в следующем.

Рентгеновскую трубку перемещают в горизонтальном направлении до получения максимальной интенсивности на флуоресцирующем экране [2].



а – схема юстировки рентгеновской трубки, 1-стол гониометра, 2-гонометрическая головка ГГ-2 с иглой, 3-рентгеновская трубка, 4 входные щели, 5 длиннофокусный микроскоп, б выходные щели, 7 счетчик;

б – гониометрическая головка ГГ-2, 1 платформы горизонтального перемещения в двух взаимно перпендикулярных направлениях, 2 платформы вертикального наклона в двух взаимно перпендикулярных направлениях, 3 регулировочные винты перемещения и наклона, 4 игла;

в – изображение иглы в длиннофокусном микроскопе, 1 гониометрическая головка ГГ-2, 2 окончательное положение иглы, 3 предварительное положение иглы;

г – изображение тени иглы на флюоресцирующем экране, 1 гониометрическая головка ГГ-2 с иглой, 2 игла, 3 след первичного пучка на флюоресцирующем экране

Рис. 2. Юстировка дифрактометра по «игле»

Иглу или тонкую проволоку закрепляют на гониометрической головке, которую устанавливают на плоскую плиту гониометра. Процесс юстировки контролируется с помощью длиннофокусного оптического микроскопа.

С помощью регулировочных винтов иглу постепенно совмещают с осью гониометра, которая совпадает с вертикальной осью перекрестия микроскопа. Добиваются изображения тени иглы, на флюоресцирующем экране, расположенном между осью гониометра и детектором.

Отъюстировать иглу (совместить ее с осью гониометра) можно и не включая высокое напряжение на дифрактометре.

В этом случае данный метод позволяет отъюстировать дифрактометр, если входное щелевое устройство, юстируемое на заводе изготовителе дифрактометра «сбито».

Результаты и их обсуждение. Исходные данные юстировки, полученные в ходе эксперимента были обработаны в статистическом пакете STATISTICA.

Имеется 4 выборки объемом 20 измерений, представляющие собой результаты измерения угла в градусах.

На рисунке 3 и рисунке 4 показаны кривые плотности нормального распределения, а также критерий Колмогорова-Смирнова. Чем меньше статистика Колмогорова-Смирнова величина этой статистики, тем ближе распределение случайной величины к нормальному.

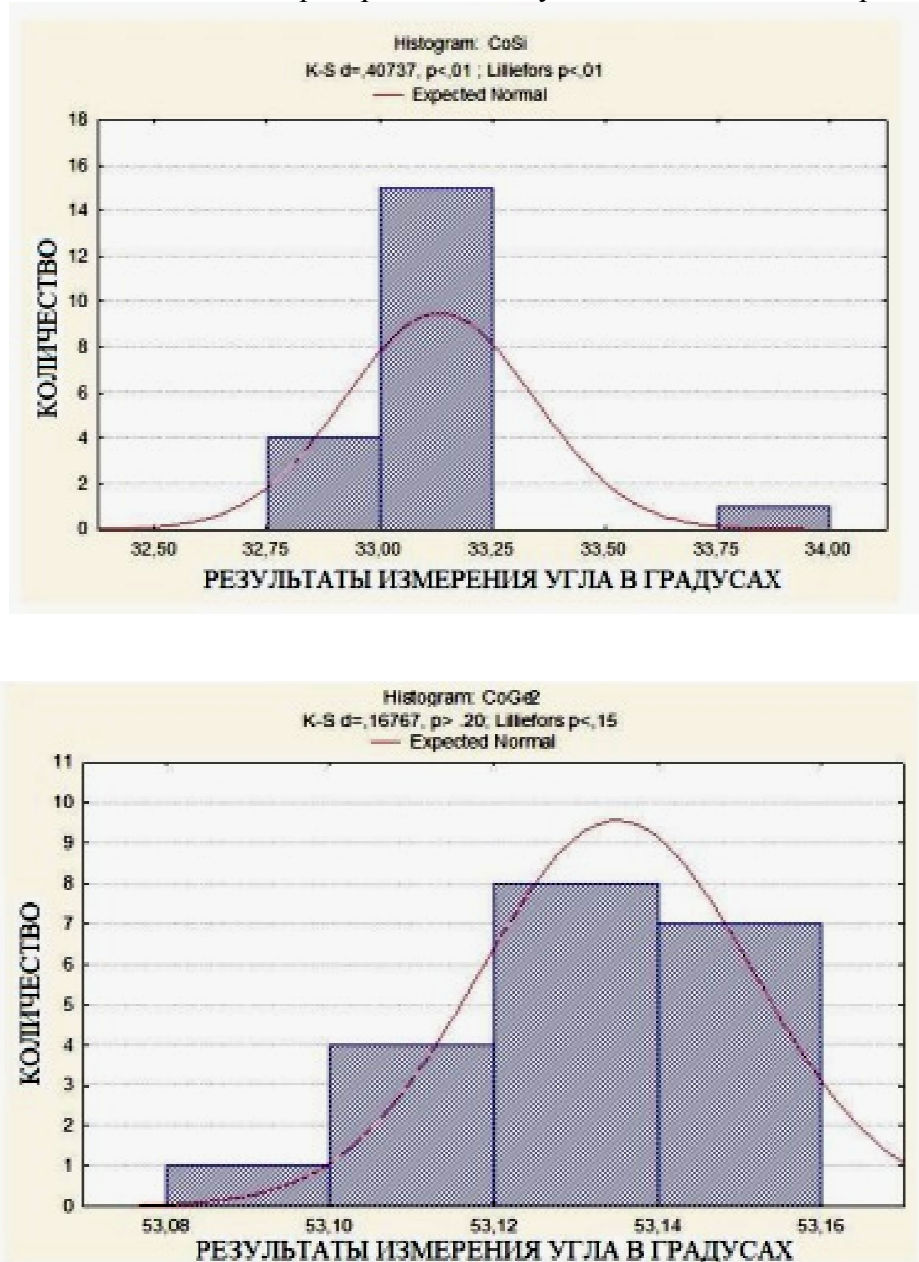


Рис. 3. Результаты группировки переменных $Co_{K\alpha} Ge$

Чем распределение ближе к нормальному, тем лучше оборудование настроено, т.е. более точнее проведена юстировка дифрактометра.

На рисунке 5 показан метод парной корреляции Пирсона.

Эта процедура предназначена для проведения корреляционного анализа, установления тесноты линейной связи между переменными.

В списке переменных выбирают переменные, между которыми будут рассчитаны парные коэффициенты корреляции Пирсона.

Он может принимать значения от минус 1 до плюс 1. Знак «-» означает, что связь обратная, «+» – прямая. Чем ближе коэффициент к 1, тем теснее линейная связь. При

величине коэффициента корреляции менее 0,3 связь оценивается как слабая, от 0,31 до 0,5 – умеренная, от 0,51 до 0,7 – значительная, от 0,71 до 0,9 – тесная, 0,91 и выше – очень тесная.

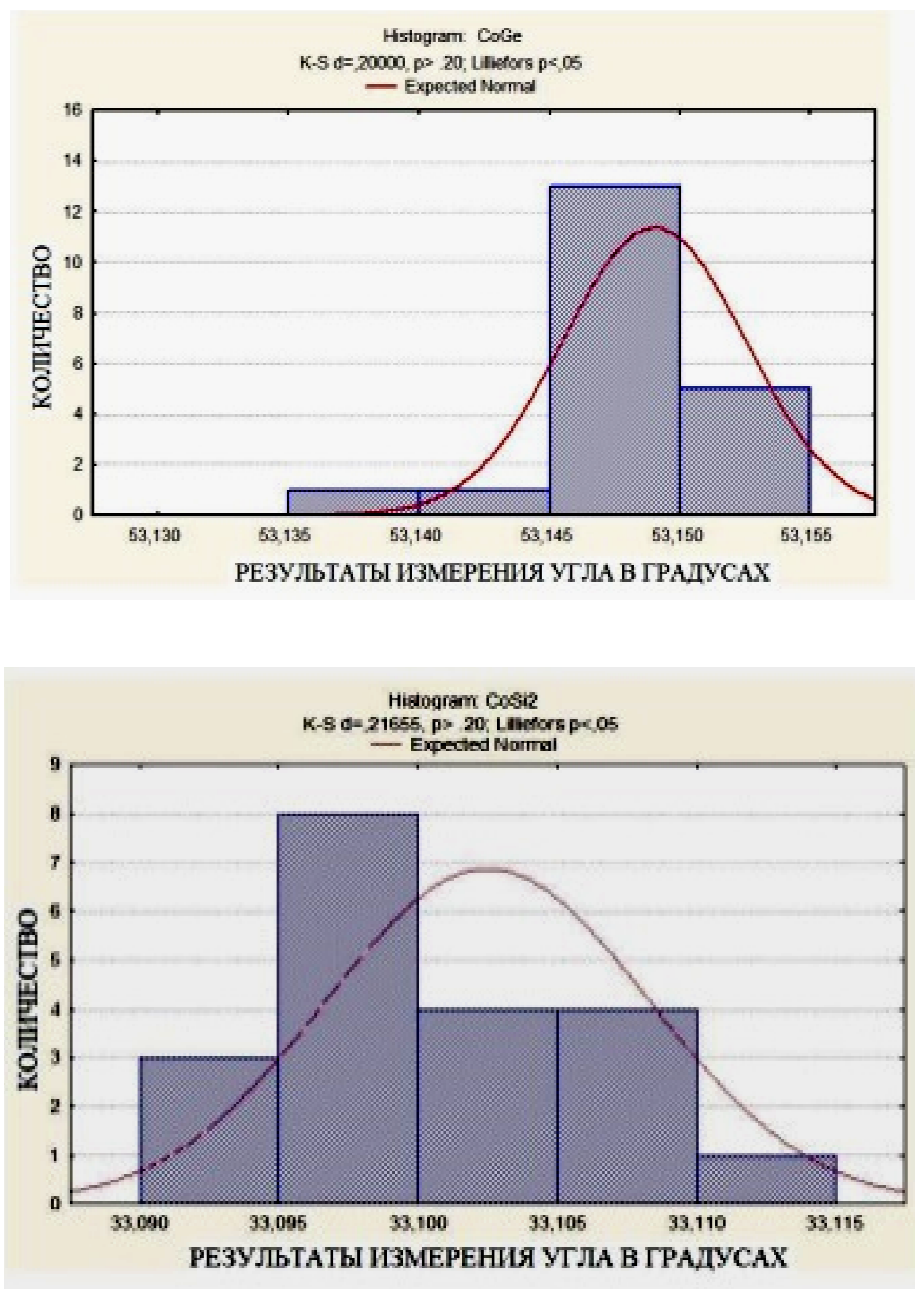


Рис. 4. Результаты группировки переменных Co_{Ka} Si

Из графиков видно, что корреляция между этими переменными очень слабая, о чем свидетельствует разброс точек по листу. Это означает, что новый метод юстировки является совершенно новым методом и не как не связан с традиционной юстировкой дифрактометра.

Заключение. Новый метод юстировки, позволяет:

- сократить время самой юстировки в 3-5 раз;
- сократить время работы оператора под воздействием ионизирующего излучения;
- привлекать оператора с более низкой квалификацией.

Данный метод сокращает время работы оператора в зоне ионизирующего излучения, поскольку юстировку методом «иголы» можно проводить при выключенном аппарате.

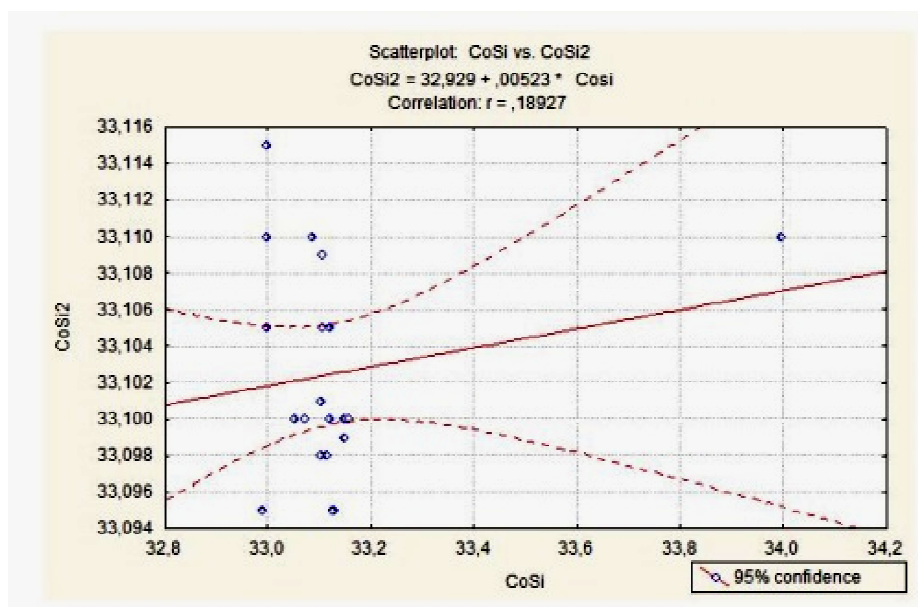
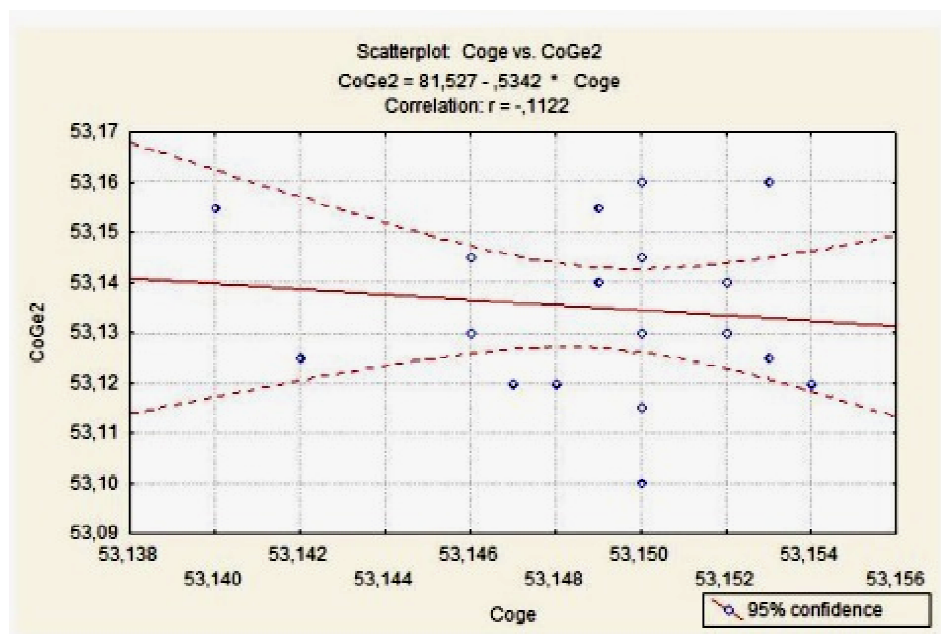


Рис. 5. Парная корреляция Пирсона

Список литературы

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ – Москва, Металлургия, 1970, 368 с.
2. Лукин А. А., Беликов А. М // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2005. Вып. 1.17, с. 72 – 74.

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

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

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

УДК 547.56:621.039.327

Е.А. Хорохордина, Е.Н. Грошев, О.Б. Рудаков, А.Г. Быстрицкий

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ

Дана сравнительная характеристика титриметрической, фотоколориметрической и цветометрической методик анализа содержания формальдегида в карбамидоформальдегидной смоле. Определено количество свободного формальдегида в смоле марки КФЖ.

Ключевые слова: фотоколориметрия, цифровая цветометрия, низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция, формальдегид, строительные материалы

E.A. Khorokhordina, E.N. Groshev, O.B. Rudakov, A.G. Bystrizky

THE DIGITAL COLORIMETRY CONTROL OF LOOSE FORMALDEHYDE IN UREA-FORMALDEHYDE RESIN

The comparative characteristic of titrimetric, photocolometric and digital colorimetry methods of analysis the formaldehyde content in the urea-formaldehyde is given. The quantity of loose formaldehyde in the resin brand UFV was defined.

Keywords: photocolorimetry, digital colorimetry, the low-temperature liquid-liquid extraction, formaldehyde, building materials

Введение. Продуктом поликонденсации карбамида с формальдегидом является карбамидоформальдегидная смола (КФС). Смолы этого типа нашла широкое распространение в различных сферах промышленного производства и строительства. КФС применяются при производстве карбамидноформальдегидного пенопласта, древесностружечных и древесноволокнистых плит, а также фанеры. Кроме того они применяются при изготовлении специальных влагопрочных сортов бумаги и картона.

В процессе изготовления и эксплуатации материалов и изделий, в состав которых входит КФС, происходит выделение свободного формальдегида [1].

Формальдегид является крайне токсичным веществом (класс опасности II – высоко опасные вещества), негативно воздействует на репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожный покров, оказывает сильное действие на центральную нервную систему. Предельно допустимые концентрации (ПДК) формальдегида: ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м³, ПДКм.р. (максимально разовая) – 0,05 мг/м³, ПДКс.с. (среднесуточная) – 0,01 мг/м³, ПДКв. (в воде) – 0,05 мг/л [2]. Симптомы отравления формальдегидом: бледность, упадок сил, бессознательное состояние, депрессия, затруднённое дыхание, головная боль, нередко судороги по ночам. При остром ингаляционном отравлении: конъюнктивит, острый бронхит, вплоть до отёка лёгких.

В работе [3] приводятся сведения, что насыщенность строительными полимерными материалами, в том числе на основе КФС, в жилых помещениях колеблется от 10 до 100%, концентрации многих химических загрязнителей превышает установленные гигиенические регламенты в 2–3 раза, а формальдегида, фенола и стирола – в 5–6 раз, нередко в 13–15 раз.

Отмечено [4], что основными источниками формальдегида и фенола, концентрации которых значительно превышают ПДК, являются мебель из ДСП и древесно-волокнистых плит, клееная фанера, изоляционные материалы на основе вспененных карбамидных смол,

пластиковые покрытия и некоторые виды лаков для паркета, содержащие фенолформальдегидные смолы, а также краски, растворители, фиксативы для защиты, покрытия древесины.

Концентрации формальдегида в обследованных квартирах превышают ПДК для атмосферного воздуха в 1,3–25,6 раз [4] и зависит от насыщенности жилья полимерами. Наиболее высокое содержание формальдегида (0,062–0,077 мг/м³) обнаружено не только в помещениях с новой мебелью из древесно-стружечных плит, изготовленных на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол, но и вследствие его поступления в воздушную среду жилых помещений с продуктами неполного сгорания бытового газа [5, 6]. Формальдегид является приоритетным загрязнителем воздушной среды, а по распространенности, кратности и степени повторяемости превышения ПДК относится к наиболее гигиенически значимым поллютантам [7].

В связи с этим актуальной эколого-аналитической задачей является контроль концентрации формальдегида в различных материалах, в том числе в КФС.

Целью настоящей работы стало сопоставление рекомендованной в работе [8] титриметрической методики с разработанными нами фотоколориметрической и цифровой цветометрической методикой (ЦЦМ).

В качестве объектов исследования выбрали формалин технический (ГОСТ 1625-89), карбомидоформальдегидную смолу марки КФЖ (ГОСТ 14231-88). В качестве гидрофильных экстрагентов для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции (НЖЖЭ) использовали смесь ацетонитрил - этилацетат, квалификации «х.ч.» («Merck», Германия).

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим алгоритмы выполнения анализа тремя способами.

Анализ по титриметрической методике [8]. Около 1 г образца смолы взвешивается с точностью до 0,0002 г в конической колбе, приливается 50 мл дистиллированной воды, 20 мл свежеприготовленного раствора Na₂S₂O₃ концентрацией 15 мас. д., % и 10 мл раствора HCl (C=0,1 моль/л). Избыток кислоты титруется раствором NaOH (C=1 моль/л) в присутствии тимолфталейна до появления голубой окраски. Параллельно проводится холостой опыт. Содержание свободного формальдегида рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{0,003 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{q},$$

где X – содержание свободного формальдегида, мас.д., %;

V₁ – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование в "холостом" опыте;

V₂ – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование пробы, мл;

q – масса навески связующего, взятая на анализ, г;

0,003 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл раствора гидроксида натрия, г.

Результаты анализа КФС на содержание формальдегида представлены в табл.1

Таблица 1

Результаты определения концентрации формальдегида в КФС по титриметрической методике

C _{КФС} , %	X, мас. д.,%
68,00	3,60
44,88	3,00
34,00	2,40
27,20	2,25
17,00	1,20

Общее время анализа, включая приготовление растворов 2,5 – 3 часа. Преимуществом титриметрической методики является относительно низкая суммарная погрешность измерения содержания свободного формальдегида, а недостатком – отсутствие селективности.

Анализ по фотоколориметрической методике: к 5 мл раствора КФС приготовленного по вышеописанной методике ($C_{\text{КФС}}$ от 17-68 %), прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного и 5 мл 1%-го раствора глицина (окраска растворов от желтого до темно-оранжевого цвета). Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли в кювете ($l=20$ мм) на фотоколориметре КФК-3 при $\lambda=520$ нм, относительно контрольной пробы, содержащей все реагенты, кроме смолы. Концентрацию формальдегида в смоле рассчитывают по линейному уравнению, предварительно построенного градуировочного графика (рис. 1, табл. 2).

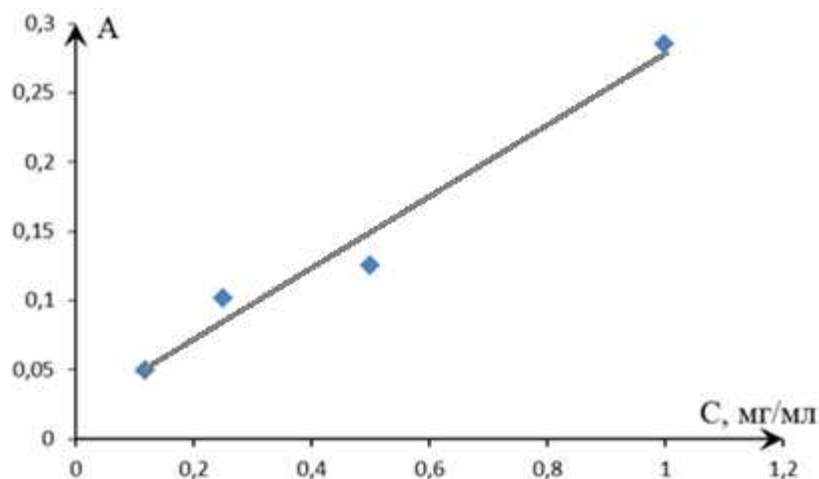


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора формальдегида (C) от оптической плотности (A)

Таблица 2

Результат определения концентрации формальдегида ($C_{\text{форм.}}$) по фотоколориметрической методике

$C_{\text{КФС}}, \%$	$C_{\text{форм.}}, \text{мг/л}$
68,00	0,37
44,88	0,22
34,00	0,15
27,20	0,07
17,00	0,05

Таблица 3

Коэффициенты распределения (D), степени извлечения ($R, \%$) формальдегида из КФС, $n=5$, $R=0,95$, выдержка при -10 °С в течение 30 мин, экстрагент ацетонитрил – этилацетат (85:15 об.%)

$C_{\text{КФС}}, \%$	D	$R, \%$
68,00	255	99,0
44,88	148	98,5
34,00	114	98,0
27,20	90	97,4
17,00	62	96,3

С этим же фотометрическим реагентом с применением метода низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции (НЖЖЭ) по методике представленной [9] были установлены коэффициенты распределения (D) и степени извлечения формальдегида ($R \%$) в КФС (табл. 3).

Общее время анализа составляет 1-1,5 ч. Преимуществом фотоколориметрической методики является сокращение времени анализа в 2 раза и повышение чувствительности.

Анализ по методике ЦЦМ: к 5 мл раствора КФС, полученного по методике, приведенной для титриметрии (С КФС от 17-68 %), прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного и наливают 5 мл 1%-го раствора глицина (окраска растворов от желтого до темно-оранжевого цвета). Для расчета координат цветности и построения градуировочных графиков получали цифровые изображения анализируемых объектов цифровой фотокамерой (ЦФК) Canon EOS 650D в специальном боксе, схема которого представлена в работе [9], позволявшем стандартизировать условия освещения.

Условия съёмки: формат сохранения графической информации – JPG, размер изображения – 3-5 МБ, вспышка – отключена, светочувствительность – 125 ISO или «Авто», параметры баланса белого – «галогеновые лампы».

Среднее время 1 анализа 4 мин: заполнение кюветы и ее установка в прибор – 1 мин; фотографирование, ввод цифрового изображения и определение цветности в MathCAD или Adobe Photoshop – 3 мин. Среднее время построения градуировочного графика по 4 образцам 15 мин.

Файл изображения, полученный на ЦФК, анализировали при помощи программы Photoshop CS3. Из наших исследований [10-13] следует, что наиболее подходящими для измерения изменений цвета с помощью цифровых устройств является цветовая модель RGB.

Изучение интегрального изменения цвета в зависимости от концентрации анализируемого вещества $SF=FR+FG+FB$ (где SF – интегральное изменение цвета, F_i – интенсивность компонент цветности R, G, B в цветовой модели RGB) показало, что характер зависимостей $SF=f(C)$ нелинейный. Эти зависимости не вполне подходят в качестве градуировочных (степени аппроксимации $R^2 \approx 0,70 \pm 0,05$). Как видно по рис.2, из значений интенсивностей отдельных компонент цветности R, G и B в качестве аналитического сигнала наиболее подходящей для количественных определений формальдегида в КФС является красная компонента R.

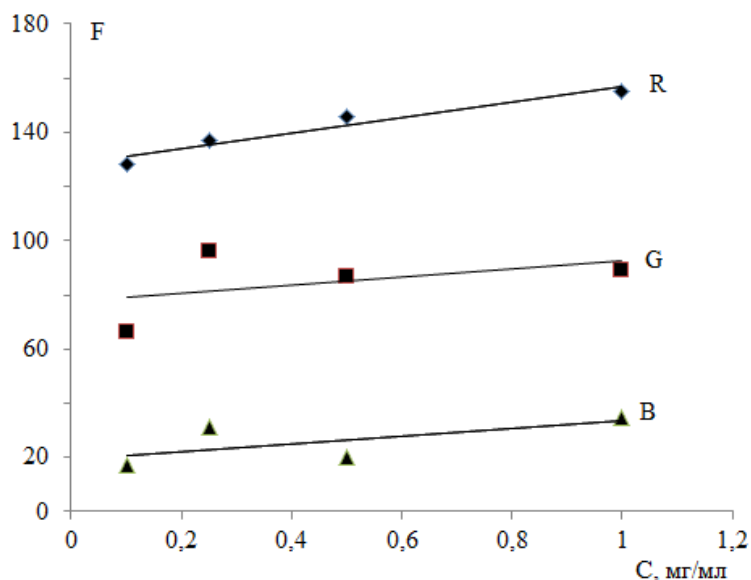


Рис. 2. Градуировочные графики зависимости интенсивности компонент цветности в системе RGB после цветного теста растворов формальдегида ($C=0,1-1,0$ мг/мл)

В этом случае наблюдается линейная зависимость с большим углом наклона с максимальной степенью аппроксимации ($R^2 > 0,94$). Расчёт концентрации формальдегида в КФС представлены в табл.4.

В табл. 5 приведен сравнительный анализ рассмотренных методик. Достоверность полученных результатов данными методиками проверяли методом «введено-найдено» (табл. б). Полученные результаты надежны ($t_{расч} < t_{табл}$) и воспроизводимы.

Таблица 4

Результат определения концентрации формальдегида ($C_{\text{форм.}}$) в КФЖ методом ЦЦМ

$C_{\text{КФС}}, \%$	$C_{\text{форм.}}, \text{мг/л}$
68,00	0,67
44,88	0,45
34,00	0,35
27,20	0,22
17,00	0,18

Таблица 5

Сравнительная характеристика используемых методов для определения формальдегида в КФС

Метод	Преимущества	Недостатки
Титриметрический	Точность определения, не требуется дорогостоящее оборудование	Трудоемкость и длительность анализа, сравнительно невысокая селективность
Фотоколориметрический	Сокращение времени анализа, расхода реагентов и повышение чувствительности	Сравнительно невысокая селективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции, применение спектрофотометра КФК-3.
Цифровой цветометрический	Сокращение времени анализа и реагентов, применение малобюджетного оборудования (фотобокс, ЦФК и ПК)	Сравнительно невысокая селективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции

Таблица 6

Результаты определения формальдегида различными методами, $n=5$, $P=0,95$

Введено, (мг/л)	Найдено, (мг/л)	Относительная ошибка, W, %
Титриметрический		
1,00	$0,93 \pm 0,03$	1,7
0,50	$0,45 \pm 0,02$	3,3
0,25	$0,22 \pm 0,01$	5,0
0,10	$0,07 \pm 0,002$	8,0
Фотоколориметрический		
1,00	$0,7 \pm 0,05$	4,3
0,50	$0,40 \pm 0,04$	6,0
0,25	$0,20 \pm 0,04$	8,3
0,10	$0,06 \pm 0,003$	9,5
Цифровой цветометрический		
1,00	$0,93 \pm 0,03$	3,5
0,50	$0,45 \pm 0,02$	5,2
0,25	$0,22 \pm 0,01$	5,8
0,10	$0,08 \pm 0,005$	7,0

Прописи оригинальных методик приведены в статье достаточно полно, чтобы их можно было воспроизвести в других лабораториях. Усовершенствованные нами фотоколориметрическая и цветометрическая методики характеризуется простотой приемов, аппаратуры, недорогим оборудованием, имеет удовлетворительные метрологические характеристики ($W < 10\%$). Таким образом, данные методики могут быть рекомендованы для

контроля формальдегида при анализе строительных отдельных материалов на основе КФС.

Список литературы

1. Семенова Л.А., Мачнев Е.В. Диагноз: синдром нездорового помещения // С.-Петербург. врач. ведомости.1993. №3. С. 5–8.
2. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 7 апреля 2014 г. N 27 г. Москва "О внесении изменения N 10 в ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест».
3. Лебедева Н.В., Фурман В.Д., Кислицын В.А. и др. Влияние строительно-отделочных материалов и новой мебели на возникновение респираторных заболеваний у детей // Гигиена и санитария. 2004. №4. С. 49–53.
4. Губернский Ю.Д., Калинина Н.В., Мельникова А.И. Эколого-гигиеническая оценка влияния факторов внутрижилищной среды на аллергизацию населения // Гиг. и сан. 1998. №4. С. 50–58.
5. Norback Dan, Edling Christer. Environmental, occupational and personal factors related to the prevalence of sick building, syndrome in the, general population // Brit. J. Ind. Med. 1991. V. 48.N7. P. 451–462.
6. Qagelmann M., Fonfara I.I. "Sick Building Syndrome" und innenraumbelastung durch, Holzschutzmittel, polychlorierte Biphenyle, Asbest und kunstliche Mineralfasern // Klin. Lab. 1992, V. 38. N9. P. 442–455.
7. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария 1999. №1. С. 43–46.
8. Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984. 280 с.
9. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Бедарев А.А. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии //Научный Вестник ВГАСУ Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. №8. 2014. С.106-113.
10. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г. и др. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 570-579.
11. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н. и др. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 7. С. 104-120.
12. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг Тонкослойная хроматография и цветометрия в контроле фенольного индекса отделочных строительных материалов// Строительные материалы. 2014. № 6. С. 66-69.
13. Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудакова Л.В. Селективное цветометрическое определение двухатомных фенолов в водоемах //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2015. №4. С.41-45.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Госзаданию в рамках обеспечения проведения научных исследований

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

E-mail: choro chordina@mail.ru. Тел.: (473) 2-71-76-17.

Грошев Евгений Николаевич – и.о. заместителя начальника Воронежского института государственной противопожарной службы МЧС России. E-mail: vigps@mail.ru.

Рудаков Олег Борисович – д. х. н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ. E-mail: robi57@mail.ru. Тел.: (473) 2-71-76-17.

Быстрицкий Александр Геннадиевич – ведущий инженер ЦКП Воронежского ГАСУ

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 614.841

В.И. Буянов, С.А. Сазонова

ОГРАНИЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПОЖАРОВ В РЕЗЕРВУАРАХ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В статье приводится сравнение ограждающих экранов для ограничения распространения нефтепродуктов при пожарах в резервуарах. В качестве экранов применяются земляное обвалование, ограждающая стена с волноотражающим козырьком и дополнительная защитная стена. Рассчитываются геометрические параметры экранов и графически определяются противопожарные разрывы от резервуаров.

Ключевые слова: резервуары, ограждающая стена с волноотражающим козырьком, обвалование

V.I. Bujanov, S.A. Sazonova

LIMITATION SPREAD OF FIRE IN OIL-STORAGE TANKS

The article compares the enclosing screens to limit the spread of petroleum products in fires in tanks. As the screens used earthen embankment, boundary wall with a reflective wave visor and additional protective wall. Calculate the geometric parameters of the screen and graphically defined firebreaks by tanks.

Keywords: tanks, boundary wall with reflective waves visor, dike

При пожарах в резервуарах необходимо ограничить распространение разлившейся горючей жидкости. С этой целью рассмотрим различные виды ограждающих экранов для ограничения распространения нефтепродуктов при пожарах в резервуарах [1].

По периметру отдельно стоящего резервуара или каждой группы наземных резервуаров необходимо предусматривать замкнутое ограждение. В качестве ограждения могут использоваться обвалование, ограждающая стена или ограждающая стена с волноотражающим козырьком. Ограждающая стена и ограждающая стена с волноотражающим козырьком должны быть сплошными по периметру, выполняться из негорючих материалов и иметь предел огнестойкости не менее E 150.

За расчетный объем разлившейся жидкости следует принимать объем наибольшего резервуара в группе или отдельно стоящего резервуара.

Высота ограждения должна быть не менее чем на 0,2 м выше уровня расчетного объема разлившейся жидкости, но не менее: 1 м - для резервуаров номинальным объемом до 10000 м³; 1,5 м - для резервуаров номинальным объемом 10000 м³ и более.

Расстояние от стенок резервуаров до подошвы внутренних откосов обвалования или до ограждающих стен следует принимать не менее: 3 м - для резервуаров номинальным объемом до 10000 м³; 6 м - для резервуаров номинальным объемом 10000 м³ и более.

Расчетный объем разлившейся жидкости должен приниматься равным 85% от общей вместимости резервуаров, размещенных внутри ограждения.

Высота ограждения резервуаров должна быть не менее чем на 0,3 м выше расчетного уровня разлившейся жидкости, но не менее 1 м.

Ограждение должно выдерживать гидростатическое давление при условии полного заполнения водой пространства внутри его.

Расстояние от стенок резервуаров до подошвы внутренних откосов обвалования или ограждающей стены должно быть не менее половины диаметра ближайшего резервуара, но не менее 1 м.

При размещении складов сжиженных углеводородных газов на площадках, имеющих более высокие уровни по сравнению с отметками территории соседних населенных пунктов, организаций и железных дорог общей сети, расположенных на расстоянии до 300 м от резервуаров, должны быть предусмотрены дополнительные меры.

На рис. 1 приведена схема ограждающей стены с волноотражающим козырьком.

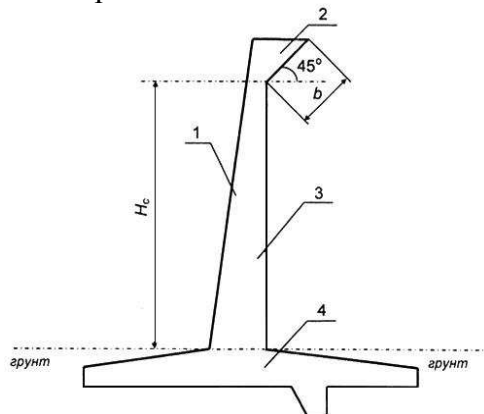


Рис. 1. Схема ограждающей стены с волноотражающим козырьком: 1 - защитная стена; 2 - волноотражающий козырек; 3 - площадка отражения потока; 4 - основание стены

Производится расчет геометрических параметров ограждающей стены с волноотражающим козырьком, предназначенной для полного удержания волны жидкости при квазимгновенном разрушении наземного вертикального резервуара или группы резервуаров, в диапазоне изменения исходных данных:

$$100 \leq V_n \leq 30000, 3 \leq L \leq 30,$$

где V_n - номинальный объем резервуара, м; L - расстояние от ограждающей стены до стенки резервуара, м.

1. Высоту ограждающей стены рассчитывают по формуле

$$\frac{H_c}{K_3 H_{ж}} = -0,0664 \frac{a_1^2}{\sqrt{a_2}} + 0,0871 \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} + 0,0639 \frac{a_1}{a_2}, \quad (1)$$

где K_3 - коэффициент запаса, который рекомендуется принимать равным 1,1 для резервуаров вместимостью не более 5000 м и равным 1,2 для резервуаров большей вместимости; $a_1 = f_1(b/H_{ж})$, $a_2 = f_1(L/R_p)$, - переменные, зависящие от длины вылета волноотражающего козырька (b , м) и расстояния от центра резервуара до ограждающей стены (L , м), соответственно равные

$$a_1 = 15,2 \frac{b}{H_{ж}} + 0,485, \quad a_2 = \lg \left(\frac{L_1}{R_p} \right),$$

где $H_{ж}$ - максимальный уровень жидкости в резервуаре, м; R_p - радиус аварийного резервуара, м.

2. Длину вылета волноотражающего козырька рекомендуется принимать:

- для резервуаров вместимостью до 700 м - не менее 0,5 м;
- для резервуаров вместимостью от 700 до 5000 м - не менее 1,0 м;
- для резервуаров вместимостью от 5000 до 30000 м - не менее 1,5 м.

Определение размеров дополнительной защитной стены.

Защитная стена предназначена для удержания волны жидкости переливающейся через земляное обвалование или ограждающую стену отдельно стоящего резервуара, в следующем диапазоне:

$$400 \leq V_n \leq 5000, 0,10 \leq a/H_{ж} \leq 0,25, 0,4 \leq \frac{L}{D_p} \leq 1,0, 0,5 \leq v \leq 5,0,$$

где V_H - номинальный объем резервуара, м; a - высота ограждения, м; $H_{ж}$ - максимальный уровень жидкости в резервуаре, м; D_p - диаметр резервуара, м; L - расстояние от резервуара до ограждения, м; ν - коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Дополнительная защитная стена, изображенная на рис. 2, представляет собой вертикальную преграду высотой $h_{ст}$, расположенную с одной, двух, трех сторон или по всему периметру ограждения отдельно стоящего резервуара или группы резервуаров.

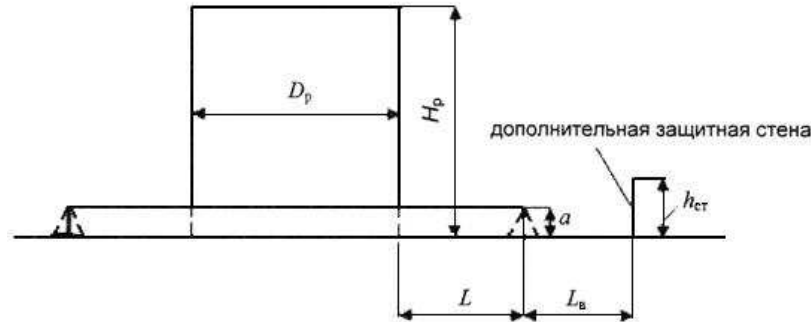


Рис. 2. Расчетная схема дополнительной защитной стены

Рассмотрим формулы и номограммы для определения параметров ограждений.

1. Ограждение - земляное обвалование.

Расстояние от земляного обвалования до дополнительной защитной стены, м, определяют по формуле

$$L_b = D_p \left[1,516 - 572,34(a/H_{ж})^6 - 0,17(L/D_p)^3 \right]$$

или по номограмме (рис. 3).

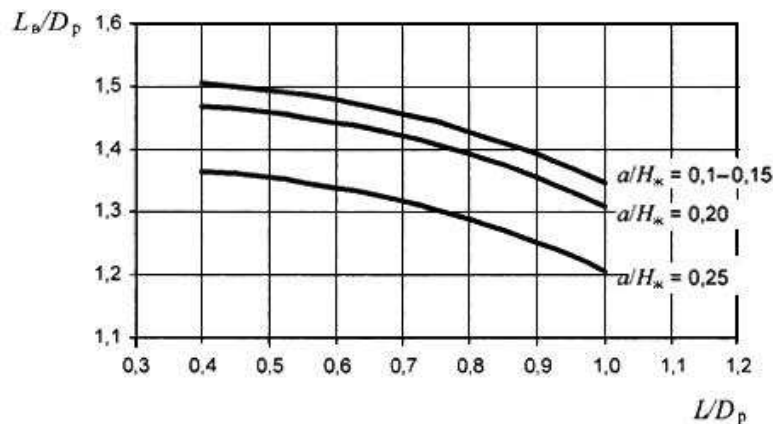


Рис. 3. Номограмма для определения расстояния обвалования до дополнительной защитной стены

2. Ограждение - вертикальная стена.

Расстояние от ограждающей стены до дополнительной защитной стены L_b , м, определяют по формуле

$$L_b = D_p \left[-0,259 - 0,562 \ln(a/H_{ж}) - 0,543 \ln(L/D_p) \right]$$

или по номограмме (рис. 4).

Высоту вертикальной стены $h_{ст}$, м, вычисляют по формуле $h_{ст} = 0,272H_{ж}$.

Параметры дополнительной защитной стены определяют с учетом следующих положений.

1. Одно-, двух- и трехсторонняя дополнительная защитная стена должна быть длиннее ограждения резервуара или группы резервуаров и выступать за его габариты со стороны торцов на длину не меньше $L_b/2$ (половины расстояния от основного ограждения до дополнительной защитной стены).

2. Одно-, двух- и трехсторонняя дополнительная защитная стена должна иметь с торцов ограждение (земляное обвалование или стену из негорючих материалов) высотой не менее $h_{см}$, рассчитанное на гидростатическое давление жидкости.

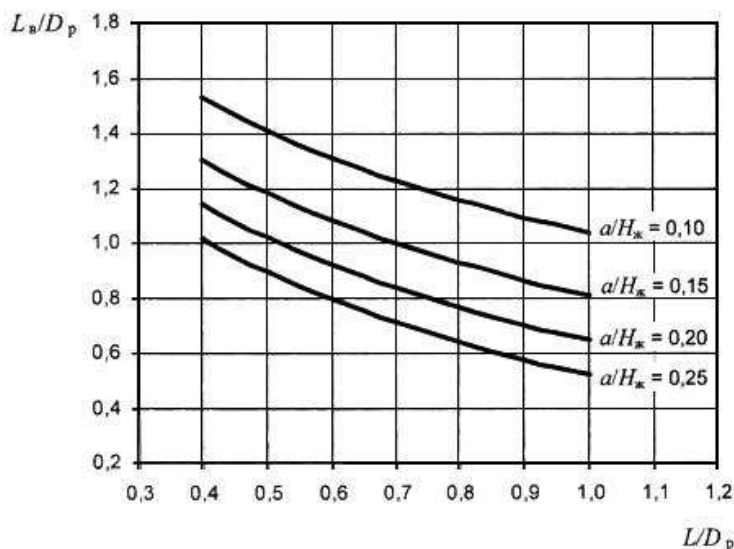


Рис. 4. Номограмма для определения расстояния от ограждающей стены до дополнительной защитной стены

В результате сравнения ограждающих экранов было установлено, что наиболее эффективные ограждающие экраны при разливе нефтепродуктов при пожаре в резервуарах являются экраны с отражающим козырьком. Преимущество таких экранов в том, что они имеют большую волноотражающую способность по сравнению с другими экранами, более экономичными, но менее надежными.

В соответствии с нормативными требованиями [1] для обеспечения требуемого уровня безопасности [2] при распространении пожаров в резервуарах для хранения нефтепродуктов необходимо предусматривать системы пенного пожаротушения и водяного охлаждения соседних резервуаров. При этом для обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений необходимо выполнять расчет предела огнестойкости огнезащищенных стальных конструкций с учетом степени риска [3].

Надземные резервуары объемом 5000 м^3 и более должны быть оборудованы стационарными установками охлаждения. Для этого необходимо предусмотреть систему технических трубопроводов [4,5], обеспечивающих подачу воды к объектам защиты. При этом могут возникнуть инженерные задачи управления функционированием гидравлическими системами [6,7], комплексное решение которых в рамках рассматриваемых задач будет способствовать достижению требуемого уровня безопасности [8] при эксплуатации резервуаров. В рамках рассматриваемых задач необходимо решать экологические задачи [9], возникающие в случае возникновения аварий [10].

В заключение отметим, что в соответствии с нормативными требованиями, по периметру каждой группы наземных резервуаров необходимо предусмотреть замкнутое земляное обвалование шириной по верху не менее 0,5 метра или ограждающую стену из негорючих материалов, рассчитанную на гидростатическое давление разлившихся жидкостей. Эти стены могут быть бетонными и должны воспринимать гидростатическое давление. Бетонные стены работают в условиях повышенной трещеностойкости, поэтому их необходимо армировать дисперсно, применяя современные технологии изготовления фибробетона, как показано в работах [11,12,13]. Комплексное решение рассмотренных инженерных задач обеспечит требуемый уровень надежности при эксплуатации сложных и опасных производственных объектов.

Список литературы

1. СП 155.13130.2014 Свод правил «Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности».
2. Манохин В.Я., Зайцев А.М., Колотушкин В.В., Буянов В.И., Жидко Е.А., Заложных Н.В., Соловьева Э.В. Безопасность жизнедеятельности. Воронеж. 2003. 92 с.
3. Зайцев А.М., Буянов В.И. К расчету предела огнестойкости огнезащищенных стальных конструкций с учетом степени риска для обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений // Оценка риска и безопасность строительных конструкций первая международная научно-практическая конференция, тезисы докладов. Воронеж, 2006. С. 162-164.
4. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В. Обеспечение безопасности функционирования трубопроводных систем при реализации математических моделей на основе функционального эквивалентирования // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2015. № 2 (15). С. 32-36.
5. Сазонова С.А., Манохин В.Я. Оценка надежности систем газоснабжения при проведении вычислительных экспериментов с ординарными отказами линейных элементов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2015. № 1. С. 138-147.
6. Сазонова, С.А. Решение прикладных задач управления функционированием системами теплоснабжения // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2013. №2(11). С. 59-63.
7. Сазонова, С.А. Моделирование неустановившегося и установившегося потокораспределения систем теплоснабжения // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2013. №1(10). С. 55-60.
8. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я., Манохин М.В. Численная апробация математических моделей мониторинга безопасного функционирования систем газоснабжения // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 1. С. 255-264.
9. Золотарев В.Л., Манохин В.Я., Николенко С.Д., Сазонова С.А. Прогнозирование влияния выбросов аварийно химически опасных веществ на людей и экологию с программной реализацией // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Высокие технологии. Экология. Воронеж: ВГАСУ. 2015. №1. С. 8-16.
10. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В., Николенко С.Д. Математическое моделирование резервирования систем теплоснабжения в аварийных ситуациях // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 440-448.
11. Николенко С.Д., Ткаченко А.Н., Федулов Д.В. Особенности технологических схем приготовления фибробетона // Актуальные проблемы современного строительства: материалы Международной научно-технической конференции. Пенза, 2007. С. 320-323.
12. Николенко С.Д., Ставров Г.Н. Экспериментальное исследование работы фибробетонных конструкций при знакопеременном малоцикловом нагружении // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1986. № 1. С. 18-22.
13. Tkachenko A.N., Nikolenko S.D., Fedulov D.V. Theoretical estimation of fiber distribution in fiber reinforced concretes // Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture. 2011. № 3. С. 36-41.

Буянов Виктор Иванович – доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. 8 (473) 271-30-00

Сазонова Светлана Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Sazonovappb@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

УДК 504.054:621.1.032:54.06(470.324)

Е.Г. Давыдова, И.Н. Воропаева, А.Р. Тишкова,
Т.А. Стрельникова, В.С. Бахметьева

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ВОРОНЕЖСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Проведено исследование химического состава поверхностных вод Воронежского водохранилища в районе ВОГРЭСовского моста в осенний период 2014 и 2015 годов. Установлено превышение ПДК по ряду показателей. Показано, что вода воронежского водохранилища относится к 4-му классу, разряд - а: грязная по значению УКИЗВ.

Ключевые слова: гидрохимические показатели загрязненности, ПДК, УЗКИВ, природная вода

E.G. Davydova, I.N. Voropaeva, A.R. Tishkova,
T.A. Strelnikova, V.S. Bakhmeteva

ESTIMATION OF QUALITY OF VORONEZH RESERVOIR SURFACE WATER WITH APPLYING THE COMPLEX INDICATORS OF THE POLLUTION DEGREE

The chemical composition of the surface waters of the Voronezh Reservoir near VOGRESS bridge in autumn 2014 and 2015 was studied. The excess of maximum concentration limit on a number of indicators was found. It is shown that the water of the Voronezh reservoir on the value of combinatorial water pollution index belongs to the 4th class level a: dirty.

Keywords: hydrochemical indicators, maximum allowable concentrations (SMACs), Specific combinatorial water pollution index (SCWPI), natural water

Введение. Воронежское водохранилище представляет собой не безпроблемный с экологической точки зрения объект. В докладах Управления по экологии и природопользованию Воронежской области в части состояния водных ресурсов региона [1-3] отмечается, что с 2011 г. количество принятых решений о предоставлении водных объектов области в пользование с целью забора воды и сброса сточных вод в поверхностные водные объекты растет, а показатели сброса, в том числе и загрязненных сточных вод снижаются. Кроме выпуска очищенных промышленно-бытовых стоков с очистных сооружений, химический состав воды Воронежского водохранилища находится под влиянием поступающих сточных и ливневых вод с городской территории, выпуска очищенных промышленно-бытовых стоков с очистных сооружений левобережной части Воронежа (ООО "Левобережные очистные сооружения", на которые в том числе идут сточные воды ОАО "Воронежсинтезкаучук"; ЗАО "Воронежский шинный завод"; ОАО "Электроприбор") [1-3]. На фоне снижения показателей сброса отмечается, что качество отводимых поверхностных стоков не соответствуют категории нормативно чистых вод, при этом с территории населенных пунктов большое количество загрязняющих веществ попадает в водоем ввиду недостаточно развитой системе ливневой канализации. В 2014 г. в целях улучшения экологической ситуации был проведен конкурс на лучшую концепцию реновации Воронежского водохранилища, в результате 2 победившие компании предложили ряд мер по улучшению состояния воды, включающие развитие инфраструктуры на ВОГРЭСовской дамбе [3].

В результате опроса городского населения на тему оценки состояния воды Воронежского водохранилища, проводимого для привлечения внимания к проблеме загрязнения природных вод, горожанами отмечается неприятный запах воды, особенно вблизи ВОГРЭСовского моста, наличие испарений, обусловленных видимым сбросом нагретой воды, в местах сброса, периодическое присутствие на поверхности рыбы, движения которой носят конвульсивный характер. Также было отмечено уменьшение количества водорослей вблизи берега в 2015 году.

Состояние воды Воронежского водохранилища, находящегося в черте города, а также интерес к результатам работ по улучшению ситуации за 2015 год, по сравнению с 2014, обусловили актуальность и цель нашего исследования.

Методы исследования. Пробоотбор воды осуществляли в районе ВОГРЭСовского моста в нескольких точках в осенний период на протяжении 2-х лет (ГОСТ 31861-2012, ГОСТ 17.1.5.05-85, ГОСТ 17.1.4.01-80, Р52.24.353-2012). Химические показатели природной воды определяли с применением методов гравиметрии, фотометрии, турбодиметрии, титриметрии, флуориметрии, согласно методиками количественного химического анализа реестра методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф) согласно таблице 1.

Таблица 1

Необходимый перечень методик ПНД Ф, допущенных для целей государственного и производственного экологического контроля в области природопользования и охраны окружающей среды.

1	рН	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97
2	Сухой остаток	ПНД Ф 14.1:2.114-97
3	Ион аммония	ПНД Ф 14.2:4.209-05
4	Нитрит - ион	ПНД Ф 14.1:2.3-95
5	Нитрат - ион	ПНД Ф 14.1:2.4-95
6	Сульфаты	ПНД Ф 14.1:2.159-2000
7	Железо	ПНД Ф 14.1:2.2-95
8	Медь	ПНД Ф 14.1:2.48-96
9	Цинк	ПНД Ф 14.1:2.60-96
10	Марганец	ПНД Ф 14.1:2.61-96
11	ХПК	ПНД Ф 14.1:2.100-97
12	БПК ₅	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97
13	Нефтепродукты	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98
14	Хлориды	ПНД Ф 14.1:2.96-97
15	Фосфат - ион	ПНД Ф 14.1:2.112-97

Результаты исследований. Химический состав Воронежского водохранилища глубоко и регулярно изучался учеными Воронежского госуниверситета с момента введения его в эксплуатацию [6]. Так в первый же год эксплуатации в воде обнаружены азот аммонийный, нитритный, железо, медь, нефтепродукты, СПАВы.

Результаты количественного определения загрязняющих веществ в пробах воды водохранилища на сегодняшний день в сравнении с нормативами для водных объектов рыбохозяйственного водопользования [4] приведены в таблице 2.

Установлено, что вода относится к слабощелочным водам, согласно классификации по водородному показателю [5].

Показано превышение ПДК по общему железу, меди, марганцу, азоту нитритному, аммонийному, фосфатам, ХПК, БПК₅ и нефтепродуктам на протяжении всего исследуемого

периода. Наблюдается возрастание содержания железа, марганца, нефтепродуктов, нитритов и фосфатов в 2015 по сравнению с 2014. Тенденция снижения загрязнения наблюдается по содержанию меди, ХПК, БПК₅, азоту аммонийному (Рисунок).

Таблица 2

Сводная таблица средних значений концентраций загрязняющих веществ в поверхностной воде Воронежского водохранилища в осенний период за 2014-2015 гг.

№ п/п	Определяемая характеристика	Норматив ПДК	Осенний период	
			2014 г.	2015 г.
1	рН	6,5-8,5	7,8±0,20	7,2±0,20
2	Сухой остаток, мг/дм ³	1000	387±73,53	420±79,80
3	NH ₄ ⁺ (по азоту), мг/дм ³	0,5/0,39	1,60±0,22 (1,2)	0,95±0,13 (0,74)
4	NO ₂ ⁻ (по азоту), мг/дм ³	0,080	0,12±0,03 (0,036)	0,13±0,03 (0,040)
5	NO ₃ ⁻ (по азоту), мг/дм ³	40	18,2±3,28 (4,1)	24±4,32(5,4)
6	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	100	57±11,40	62±12,40
7	Общее железо, мг/дм ³	0,1	0,42±0,08	0,49±0,09
8	Медь, мг/дм ³	0,001	0,004±0,002	0,002±0,001
9	Цинк, мг/дм ³	0,010	0,006±0,002	0,007±0,002
10	Марганец, мг/дм ³	0,010	0,058±0,016	0,063±0,018
11	ХПК, мг/дм ³	не более 15	29,60±7,10	18,10±4,34
12	БПК ₅	не более 2,0	3,85±1,00	3,67±0,95
13	СГ, мг/дм ³	300	58,00±6,38	64,00±7,04
14	PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	0,61	0,80±0,09	0,97±0,11
15	Нефтепродукты, мг/дм ³	0,0084	0,12±0,04	0,17±0,06

Превышение ПДК

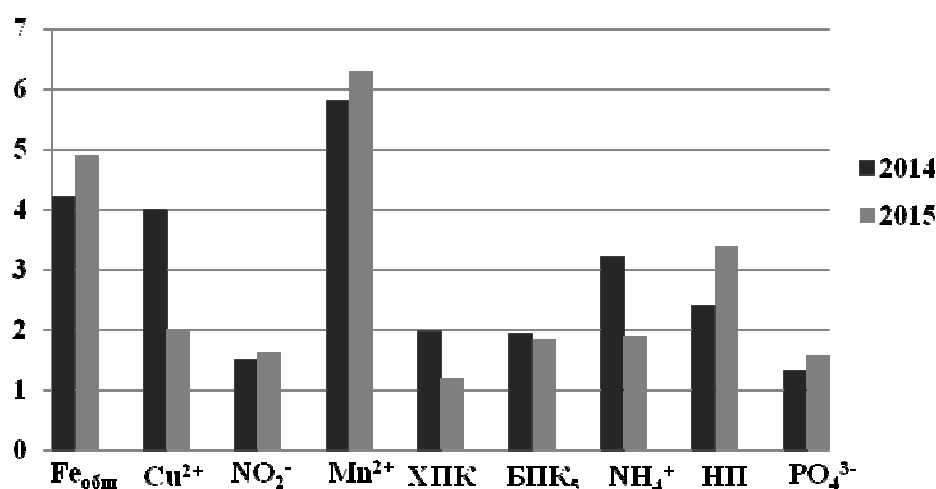


Рисунок. Распределение величин превышения ПДК загрязняющих веществ на протяжении исследуемого периода

В районе ТЭЦ-1, как отмечается авторами [7] наблюдается гидрохимическая аномалия тяжелых металлов, а также нефтепродуктов в прибрежной части водохранилища в левобережной зоне. Однако, превышение исследуемых металлов было установлено нами во всех исследуемых точках отбора, в том числе и в правобережной зоне. Возрастающее

количество нефтепродуктов, тяжелых металлов, вероятно, связано с тем, что качество стоков и условно-чистых вод, отводимых с близлежащих промышленных предприятий, а также система ливневых стоков не улучшились. Следует отметить вклад строительного комплекса в общее загрязнение.

Присутствие испарений в районе ТЭЦ, вероятно обусловлено сбросом нагретых сточных вод и представляют собой "тепловое загрязнение", при котором возникает угроза изменения термического режима водоёма, что приведет к снижению кислорода в воде и, следовательно, к изменениям в экосистеме водоёма.

Используя показатели комплексной оценки загрязненности исследуемой воды установлен класс качества воды. Применение индекса УКИЗВ обусловлено учетом всех гидрохимических показателей при его расчете, что предполагает точную оценку состояния поверхностных вод. Расчет показателей был проведен согласно методике [8]. Коэффициент комплексности составил 60% в 2014 и 2015 гг. **Повторяемость случаев загрязненности** составила 100%, что позволяет классифицировать загрязненность воды по этому признаку как **устойчивую**. По кратности превышения ПДК уровень загрязненности оценивается как **средний**.

Некоторые расчетные показатели для вычисления значения комбинаторного индекса загрязненности приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Значения комбинаторного индекса загрязненности воды.

№ п/п	Определяемая характеристика	$\bar{\beta}_i = \frac{\sum \beta_i = \sum_i^{n_i} \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}}{n_i}$	S_{β}	S_i
1	NH_4^+ , мг/дм ³	2,55	2,07	8,28
2	NO_2^- , мг/дм ³	1,56	1,56	6,24
3	Общее железо, мг/дм ³	4,55	2,32	9,28
4	Медь, мг/дм ³	3,00	2,13	8,52
5	Марганец, мг/дм ³	6,05	2,51	10,04
6	ХПК, мг/дм ³	1,59	2,06	8,25
7	БПК ₅	1,88	1,88	7,52
8	НП, мг/дм ³	2,90	2,11	8,44
9	PO_4^{3-} , мг/дм ³	1,45	1,45	5,80

Согласно полученным значениям УКИЗВ 4,825 установлено, что исследуемая вода относится к **4-му классу, разряд - а: грязная**.

Выводы. В результате проведенных исследований были определены приоритетные загрязняющие вещества и показатели вод Воронежского водохранилища, к которым относятся марганец, железо общее, медь, аммоний-ион и нефтепродукты. Качество вод по значению индекса УКИЗВ – как вода «грязная» (4 класс, разряд «А»). Результаты исследований позволяют указать на наличие большого вклада техногенного фактора в загрязнение поверхностных вод водохранилища и рекомендовать основные меры водоохраных мероприятий обратить на усовершенствование и развитие методов очистки сточных вод, сбрасываемых в водохранилище. На сегодняшний в литературе присутствует многообразие исследований материалов, используемых для очистки сточных вод, а также особенностей взаимодействия материал-загрязняющее вещество [9-11]. Многочисленные методы очистки включают в том числе комбинированные приемы очистки, поэтапную обработку воды несколькими методами, что позволяет для каждого конкретного случая разработать индивидуальную схему очистки, добиваясь максимального эффекта [12-15].

Список литературы

1. Доклад Управления по экологии и природопользованию Воронежской области "О состоянии окружающей среды на территории Воронежской области в 2012 г.", Воронеж, Издательский дом ВГУ, 2013 г.
2. Доклад Управления по экологии и природопользованию Воронежской области "О состоянии окружающей среды на территории Воронежской области в 2013 г.", Воронеж, Издательский дом ВГУ, 2014 г.
3. Доклад Управления по экологии и природопользованию Воронежской области "О состоянии окружающей среды на территории Воронежской области в 2014 г.", Воронеж, Издательский дом ВГУ, 2015 г.
4. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству № 20 от 18.01.2010 г.; ГН 2.1.5.1315-03; СанПиН 2.1.5.980-00
5. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебник. Санкт-Петербург - гидрометеоздат. 2001. 444 с.
6. А.Г. Курдов, В.А. Дмитриева. Воронежское водохранилище 30 лет спустя / Вестник ВГУ, серия география и геоэкология, 2002, № 1. С.124-127.
7. Бочаров В.Л., Бугреева М.Н., Строгонова Л.Н., Шкляр М.И. Сравнительная гидрогеохимическая характеристика поверхностных и подземных вод воронежского водохранилища. Вестник Воронежского университета. Серия Геология. 2004. №1. С.159-165.
8. РД 52.24.643-2002, Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям, Росгидромет, 2002.
9. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 6. С. 994-1001.
10. Kotova D.L., Krysanova T.A., Davydova E.G. The mutual influence of imino acids and phenylalanine on the dynamic characteristics of sorption on KU-2 × 8 sulfocation exchanger in the H form. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008. Т. 82. № 13. С. 2255-2259.
11. Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Анисимов М.В. Сорбция формальдегида и воды природными и термообработанными клиноптилолитом и монтмориллонитом. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 445-452.
12. N. Abdel-Raouf, A.A. Al-Homaidan, I.B.M. Ibraheem. Microalgae and wastewater treatment / Saudi Journal of Biological Sciences. Volume 19. Issue 3. July 2012. Pages 257–275.
13. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Малоотходный процесс очистки воды от некаля / Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 1 (41). С. 37-47.
14. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии. Автореф. дисс. доктора хим. наук. - Воронеж, 2003. – 48 с.
15. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Применение мембран для удаления органических веществ // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 2 (9). С. 119-129.

Давыдова Екатерина Геннадьевна - к.х.н., доц. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: davydova_eg@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473) 2-71-76-17.

Воропаева Ирина Николаевна - научный консультант, инженер БУВО "Центр аналитических исследований"

Тишкова Анастасия Романовна - студентка Воронежского ГАСУ, СТИ, гр. 18216

Стрельникова Татьяна Александровна - студентка Воронежского ГАСУ, СТИ, гр. 18216

Бахметьева Виолетта Сергеевна - студентка Воронежского ГАСУ, СТИ, гр. 18216

УДК 541.18

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

НИЗКООСНОВНЫЕ АНИОНИТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССОЛИВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Наряду с коагуляцией и специальными пористыми анионитами примеси органической природы удаляются и обессоливающими анионитами. Выявлен их вклад в процессе очистки воды от гуминовых и фульвокислот.

Ключевые слова: природные воды, гуминовые и фульвокислоты, аниониты, сорбция

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

APPLYING THE LOW BASICITY ANION EXCHANGERS IN DESALTING NATURAL WATERS TECHNOLOGY

In addition to the coagulation and special porous anion exchangers impurities of organic nature are removed by desalted anion exchangers. The contribution of this method to the process of water purification from humic and fulvic acids was revealed.

Keywords: natural water, humic and fulvic acids, anion exchangers, sorption

Введение. Основное количество обессоленной воды (деионат) для нужд атомной и теплоэнергетики, а также для прецизионных производств получают методом ионного обмена [1,2]. Органические вещества, содержащиеся в природных водах, мешают этому процессу [3,4], конечным продуктом которого является высокоомный глубоко-обессоленный фильтрат.

Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) являются причиной цветности природных вод. Удаление этих веществ при подготовке воды для технических нужд проводят разными методами, однако чаще всего достигнутый уровень очистки бывает недостаточным [1,3,4]. Указанные кислоты, попадая в деионат, снижают его качество: падает удельное электрическое сопротивление и уменьшается значение рН, да и их присутствие в воде недопустимо.

По термину “гумусовые кислоты” понимаются гуминовые и фульвокислоты - высокомолекулярные соединения, содержащие конденсированные ядра (плоские сетки полимеризованного углерода) и боковые цепи, состоящие из аминокислот, сахаров и других соединений. ГК отличаются от ФК большей молекулярной массой и меньшим количеством кислотных групп. ГК и ФК имеют общие черты строения молекул.

Наблюдением за работой ряда промышленных ионообменных систем установлено, что при деионизации природных вод, содержащих органические вещества, происходит удаление последних не только на стадии предочистки (реагентная коагуляция, сорбция пористыми анионитами или их сочетанием), но и анионитами при ОН-анионировании воды с целью удаления анионов сильных и слабых (угольной и кремниевой) кислот [3]. Этот процесс в водоподготовке называют “отравлением” ионитов и считают его крайне нежелательным обстоятельством.

Однако при высоких требованиях производства к качеству обессоленной воды по содержанию органических примесей способность обессоливающих анионитов поглощать органические вещества природных вод является положительным фактом, так как это позволяет получать деионат с меньшим остаточным содержанием примесей органического характера.

В связи с необходимостью повышения качества ультрачистой воды желательнее иметь в арсенале ионообменников такие, которые наряду с высокой обменной емкостью по анионам минеральных кислот обладают также сорбционной способностью в отношении органических веществ, в том числе ГК и ФК, и могут десорбировать их в процессе обычной щелочной обработки.

Эксперимент. Нами проведен анализ воды около 40 источников в разное время года [5]. Результаты исследований показали, что в воде открытых водоемов, особенно имеющих желтоватый оттенок, среди многих классов органических веществ в наибольших количествах присутствуют гуминовые (до 1 мг/л) и фульвокислоты (до 30 мг/л). При этом ФК всегда больше, чем гуминовых, в 10-30 раз. В водах подземных гумусовых кислот очень мало – до 0,02 мг/л ГК и до 1,0 мг/л ФК при перманганатной окисляемости (ПО) < 2 мг O₂/л (для справки: окисляемость дистиллированной воды 0,3-0,8 мг O₂/л).

Исследование на модельных растворах. В установках обессоливания воды из отечественных анионитов на первой ступени деминерализации для удаления анионов кислот чаще всего используют низкоосновные иониты АН-31 и ЭДЭ-10П на эпихлоргидриновой матрице. Способность последних поглощать органические вещества при разовых определениях качества воды отмечалась нами ранее [3]. Представлялось полезным провести более подробную оценку технологических возможностей данных ионитов, оценить их вклад в процесс удаления органических веществ, в том числе ГК и ФК, а также исследовать гранулированные аналоги АН-31Г и ЭДЭ-10ПГ.

Зависимость обменной емкости по минеральным кислотам и сорбционной емкости по органическим веществам образцов данных анионитов от ряда параметров выявляли методом выходных кривых. При определении рабочей динамической обменной емкости (РДОЕ) по анионам сильных минеральных кислот использовали смешанные растворы серной и соляной кислот в соотношении $C_{HCl} : C_{H_2SO_4} = 1:1,5$ при суммарной концентрации 3 и 7 ммоль/л. Линейную скорость потока раствора (u) выдерживали равной 7 и 20 м/ч, что соответствует режимам сорбционной очистки и деминерализации воды. Проведено 7 циклов сорбции-десорбции. Результаты определения РДОЕ сведены в табл. 1.

Таблица 1

Рабочая динамическая обменная емкость (РДОЕ) ионитов при разной скорости фильтрации раствора

№ фильтроцикла	u , м/ч	РДОЕ (± 10), ммоль-экв/л			
		АН-31	АН-31Г	ЭДЭ-10П	ЭДЭ-10ПГ
3	20	910	1340	910	1050
4	20	950	1300	880	990
5	20	920	1320	900	940
6	7	1360	1520	920	920
7	7	1320	1560	950	920

Из приведенных в табл. 1 данных следует ярко выраженная зависимость РДОЕ анионита АН-31 от скорости потока. Так, ее снижение с 20 до 7 м/ч весьма заметно повысило значение РДОЕ (на 44 %) и его гранулированного аналога (на 18 %). В то же время РДОЕ образцов ионитов марки ЭДЭ-10П сохранилась на прежнем уровне. Это можно объяснить наличием в структуре последнего кроме слабо диссоциированных вторичных и третичных аминогрупп сильно диссоциированных групп четвертичного аммониевого

основания (до 20 %) [6]. Они обладают хорошими кинетическими свойствами и компенсируют невысокие кинетические характеристики низкоосновных ионогенных групп.

Следует отметить высокую рабочую обменную емкость анионита АН-31Г в обоих режимах опытной проверки: его РДОЕ при скорости 20 м/ч выше таковой у других образцов даже при $u=7$ м/ч.

Сорбционную активность анионитов в гидроксидной и хлоридной ионной формах в отношении фульвокислот также исследовали в динамическом режиме в оптимальных условиях, выявленных в работах [7-8]. Модельный раствор содержал 2,8-3,0 ммоль/л анионов сильных кислот и 8-10 мг/л ФК. Последние выбраны для работы потому, что в природных водах их всегда больше, чем ГК [5]. Кроме того именно они остаются в большем количестве в предварительно подготовленной воде, обработанной коагуляционным (и) или сорбционным методами [3]. Критерий окончания фильтроцикла - достижение концентрационного отношения $C/C_0=0,2$, где C и C_0 соответственно концентрация ФК в фильтрате и исходном растворе.

Установлено, что сорбционная емкость по фульвокислотам обоих образцов анионита АН-31 в солевой форме выше, чем в гидроксидной. Для анионита ЭДЭ-10П наблюдается обратная зависимость, характерная для высокоосновных анионитов. Следовательно, даже 20-ти процентов сильноосновных функциональных групп в ионите достаточно для того, чтобы полифункциональный анионит вел себя аналогично высокоосновному аниониту. Следует отметить, что наличие сильно ионизированных групп в данном ионите способствует увеличению сродства к ФК даже у гранулированного образца ЭДЭ-10П. Очевидно, на анионите смешанной основности в ОН-форме имеет место не только молекулярная сорбция ФК, но и ионный обмен на высокоосновных ионогенных группах. Усредненные значения РДОЕ по минеральным ионам и количество поглощенных анионитами ФК показаны в табл. 2.

Таблица 2

Сорбционная емкость анионитов по минеральным веществам и фульвокислотам в динамическом эксперименте

Анионит	РДОЕ, ммоль-экв/л ионита		Сорбировано ФК, мг/л ионита	
	u, м/ч		u, м/ч	
	7	20	7	20
АН-31	1340	930	1200	600
АН-31Г	1580	1300	240	140
ЭДЭ-10П	920	900	2600	480
ЭДЭ-10ПГ	1020	1020	1520	320

Из данных табл. 2 можно заключить, что при высоких требованиях к обессоленной воде по содержанию органических веществ целесообразно использовать негранулированные аниониты в режиме предподготовки, как дополнительную ступень кондиционирования воды в цикле ее деминерализации. Если качество воды не лимитировано присутствием органических веществ, предпочтительнее использовать анионит АН-31Г, как имеющий наибольшую обменную емкость по анионам минеральных кислот.

Обнаружено резкое падение сорбционной емкости по ФК при возрастании скорости потока раствора через иониты. Если поглощательная способность анионита АН-31 снижается при этом в 5 раз, то анионитов ЭДЭ-10П и ЭДЭ-10ПГ – только в 1,5. Из этого факта следует, что процесс сорбции фульвокислот на анионитах ЭДЭ-10П протекает с лучшими кинетическими характеристиками, чем на АН-31. Поэтому при работе фильтра с

полифункциональным анионообменником ЭДЭ-10П даже в режиме обессоливания следует ожидать получения воды с меньшим содержанием ФК.

При исследовании поглощения ФК анионитами в СГ и ОН - форме установлено возрастание поглощения ФК анионитом АН-31 при переводе его в хлоридную, то есть в солевую (отработанную) форму. Это означает, что по мере отработки ОН-анионита по анионами минеральных веществ сорбция фульвокислот должна возрасти, то есть проскок ФК должен уменьшиться, что и имеет место в действительности.

При этом анионит ЭДЭ-10П в процессе отработки по минеральным ионам сорбционную способность в отношении органических веществ снижает, то есть концентрация примесей в фильтрате возрастает. Таким образом, по мере перевода в солевую форму анионит ЭДЭ-10П теряет сорбционную активность в отношении фульвокислот, в то время как анионит АН-31 ее увеличивает.

Мы предположили, что смесь этих ионитов позволит получать воду стабильного качества, так как по мере отработки анионитов по минеральным анионам уменьшение поглощения органических примесей анионитом ЭДЭ-10П будет компенсироваться увеличением сорбции этих веществ анионитом АН-31, что и подтвердилось.

Испытанию подвергали смесь анионитов АН-31 и ЭДЭ-10П в объемном соотношении 1:1 не только в лабораторных условиях на модельном растворе фульвокислот, но и в ОН-анионитовом промышленном фильтре на речной воде. Сопоставление результатов испытаний показало, что целесообразнее было бы использовать только АН-31, так как этот анионит обладает большей обменной емкостью по анионам минеральных кислот, чем ЭДЭ-10П. Однако этого не сделано потому, что на анионите АН-31 не сорбируются анионы слабых кислот, в то время как ЭДЭ-10П с сильно диссоциирующими ионогенными группами их поглощает по ионообменному механизму, тем самым снижая нагрузку на высокоосновный анионит второй ступени обессоливания воды.

Испытания на природных водах. Исследовали роль обессоливающих анионитов в очистке реальной природной воды от органических веществ. Работу проводили на укрупненном лабораторном стенде. Речную воду обрабатывали сульфатом алюминия, и после отстаивания фильтровали через кварцевый песок. Перманганатная окисляемость снижалась с 9,8 до 4,5-5,8 мг О₂/л. Затем ее после Н-катионирования на катионите КУ-2-8 пропускали через аниониты. Объем анионитов – 100 мл, высота слоя – 35 см, линейная скорость потока – 10 м/ч. Усредненные значения перманганатной окисляемости воды приведены в табл. 3.

Таблица 3

Перманганатная окисляемость очищенной анионитами речной воды

Схема	Объем фильтрата, л	Окисляемость, мг О ₂ /л		Эффект. очистки, %
		Минимум	Максимум	
КУ-2-8 → АН-31Г	22,7	1,0	1,7	73,1
КУ-2 -8 → АН-31	41,5	1,2	1,8	70,5
КУ-2 -8 → ЭДЭ-10ПГ	41,1	1,0	1,7	70,6
КУ-2 -8 → ЭДЭ-10П	41,5	1,3	1,7	69,2
КУ-2-8 → ИА-1*	41,1	1,3	1,7	68,3

*ИА-1 – пористый сорбент для сорбции органических веществ

Оказалось, что аниониты, судя по окисляемости, поглощают органические вещества примерно с одинаковой эффективностью, в связи с чем трудно выбрать лучший из них.

Поэтому в следующей серии экспериментов проведен дифференцированный контроль остаточного содержания гумусовых кислот в фильтрате.

Для сравнения эффективности сорбции органических веществ означенные аниониты использовали в качестве фильтров первой ступени обессоливания в полной схеме подготовки речной воды с большим содержанием гумусовых кислот. Вода обрабатывалась по схеме: коагуляция сульфатом алюминия → осветление в механическом фильтре с кварцевым песком → Н-катионирование на катионите КУ-2-8 → декарбонизация продувкой сжатого воздуха → очистка от органических веществ сорбентом ИА-1-С1 → ОН-анионирование с целью удаления сильных минеральных кислот на анионите АН-31 (или ЭДЭ-10П) → фильтр смешанного действия (смесь высокоионизированных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 в соотношении по объему 1:1,5).

Коагуляцией речной воды снизили ее окисляемость с 7,2 до 3,6 мг О₂/л. Осветленную воду после механического фильтра пропускали через колонку с анионитом ИА-1, селективном к органическим примесям воды, с линейной скоростью 7 м/ч. Затем этот фильтрат подавали на 4 колонки с разными анионитами. Эффективность очистки воды рассчитана по отношению к показателям качества воды, пропущенной через анионит ИА-1. По указанной схеме обработано 100 л воды. В фильтрате кроме ГК и ФК определяли также перманганатную окисляемость (ПО). Результаты анализа приведены в табл. 4.

Таблица 4

Эффективность сорбционной очистки речной воды от органических веществ системой анионитов

Стадия очистки	ПО		ГК (±5), мкг/л		ФК (±0,25), мг/л	
	мг О ₂ /л	% очистки	мкг/л	% очистки	мг/л	% очистки
Исходная вода	7,2	-	440	-	15,20	-
Осветленная вода	3,6	50	120	73	3,50	77
После анионитов:						
ИА-1	1,9	47	64	47	1,40	61
а) АН-31Г	1,6	16	56	12	1,10	20
б) АН-31	1,4	26	20	75	0,60	56
в) ЭДЭ-10ПГ	1,7	10	48	25	0,80	44
г) ЭДЭ-10П	1,6	16	15	80	0,70	52

Из данных табл. 4 следует, что в процессе обессоливания речной воды аниониты поглощают до 20 % легкоокисляющихся веществ (судя по величине ПО). Гуминовых кислот после негранулированных анионитов становится на 75-80 %, а фульвокислот - на 50 % меньше, чем в воде только после сорбционной очистки на анионите ИА-1.

Обращает на себя внимание тот факт, что при близких значениях окисляемости воды (табл. 4, позиции а-г) содержание в ней ГК и ФК весьма различно, то есть присутствие этих кислот не является фактором, определяющим величину перманганатной окисляемости фильтрата, так как они трудно окисляются перманганатом калия.

Величина ПО воды после ФСД во всех вариантах эксперимента не превышала 0,5 мг О₂/л, концентрация гуминовых и фульвокислот в среднем 20 и 110 мкг/л соответственно.

Выводы.

1. Исследованиями сорбционного поведения анионитов в динамических условиях установлено, что промышленные аниониты АН-31 и ЭДЭ-10П существенным образом повышают степень очистки осветленной коагуляцией воды от органических веществ, в том числе гуминовых и фульвокислот.

2. Повысить эффективность их удаления можно повышением температуры [9] снижением скорости потока, так как при этом возрастает время контакта примесей и загрузки фильтра, а также использованием смешанной загрузки из монофункционального низкоосновного анионита и бифункционального, содержащего сильно диссоциированные ионогенные группы.

3. Десорбция поглощенной органики осуществляется одновременно с переводом анионитов в рабочую ОН-форму регенерацией щелочным раствором по стандартной технологии. Для более глубокого удаления органических веществ, поглощенных анионитами в рабочем цикле, можно периодически заполнять фильтр сощелочным раствором с концентрацией 3 % NaOH в 10 % NaCl и выдерживать несколько часов.

Список литературы

1. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами - М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - Киев: Вища школа, 1986. 352 с.
3. Славинская Г.В., Кузнецова Н.С., Школьный А.К. Получение обессоленной воды на предприятиях электронной техники // Электронная техника. Сер. 7. Технология и организация производства, оборудование. 1988, вып. 2 (147). С.16 –20.
4. Славинская Г.В., Кузнецова Н.С., Зеленева Л.А. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. – 1983, вып. 16. С. 101 –105.
5. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии. – Автореф. дисс. ... д.х.н. – М., Москва. 2002. 56 с.
6. Иониты. Каталог. Черкассы. 1975. 36 с.
7. Куренкова О.В., Славинская Г.В. Исследование механизма кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 6. С. 844-852.
8. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 4. С. 521-528.
9. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Давыдова Е.Г. Влияние температуры на динамические характеристики сорбции пролина и гидропролина на Н-сульфокатионообменнике КУ-2-8 // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. Т. 9, вып № 2. С. 241-246.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@mail.ru. Тел. 8 (473) 2-71-76-17

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., учитель химии кадетского корпуса (инженерной школы) ВУНЦ ВВС «ВВА» E-mail: kovov84@mail.ru.

УДК 338.2:504.03

Е.А. Жидко, В.С. Муштенко

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ЦЧР КАК ФУНКЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ ИНФОРМАЦИОННЫХ РИСКОВ

В статье рассматривается проблема обеспечения безопасного и устойчивого (антикризисного) развития хозяйствующих субъектов на примере приоритетных объектов защиты, заданных доктриной информационной безопасности РФ. Рассмотрена производственно-хозяйственная деятельность на примере предпрогнозных исследований объектов Центрально-Черноземного региона как функции их информационной безопасности

Ключевые слова: *Экологическая безопасность, информационной безопасности, окружающая среда*

E.A. Zhidko, V.S. Mushtenko

THE STUDY OF ENVIRONMENTAL POLLUTION CBER AS A FUNCTION OF THE IMPACT OF INFORMATION RISKS

The article deals with the problem of providing safe and sustainable (anti-crisis) development of economic entities on the example of the priority objects of protection specified by the information security doctrine of the Russian Federation. Reviewed production and economic activity on the example of previous research forecast of the Central black earth region objects as a function of their information security.

Keywords: *Environmental security, information security, environment*

Введение. Результаты экологических исследований как в России, так и за рубежом свидетельствуют о том, что загрязнение атмосферы - самый мощный и постоянно действующий фактор воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды (ОС). Современные масштабы экологических изменений создают реальную угрозу жизни и здоровью населения. Наиболее тревожным симптомом является даже не крайне неблагоприятное экологическое состояние, сложившееся в стране к настоящему времени, а тенденции, ясно свидетельствующие о том, что положение не только не улучшается (или хотя бы стабилизируется), но заметно ухудшается. Скорость увеличения интенсивного вредного воздействия внешних факторов вышла за пределы скорости биологического приспособления живых систем к среде обитания [1-4].

На современном этапе одной из актуальных проблем обеспечения безопасного и устойчивого (антикризисного) развития хозяйствующих субъектов (ХС) является их защищённость от угроз нарушения информационной безопасности (ИБ) с негативными последствиями для личности, общества, государства и самих ХС. Проблема должна решаться в контексте противоборства договаривающихся сторон на политической арене и конкурентной борьбы в социально-эколого-экономическом аспекте. В [5] отмечаются недостатки в её обеспечении на современном этапе. Один из них, это: «противоречивость и неразвитость правового регулирования общественных отношений в информационной сфере приоритетных объектов защиты (далее ХС).

В число приоритетных объектов защиты, согласно [5], входят системы управления экологически опасными и экономически важными производствами.

Экономически важными производствами (объектами) целесообразно считать те из них, которые способны обеспечить: потребности лиц, общества, государства в необходимом и достаточном уровне, качестве и безопасности жизни; их устойчивое антикризисное развитие в новых условиях XXI века. *Экологически опасными* являются те экономически важные производства, которые оказывают на ОС антропогенное воздействие, уровень которого превышает нормы экологической безопасности (ЭБ), создаёт угрозы качеству и безопасности жизни человека и природы.

Цель исследований – выявление причин, породивших противоречивость и неразвитость правового регулирования; обоснование мероприятий необходимых для предупреждения причин и ликвидации их негативных последствий [6-7].

Объект исследований – ЭБ социально-эколого-экономических систем (СЭЭС) Центрально-Черноземного региона (ЦЧР) на примере ТЭЦ и аэродрома «Балтимор».

Постановка задачи

Оценим достоверность полученных выводов на примере эмпирических исследований ИБ СЭЭС ЦЧР и г. Воронежа с позиций ER концепции. С этой целью используется эффективный (эмпирический) метод синтаксического, семантического и математического моделирования взаимосвязанного развития внешней и внутренней среды ХС в социально-эколого-экономическом аспекте.

Они имеют различное целевое и функциональное назначение. Например, синтаксические модели, согласно ER концепции (сущности, отношения, атрибутика), предназначены для выявления сущности изучаемых процессов [6,7]. Семантическая модель отражает количественные и качественные характеристики отношений между сущностями, приведенными в синтаксической модели. Такие отношения устанавливаются в социально-эколого-экономическом аспектах. Приводятся имена возможных исходов таких отношений, их ассоциации с именами возможных состояний устойчивости развития ХС. Семантические модели наряду с текстами содержат таблицы количественных и качественных характеристик состояний ХС, графики и структурные диаграммы отношений между рассматриваемыми сущностями и влияющей на них атрибутики (политики, реализующие их механизмы регулирования и санкции по пресечению правонарушений).

Исследования на таких моделях должны обеспечить выбор ниш перспективных рынков, в которых экологически опасные и экономически важные производства, их системы информационной безопасности, способны оставаться конкурентоспособными на мировом уровне в реально складывающейся и прогнозируемой Геополитической, др. обстановке краткосрочного, среднесрочного и долгосрочного периодов современных условий.

Результаты исследований на синтаксических и семантических моделях трансформируются в математические модели взаимосвязанного развития внешней и внутренней среды ХС требуемого целевого и функционального назначения. Они базируются на внедрении логико-вероятностно-информационного подхода и критерии оптимизации «необходимо И потенциально возможно И реально достижимо ПРИ допустимом, критическом И/ИЛИ неприемлемом информационном риске, его последствиях» [8].

Рассмотрим производственно-хозяйственную деятельность на примере предпрогнозных исследований экологически опасных и экономически важных объектов ЦЧР и городского округа Воронежа как функции их ИБ [6].

Воздействие производственно- хозяйственной деятельности отраслей ЦЧР на качество ОС соотносится с общим для России положением и характеризуется значительными выбросами вредных веществ в атмосферу, воду, накоплением отходов [1-4]. Основу экономики составляют предприятия, связанные с производством и потреблением продукции. Согласно экологической доктрине можно утверждать, что реализация ее положений невозможна без экологизации экономики. Под «экологизацией экономики», по мнению большинства исследователей данной проблемы, понимается целенаправленный процесс преобразования

экономики, направленный на снижение негативного воздействия процессов производства и потребления продукта в расчете на единицу совокупного общественного продукта России.

Основными составляющими выбросов являются следующие загрязняющие вещества (в тоннах): диоксид серы, оксиды углерода, оксиды азота, углеводороды, летучие органические соединения, пыли органические и неорганические. Всего – более 370 наименований загрязняющих веществ. Проекты организации санитарно-защитных зон по промышленным узлам отсутствуют. Большинство крупных предприятий региона построены без учета розы ветров, что создает напряженную обстановку в ряде жилых массивов, т.к. слабая проветриваемость усиливает неблагоприятное воздействие выбросов загрязняющих веществ на качество атмосферного воздуха. Исследования велись на семантических моделях которые представлены, например, в табл.1. и рис.1. [6,7].

Таблица 1.

Динамика валовых выбросов
твердых, жидких и газообразных веществ в атмосферу по ЦЧР

Показатели	Количество выбросов по годам, тыс. тонн/год				
	2009	2010	2011	2012	2013
Выбросов ЗВ в атмосферу от стационарных источников, тыс. тонн	57,982	69,041	73,824	81,228	82,108
Выбросов ЗВ в атмосферу от передвижных источников, тыс. тонн	374,7	279,330	310,457	315,806	330,36
Суммарные выбросы	432,682	384,379	384,281	397,034	409,48

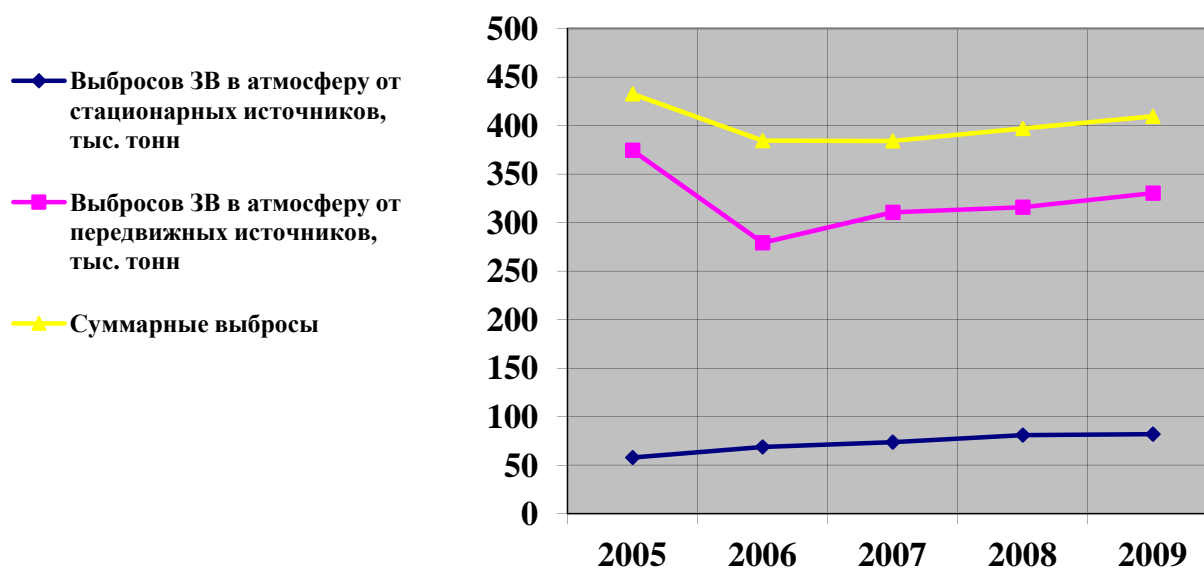


Рис. 1. Диаграмма валовых выбросов твердых, жидких и газообразных веществ в атмосферный воздух по ЦЧР (тыс. тонн/год)

Отсутствие стратегического видения у лиц, принимающих решение, а именно прогнозирования и моделирования реально складывающейся обстановки в краткосрочном, среднесрочном и долгосрочном периодах приводит к печальным последствиям. Примером служит аэродром «Балтимор» в г. Воронеже [7]. Его постройка была начата еще в тридцатые годы прошлого века, а завершена окончательно в 1953-м. В тот момент Воронеж еще не успел обрести обширной агломерацией, поэтому аэродром располагался на городских окраинах. Сегодня «Балтимор» территориально принадлежит Советскому району Воронежа. Самолетам, чтобы приземлиться на взлетно-посадочную полосу просто необходимо пролетать над жилыми массивами. Его эксплуатация доставляла массу неудобств жителям соседних домов, т.к. на настоящий момент аэродром расположен в

плотном кольце жилой застройки города, на территории которой проживает многотысячное население.

В связи с чем деятельность аэродрома:

1. Оказывает негативное влияние на безопасность для жизни и здоровья населения вследствие превышения предельно допустимого уровня шума, предусмотренного СН 2.2.4/2.1.8.562-96, ГОСТ 22283-88, что подтверждено заключениями Управления Роспотребнадзора по Воронежской области.

2. Противоречит требованиям ст.72 Воздушного Кодекса РФ, ст.103 Федеральных Правил использования воздушного пространства РФ, утв. Постановлением Правительства РФ №1084, поскольку большое количество жилых домов города находится под линией взлета и посадки самолетов.

3. Противоречит требованиям п.4 Положения об установлении запретных зон и запретных районов при арсеналах, базах и складах ВС РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ №135, поскольку в запретном районе, который должен быть создан в силу закона и составляет не менее 3 км, уже находится развитая инфраструктура города (многоэтажная и малоэтажная жилая застройка).

4. Противоречит требованиям п.8 Положения об установлении запретных зон и запретных районов при арсеналах, базах и складах ВС РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ №135, поскольку в воздушном пространстве над территорией запретного района запрещены полеты всех типов летательных аппаратов.

Угрозы и экологические последствия для ЦЧР от производственного сектора экономики и военной деятельности представлены на рис. 2.

И только в 2014 году на эту серьезную проблему обратило внимание Министерство обороны РФ.

Выводы. Анализ реально полученной информации об уровнях загрязнения ОС в зоне действия исследуемых ХС и сопоставление с принятыми нормами ЭБ показал следующее:

- противоречивость нормативов на санитарно-защитные зоны в реально складывающейся обстановке и тенденциями её развития в районе экологически опасных и экономически важных ХС;
- как следствие, снижение возможностей природы поддерживать качество и безопасность жизни населения на нормальном уровне в названных районах;
- потери конкурентоспособности экологически опасных и экономически важных ХС, их продукции на внешних и внутренних рынках.

В результате появляются угрозы устойчивости их развития как функции меры исходной информации, которой располагает лицо, принимающее решение по адекватной реакции на них.

Причины такого положения дел были выявлены с помощью теоретических и эмпирических методов исследования недостатков принятых ранее математических моделей антропогенного воздействия человека на ОС.

С целью устранения таких недостатков поставлена задача по совершенствованию и дальнейшему развитию математической модели антропогенного воздействия человека на ОС и методов исследования на ней устойчивости развития исследуемых ХС [8-11].



Рис.2. Угрозы и экологические последствия для ЦФР

Список литературы

1. Жидко Е.А., Муштенко В.С. Анализ состояния атмосферы в регионе и социально-экономические последствия загрязнения окружающей среды / В сборнике: Высокие технологии в экологии труды 11-й международной научно-практической конференции. 2008. С. 69-74.
2. Жидко Е.А., Манохин В.Я. Совершенствование организации управления экологическими рисками промышленного предприятия / Научный вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. серия: высокие технологии. экология. 2010. № 1. с. 13-17.
3. Жидко Е.А. Управление эколого-экономическими рисками как важнейший фактор эффективной деятельности предприятия // Безопасность труда в промышленности. 2011. № 3. С. 57-62.
4. Жидко Е.А. Разработка математической модели рассеивания в приземном слое атмосферы частиц золы и технология ее утилизации в строительстве. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воронеж, 2002.
5. Доктрина информационной безопасности Российской Федерации
6. Жидко Е.А. Методология исследований информационной безопасности экологически опасных и экономически важных объектов: монография / Е.А. Жидко; Воронеж. гос. арх -строит. ун-т. - Воронеж, 2015. 183 с.
7. Жидко, Е.А. Высокие интеллектуальные и информационные технологии интегрированного менеджмента XXI века: монография / Воронеж, 2014.

8. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Логико-вероятностно-информационное моделирование информационной безопасности // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2014. № 4. С. 136-140.

9. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Концепция системного математического моделирования информационной безопасности // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2 (21). С. 33.

10. Жидко Е.А. Методология формирования единого алгоритма исследований информационной безопасности // Вестник Воронежского института МВД России. 2015. № 1. С. 62-69.

11. Жидко Е.А. Методология формирования системы измерительных шкал и норм информационной безопасности объекта защиты // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 2 (97). С. 17-22.

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

E-mail: lenag66@mail.ru. Тел.89103454613

Муштенко Владимир Сергеевич – к.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: moucht@inbox.ru. Тел.(473)2-22-04-26

УДК 542.61:699.814

М.А. Преображенский, А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков, Е.В. Бабкина

К ВОПРОСУ ОБ АРХИТЕКТУРНО-ПЛАНИРОВОЧНЫХ МЕТОДАХ УМЕНЬШЕНИЯ ПОЖАРНОГО РИСКА В ПОМЕЩЕНИЯХ, В КОТОРЫХ ПРИМЕНЯЕТСЯ ТЕТРАХЛОРМЕТАН

Выполнены расчеты, демонстрирующие зависимость концентрации аэрозоля тетрахлорметана от расстояния до пола помещения. Для уменьшения пожарного риска дана рекомендация устанавливать вентиляцию в помещениях, в которых применяется тетрахлорметан, на уровне ниже 1 м.

Ключевые слова: пожарная и промышленная безопасность, пожарный риск, тетрахлорметан, производственные помещения ниже 1 м.

M.P. Preobrazhensky, A.M. Cherepakhin, O.B. Rudakov, E.V. Babkina

TO THE QUESTION OF ARCHITECTURAL PLANNING METHODS REDUCTION OF FIRE RISK IN THE PREMISES, WHICH APPLIED CARBON TETRACHLORIDE

Calculations showing the dependence of the concentration of aerosol of carbon tetrachloride from the distance from the floor of the room were made. To reduce fire risk were given the recommendation to install ventilation in the premises, which use carbon tetrachloride at a level below 1 m.

Keywords: fire and industrial safety, fire risk, carbon tetrachloride, production premises below 1 m.

В работах [1-3] нами показан потенциальный пожарный риск применения тетрахлорметана и его растворов в помещениях производственного назначения. Целью настоящей работы стали априорные расчеты, дополнительно аргументирующие необходимость соблюдения мер по снижению этого риска, в том числе архитектурно-планировочные решения, связанные с системой вентиляции.

При испарении тетрахлорметана (ТХМ) и его дальнейшем термическом разложении зависимость концентрации молекул газа от высоты при фиксированной температуре описывается распределением Больцмана, имеющем вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \quad (1)$$

где μ – молярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n_0 – концентрация при $h=0$.

В изолированном помещении суммарная масса вещества M не зависит от времени, что определяет концентрацию n_0 . Уравнение баланса в этом случае принимает вид

$$\frac{M}{\mu} N_A = \int_V n \cdot dV. \quad (2)$$

Здесь N_A – число Авогадро, V – объем изолированного помещения. Подставляя распределение Больцмана (1) в уравнение баланса (2), получим

$$\int_V n \cdot dV = n_0 S \int_0^H \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right) \cdot dh = n_0 S \frac{RT}{\mu g} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right)\right], \quad (3)$$

где S – площадь помещения, а H – его высота. В уравнении (3) учтено, что элемент объема связан с S соотношением $dV = S \cdot dh$. Подставляя выражение (3) в уравнение баланса (2) получим концентрацию n_0

$$n_0 = \frac{MgN_A}{SRT} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right) \right]^{-1}. \quad (4)$$

Следовательно, распределение Больцмана для замкнутого помещения площадью S и высотой H принимает вид

$$n = \frac{MgN_A}{SRT} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right). \quad (5)$$

При малых изменениях потенциальной энергии молекул по сравнению с кинетической энергией теплового движения выражение (5) значительно упрощается. Разлагая экспоненты с точностью до членов первого порядка, получим

$$n \approx \frac{MgN_A}{SRT} \left[\frac{\mu g H}{RT} \right]^{-1} = \frac{MN_A}{S\mu H} \quad (6)$$

В соответствии с уравнением (6) ПДК тетрахлорметана, равная 20 мг/м^3 , в помещении объемом 100 м^3 достигается при его массе в газообразной фазе, определяемой соотношением $m = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^2 = 2 \text{ (г)}$. При реализации механизма термического гидролиза ТХМ в условиях недостатка воды образуется фосген COCl_2 , ПДК которого равна 0.5 мг/м^3 . При полном гидролизе уже масса ТХМ $m = 2 \cdot 144 / (40 \cdot 99) = 0.073 \text{ (г)}$ приводит к неприемлемому токсическому загрязнению помещения. Дальнейшее термическое разложение ТХМ с выделением свободного хлора (ПДК равно 1 мг/м^3) приводит к массе тетрахлорметана, которая обеспечивает превышение ПДК, равной 0.05 г . Следует отметить, что массы ТХМ, используемые в технических устройствах, значительно превышают указанные значения. Так, например, в бытовом холодильнике масса фреона составляет $30 - 90 \text{ (г)}$. В промышленном оборудовании масса ТХМ значительно выше. Поэтому при утечке ТХМ из системы необходимо предусмотреть вентиляцию, мощность которой обеспечивает понижение концентрации до безопасного уровня за время порядка $10 - 15 \text{ мин}$.

Рассмотренная модель описывает разгерметизацию емкостей, содержащих ТХМ при термическом воздействии без взрыва. Динамика системы коренным образом меняется при взрывной разгерметизации сосудов с ТХМ. При реализации этого механизма в процессе адиабатического расширения образуется взвесь. Именно этот случай обычно реализуется в пожарной ситуации. Для него приближения равномерного распределения микрочастиц по высоте уже не адекватно системе. Кроме того, необходимо учесть и неоднородность температурного поля.

Рассмотрим вначале вертикальный градиент температуры:

$$T = T_0 + \tau \cdot h. \quad (7)$$

Положительные значения τ описывают горение в помещении, находящемся ниже рассматриваемого, а отрицательные значения коэффициента τ соответствуют горению верхних этажей. Распределение плотности микрочастиц по высоте в этом случае описывается уравнением

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{ph}{k(T_0 + \tau \cdot h)}\right). \quad (8)$$

Здесь p – среднее значение веса одной микрочастицы взвеси, k – постоянная Больцмана.

В этом случае уравнение баланса масс приобретает вид

$$\frac{Mg}{p} = n_0 \int_V \exp\left(-\frac{ph}{k(T_0 + \tau \cdot h)}\right) \cdot dV = n_0 S [F(H) - F(0)], \quad (9)$$

где введено обозначение

$$F(h) = \frac{1}{k\tau^2} \exp\left(-\frac{p}{k\tau}\right) \left[k\tau(T_0 + \tau \cdot h) \exp\left(\frac{pT_0}{k\tau(T_0 + \tau \cdot h)}\right) + pT_0 \cdot \text{Ei}\left(1, -\frac{pT_0}{k\tau(T_0 + \tau \cdot h)}\right) \right]. \quad (10)$$

Здесь $\text{Ei}(\alpha, \beta)$ – интегральная экспонента, определяемая уравнением [4]

$$\text{Ei}(\alpha, \beta) = \int_1^{\infty} \exp(-\beta \cdot t) t^{-\alpha} dt \quad (11).$$

Уравнение (9) позволяет определить плотность микрочастиц на уровне пола помещения в виде

$$n_0 = \frac{Mg}{Sp[F(H) - F(0)]}. \quad (12)$$

Следовательно, распределение плотности микрочастиц по высоте принимает вид:

$$n = \frac{Mgk\tau^2}{Sp[F(H) - F(0)]} \exp\left[-\frac{ph}{k(T_0 + \tau \cdot h)}\right]. \quad (13)$$

Умножая обе части равенства (13) на массу одной частицы и переводя плотность в единицы $\text{мг}/\text{см}^3$, получим концентрацию в виде:

$$c(\text{мг}/\text{см}^3) = \frac{M \cdot 10^3}{S[F(H) - F(0)]} \exp\left[-\frac{ph}{k(T_0 + \tau \cdot h)}\right] \quad (14)$$

Считая микрочастицы взвеси сферическими, выразим массу p через плотность ТХМ ρ и радиус частицы r в виде $p = 4\pi r^3 g\rho/3$. Средние размеры частиц взвеси могут быть измерены, например, при наблюдении рассеяния света. Поэтому последнее соотношение позволяет выразить зависимость плотности микрочастицы от высоты через легко измеряемые величины.

Исследуем теперь зависимость концентрации микрочастиц ТХМ и продуктов его термического распада от высоты для сценария, при котором очаг горения находится ниже исследуемого помещения. Проанализируем токсическое загрязнение типичного замкнутого помещения площадью 100 м^2 и высотой 4 м при взрывной разгерметизации сосудов содержащего 1 кг ТХМ. Расчеты свидетельствуют, что увеличение радиуса микрочастиц приводит к их значительной концентрации в нижних слоях воздуха замкнутого помещений. Так, например, при средних размерах частиц $r \approx 1 \text{ мкм}$, концентрация ТХМ вблизи пола помещения в 7000 раз превышает ПДК. Однако практически все заражение происходит в слое толщиной 1 см . При уменьшении размеров частиц в 10 раз ПДК превышен в нижнем слое в 3 см . Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к загрязнению все большего объема помещения. При этом, однако, на уровне дыхания людей концентрация ТХМ остается меньшей ПДК. Этот факт иллюстрирует рис. 1.

На рис. 1 видно, что ПДК достигается на высоте 0.2 м . На высоте 1.5 м концентрация ТХМ равна 0.1 ПДК.

Рассмотрим теперь сценарий пожара, при котором очаг горения находится выше исследуемого помещения. В этом случае загрязнение еще сильнее концентрируется в нижней части помещения. Так, в уже рассмотренном случае при средних размерах частиц $r \approx 1 \text{ мкм}$, концентрация ТХМ вблизи пола помещения в $8 \cdot 10^4$ раз превышает ПДК. Однако практически все заражение происходит в слое толщиной 0.1 см . При уменьшении размеров

частиц в 10 раз ПДК превышен в нижнем слое в 0.2 см. Зависимость концентрации для аэрозоли из частиц $r \approx 0.05$ мкм приведена на рис. 2.

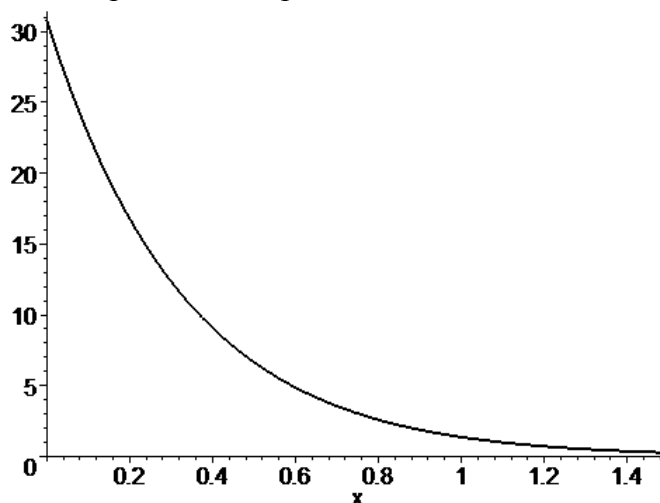


Рис. 1. Зависимость концентрации ТХМ при среднем размере частиц аэрозоли $r \approx 0.05$ мкм от расстояния до пола X. Температура на уровне пола $T_0=340$ К, температурный коэффициент $\tau = -10$ м⁻¹.

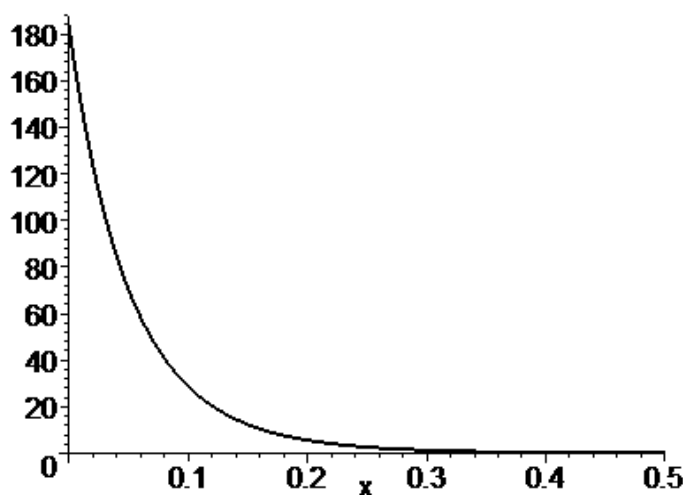


Рис. 2. Зависимость концентрации ТХМ при среднем размере частиц аэрозоли $r \approx 0.05$ мкм от расстояния до пола X.

Температура на уровне пола $T_0=300$ К, температурный коэффициент $\tau = 20$ м⁻¹. На рис. 2 видно, что ПДК достигается на высоте 0.15 м. Уже на высоте 0.5 м концентрация ТХМ равна 0.02 ПДК.

Таким образом, вне зависимости от сценария пожара при взрывной разгерметизации сосудов токсическое загрязнение на первом этапе адиабатического образования аэрозоли сосредотачивается в нижнем слое не толщиной более 20 см. При развитии пожарной ситуации аэрозоль может перейти в газовую фазу с дальнейшим термическим разложением. В этой ситуации токсическому заражению подвергается весь объем помещения. Предотвратить катастрофическое развитие ситуации можно быстро (не более чем за 3-5 с), удаляя аэрозоль из нижней части помещения. Таким образом, архитектурно-технические меры уменьшения пожарного риска состоят в оборудовании помещения, в котором используется тетрахлорметан, мощной автоматической системой вентиляции нижней его части.

Список литературы

1. Преображенский М.А., Рудаков О. Б., Черепяхин А.М. Снижение пожарного риска при применении бинарных органических растворов содержащих тетрахлорметан //Мат. III научно-практич. конф. «Техногенная и природная безопасность. ТПБ-2014». СГТУ, Саратов, 2014. - С. 68-72.
2. Преображенский М.А., Рудаков О. Б., Черепяхин А.М. Архитектурно-планировочные и технические методы снижения пожарного риска использования органических растворов тетрахлорметана // Мат. VIII Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития строительного комплекса». АИСИ, Астрахань, 2014. - С. 207-216.
3. Преображенский М.А., Черепяхин А.М., Рудаков О.Б. Влияние состава бинарных растворов на основе тетрахлорметана на их пожарную безопасность // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. - № 4 (13). - С. 81-87.
4. M. Abramowitz and I. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, 1965. Dover Publications Inc., New York, 1044 p.

Преображенский Михаил Артемьевич – доцент кафедры физики Воронежского архитектурно-строительного университета, к.физ.-мат. н.

Черепяхин Александр Михайлович – ведущий инженер Воронежского филиала ФГБУ «РОСДОРНИИ»

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

Бабкина Екатерина Владимировна – инженер I категории кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета,

E-mail: yekaterina.babkina@yandex.ru, Тел.: (473) 2-71-76-17.

ОХРАНА ТРУДА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

УДК 331.45: 574

Е.И. Головина, С.А. Сазонова, С.Д. Николенко, М.В. Манохин, В.Я. Манохин

ИНТЕГРАЛЬНАЯ БАЛЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЯЖЕСТИ ТРУДА ОПЕРАТОРОВ СМЕСИТЕЛЕЙ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЗАПЫЛЕННОСТИ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Рассматриваются результаты вычислительного эксперимента, проведенный в условиях высокой запыленности рабочей зоны, целью которого является оценка условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов по показателям вредности и опасности производственной среды на основе интегральной балльной оценки тяжести труда.

Ключевые слова: вычислительный эксперимент, тяжесть труда, запыленность.

E.I. Golovina, S.A. Sazonova, S.D. Nikolenko, M.V. Manohin, V.Ja. Manohin

INTEGRAL ESTIMATION ON POINT SCALE THE SEVERITY OF WORK OPERATORS MIXERS ASPHALT PLANT IN EXTREMELY DUSTY CONDITIONS WORKPLACE

The results of computational experiments conducted in extremely dusty conditions of the working area, the purpose of which is to assess the working conditions of operators of coating plants in terms of hazards and risks in the production environment based on an integrated assessment of the severity of Work.

Keywords: computational experiment, the severity of labor, dust.

Рассмотрим учтенные при оценке тяжести труда характер и условия труда, возникающие от воздействия опасных и вредных производственных факторов на рабочих местах операторов смесителей асфальтобетонных заводов (АБЗ). Условия и характер труда в зависимости от вредных и опасных факторов на рабочих местах определяются с целью: установления приоритетности в проведении оздоровительных мероприятий; создания банка данных по существующим условиям труда; назначения административно-экономических санкций в связи с неблагоприятными условиями труда; аттестации рабочих мест.

Оценку условий труда по гигиеническим критериям: микроклимату, освещению, содержанию вредных веществ в воздухе, ионизирующим излучениям, шуму и вибрации, а также показателям тяжести и напряженности трудового процесса проводят в соответствии с требованиями Р 2.2.0 13-94 "Гигиена труда. Гигиенические критерии оценки условий труда по показателям вредности и опасности факторов производственной среды, тяжести и напряженности трудового процесса".

Классы условий труда по показателям тяжести трудового процесса оцениваются по физической динамической нагрузке, выраженной в единицах внешней механической работы за смену (кг×м) при:

- 1) региональной нагрузке (с преимущественным участием мышц рук и плечевого пояса) при перемещении груза на расстояние до 1 м;
- 2) общей нагрузке (с участием мышц рук, корпуса, ног) при: перемещении груза на расстояние до 1 м; перемещении груза на расстояние более 5 м;
- 3) массе поднимаемого и перемещаемого груза вручную (кг): подъем и перенесение (разовое) тяжестей при чередовании с другой работой (до двух раз); подъем и перенесение тяжестей постоянно в течение рабочей смены;

- 4) суммарной массе грузов, кг, перенесенных в течение каждого часа смены: с рабочей поверхности; с пола;
- 5) стереотипных рабочих движениях (количество за смену): при локальной нагрузке (с участием мышц рук и плечевого пояса);
- б) статической нагрузке (ее величина при удержании груза и приложении усилий), кгс.

Классы условий труда по показателям напряженности трудового процесса определяются по: интеллектуальной нагрузке (содержание работы, восприятие сигналов и их оценка, степень сложности задания, характер выполняемой работы); сенсорной нагрузке (длительность сосредоточенного наблюдения, плотность сигналов и сообщений в среднем за 1 ч работы, число производственных объектов одновременного наблюдения, нагрузка на зрительный анализатор, нагрузка на слуховой анализатор при производственной необходимости восприятия речи или дифференцированных сигналов); эмоциональной нагрузке (степень ответственности, степень риска для собственной жизни, степень риска для других лиц); монотонности нагрузки (число элементов, необходимых для реализации простого задания или многократно повторяющихся операций; продолжительность выполнения простых производственных заданий или повторяющихся операций); режиму работы (фактическая продолжительность рабочего дня, сменность работы).

В соответствии с Федеральным Законом ФЗ №426 от 28.12.13 (ред. от 13.07.2015) "О специальной оценке условий труда, в настоящее время не проводится аттестация рабочих мест, а проводится специальная оценка условий труда. В статье 3, п. 2 сказано, что классы (подклассы) условий труда на рабочих местах устанавливаются по результатам проведения специальной оценки условий труда. На рабочем месте, в соответствии статьей 8, п. 4, оценка условий труда проводится не реже чем один раз в пять лет. Экспертом на рабочих местах проводится в соответствии со статьей 10, п. 6 идентификация опасных и вредных производственных факторов.

Согласно вышеуказанному ФЗ условия труда подразделяются по степени вредности и опасности на 4 класса: оптимальные, допустимые, вредные и опасные. При этом вредные условия труда (3 класса) подразделяются на 4 подкласса. В статье 14, п. 4 говорится о том, что к вредным условиям труда третьего класса относятся такие условия, при которых по уровню воздействия опасные и вредные факторы превышают нормативные гигиенические уровни. Они подразделяющиеся по подклассам четырех степеней вредности по условиям труда.

Оценка условий труда производится с учетом комбинированного и сочетанного действия производственных факторов. На основании результатов измерений оценивают условия труда для отдельных факторов и определяют общую оценку условий труда по степени вредности и опасности. Определение категорий тяжести труда операторов смесителей АБЗ выполнено на основе интегральной балльной оценки тяжести труда по зависимости:

$$T = (x_{\max} + [(6 - x_{\max}) / (6(n - 1))] \sum_{i=1}^n x_i) \cdot 10, \quad (1)$$

где x_i – балльная оценка по i -му из учитываемых факторов, иными словами это локальная балльная оценка; x_{\max} – наивысшая из полученных частных балльных оценок x_i , n – число учитываемых факторов без учета одного фактора x_{\max} .

При определении категорий тяжести труда были выделены следующие факторы рабочей среды, реально действующие на человека: температура воздуха на рабочем месте в помещении; токсичность газов; высокая концентрация промышленной пыли в рабочей зоне оператора смесителя АБЗ; уровень промышленного шума; освещенность рабочего места; интенсивность теплового излучения; физическая динамическая и статическая нагрузки; нервно-эмоциональная нагрузка. Наиболее тяжелые факторы воздействия, которые дают

максимальную оценку, являются: токсичность газов (бенз(а)пирен) и более чем в 30 раз превышение пыли по ПДК.

Период эксплуатации АБЗ на большей части территории России определяется теплым периодом года с апреля по ноябрь и составляет порядка 1500 часов работы смесителей, технологические схемы которых сравнимы с рассмотренными в работе [1]. Утилизация ТБО на АЗС проводится как правило в зимний период при реконструкции и профилактике асфальта - смесительных установок. Экологическая оценка технологий переработки ТБО рассмотрена в работах [2, 3]. Анализ критериев экологической опасности на вредных производствах сделан в работе [4] и может быть использован для оценки экологической обстановки на АБЗ.

В заключение отметим, что при оценке условий труда на АБЗ необходимо учитывать возможные опасности производственного процесса при подаче газа, необходимого для подогрева асфальтобетона. Не герметичность трубопроводных систем подающих газ для технологического процесса, а так же возможные выбросы мазута, могут привести к авариям, предупреждение которых рассмотрено в работах [5, 6, 7], с выбросами опасных веществ [8] и взрывами, влекущие за собой опасность для жизни и здоровья работающих на АБЗ. В этом случае совместно с рассматриваемой задачей, потребуется так же комплексное решение целого ряда вспомогательных инженерных задач, относящихся к задачам обеспечения конструктивной надежности при монтаже [9, 10, 11, 12] и безопасности при эксплуатации [13] инженерных систем и сооружений. Решение поставленных задач будет способствовать повышению надежности технологических процессов на АБЗ [14], а следовательно, улучшать условия труда [15] на вредном и опасном производстве.

Выводы. Результаты расчета по девятнадцати факторам воздействия показали, что тяжесть труда оператора смесителей соответствует шестой категории - сверх экстремальной. Разработка мероприятий по снижению тяжести труда является задачей для дальнейших исследований. Для комплексной оценки безопасности труда необходимо решить комплексно целый ряд дополнительных инженерных задач.

Список литературы

1. Николенко С.Д., Ткаченко А.Н., Федулов Д.В. Особенности технологических схем приготовления фибробетона // В сборнике: Актуальные проблемы современного строительства материалы Международной научно-технической конференции. - Пенза, 2007. С. 320-323.
2. Манохин В.Я. Научно-практические и методологические основы экологической безопасности технологических процессов на асфальтобетонных заводах // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербург, 2004.
3. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А., Головина Е.И. Геоэкологические факторы и нормы накопления твердых бытовых отходов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 370-376.
4. Николенко, С.Д. Влияние параметров автомобильных дорог на экологическую безопасность // В сборнике: Научно-методическое обеспечение создания военной инфраструктуры вооруженных сил Российской Федерации. Москва, 2009. С. 229-236.
5. Сазонова С.А., Манохин В.Я. Оценка надежности систем газоснабжения при проведении вычислительных экспериментов с ординарными отказами линейных элементов // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Высокие технологии. Экология. Воронеж: ВГАСУ, 2015. №1. С. 138-147.
6. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В., Николенко С.Д. Математическое моделирование резервирования систем теплоснабжения в аварийных ситуациях // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 440-448.

7. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Концепция системного математического моделирования информационной безопасности // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2(21). С. 33.
8. Золотарев В.Л., Манохин В.Я., Николенко С.Д., Сазонова С.А. Прогнозирование влияния выбросов аварийно химически опасных веществ на людей и экологию с программной реализацией // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2015. № 1. С. 8-16.
9. Михневич И.В., Николенко С.Д., Черемисин А.В. Сравнительное исследование характеристик материалов, применяемых в быстровозводимых сооружениях // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 1 (41). С. 48-55.
10. Михневич И.В., Николенко С.Д., Попов В.А. К вопросу о защитных свойствах быстровозводимых сооружений на основе пневмоопалубки // В сборнике: Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: сборник статей по материалам III всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Воронеж, 2012. С. 234-237.
11. Николенко С.Д., Манохин В.Я., Коптелова А.С. К оценке надежности пневматической опалубки // В сборнике: Высокие технологии в экологии. Труды 10-ой Международной научно-практической конференции. 2007. С. 188-194.
12. Михневич И.В., Николенко С.Д., Казаков Д.А. Использование заполнителей в быстровозводимых сооружениях на основе пневмоопалубки // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2015. № 3 (39). С. 39-45.
13. Колотушкин В.В., Николенко С.Д. Безопасность жизнедеятельности при эксплуатации зданий и сооружений. Воронеж: ВГАСУ, 2009.
14. Надежность технических систем и техногенный риск: учебн. пособие / сост.: С.А. Сазонова, С.А. Колодяжный, Е.А. Сушко; Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 148 с.
15. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я., Головина Е.И. Результаты вычислительного эксперимента по оценке условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2016. № 1 (12).

Головина Елена Ивановна – старший преподаватель кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00111@vgasu.vrn.ru.
Тел. 8 (473)271-30-00

Сазонова Светлана Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Sazonovappb@vgasu.vrn.ru.
Тел. 8 (473)271-30-00

Николенко Сергей Дмитриевич – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: nikolenkoppb1@yandex.ru.
Тел. 8 (473)271-30-00

Манохин Максим Вячеславович – ассистент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: fellfrostqtw@gmail.com.
Тел. 8 (473)271-30-00

Манохин Вячеслав Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: manohinprof@mail.ru.
Тел. 8 (473)271-30-00

УДК 338.2:504.03

Е.А. Жидко, В.С. Муштенко

СИСТЕМА ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ НА ПРЕДПРИЯТИИ КАК НЕОБХОДИМЫЙ ФАКТОР ОРГАНИЗАЦИИ УПРАВЛЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬЮ ТРУДА

В статье рассматривается проблема обеспечения управления безопасностью труда на предприятии на основе создания системы информационной поддержки. Которая способствует анализу текущей ситуации и принятия управленческих решений по предотвращению вероятности возникновения нежелательных для предприятия событий, таких, как чрезвычайные происшествия, несчастные случаи и улучшения условий труда.

Ключевые слова: система информационной безопасности, охрана труда, угрозы нарушения

E.A. Zhidko, V.S. Mushtenko

INFORMATION SUPPORT SYSTEM IN THE ENTERPRISE AS AN ESSENTIAL FACTOR IN THE ORGANIZATION OF MANAGEMENT SAFETY

The article considers the problem of providing the management of occupational safety on the basis of creating an information support system. Which contributes to the analysis of the current situation and managerial decision-making to prevent the likelihood of the occurrence of undesirable for company events, such as emergencies, accidents, and improve working conditions.

Keywords: system of information safety, labor protection, threatened breach

Обеспечение производственной безопасности на предприятии имеет важнейшее экономическое, экологическое и социальное значение [1-3]. Потери из-за неудовлетворительного состояния условий и охраны труда (ОТ) и высокой аварийности на производстве ежегодно составляют по стране около 2 трлн.руб. – это более 4% ВВП.

В тоже время, управление ОТ и промышленной безопасностью на крупных промышленных предприятиях существенно затруднено наличием таких факторов, как многообразие вредных и опасных условий труда, большое количество объектов, значительная численность персонала, наличие удаленных филиалов и т.п.[1,3,4]

Значимость и комплексность вопроса Безопасности труда в целом, и недостаточность информационной поддержки ведет к необходимости развития информационной системы предприятия до необходимого уровня, с прицелом на использование лучших в своем роде систем и передовых технологий.

Таким образом, можно сделать вывод, что для управления безопасностью труда (БТ) всесторонняя подробная информация о действительном состоянии условий и ОТ приобретает первостепенное значение.

Как для любой системы управления, так и для системы управления БТ необходима качественная, своевременная и полная информация для лиц, принимающих решение (ЛПР) о реально складывающейся и прогнозируемой обстановке во внешней и внутренней среде объекта, наметившихся тенденциях и возможных угрозах нарушения [5]. Информация о текущем состоянии условий труда, помимо предоставления ее внешним заинтересованным лицам, активно используется внутри предприятия для анализа текущей ситуации и принятия управленческих решений по предотвращению вероятности возникновения нежелательных событий, таких, как чрезвычайные происшествия и несчастные случаи.

банка данных (АБД) о содержании потоков входной информации. Мера такой информации должна быть необходимой и достаточной для обеспечения требуемого уровня защищённости объекта, его СИБ от угроз нарушения их информационной безопасности. БД и АБД целесообразно строить в виде *классификаторов* по основаниям:

- цель, место, время, диапазон условий, поле проблемных ситуаций по природе и масштабам объекта, его СИБ;

- сложности их внешних и внутренних структурных связей, детерминированности и цикличности процессов жизнедеятельности, их информационной обеспеченности при наличии угроз нарушения ИБ объекта, его СИБ (Табл.1);

Таблица 1

Основания для построения классификатора возможных состояний объекта, его СИБ

Параметры предприятия, его СИБ	Характеристики ситуации по					Область их определения, Ω_Z
	цели	месту	времени	условиям	проблемам	
Природа А:	a_1	a_2	a_5	Ω_A
Масштаб В:	b_1	b_2	b_5	Ω_B
Структура связей С:	c_1	c_2	c_5	Ω_C
Детерминированность D:	d_1	d_2	d_5	Ω_D
Цикличность Е:	e_1	e_2	e_5	Ω_E
Информац. обеспеченность F:	f_1	f_2	f_5	Ω_F
Их область определения, Ω_V	Ω_{V1}	Ω_{V2}	Ω_{V5}	Ω_{VZ}

- природа и масштабы объекта, его СИБ; сложность их структурных связей, ..., информационная обеспеченность с учётом отношений между ними, т.е.: причинно-следственных связей; движущих сил, генеральных целей, законов и закономерностей взаимосвязанного развития внешней и внутренней среды предприятия, его СИБ (Табл.2).

Таблица 2

Основания для построения классификатора возможных ситуаций

Параметры ситуации	Характеристики объекта, его СИБ					Область их определения, Ω_Z
	Природа	Масштаб	Информ. Обеспеченность	
ППС, А:	a_1	a_2	a_5	Ω_A
ДС, В:	b_1	b_2	b_5	Ω_B
ГЦ, С:	c_1	c_2	c_5	Ω_C
Законы, Д:	d_1	d_2	d_5	Ω_D
Закономерности, Е:	e_1	e_2	e_5	Ω_E
Проблемы, F:	f_1	f_2	f_5	Ω_F
область их определения, Ω_V	Ω_{V1}	Ω_{V2}	Ω_{V5}	Ω_{VZ}

Примечание. В таблице приняты сокращения: ППС – причинно-следственные связи, ДС – движущие силы, ГЦ – генеральные цели развития объекта (предприятия), его СИБ; характеристики проблемных для них ситуаций, которые могут, возникать в их внешней и/или внутренней среде.

ИСУ – интеллектуальная система управления информационной обеспеченностью устойчивости развития объекта в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке XXI века. Она предназначена для: распознавания ситуации; диагностики состояний устойчивости, конкурентоспособности и защищённости объекта, его СИБ от угроз нарушения их ИБ; экспертизы таких состояний на соответствие требуемому; выявления угроз с допустимыми, критическими и/или неприемлемыми последствиями; построения приоритетного ряда вариантов адекватной реакции на угрозы по ситуации и результатам в статике и динамике.

По результатам решения таких задач составляются правила принятия решений по адекватной реакции на угрозы по ситуации и результатам в статике и динамике. Они образуют специальный раздел БД и АБД в виде классификаторов по предложенным выше основаниям (табл.1 и 2).

СДОУ – внешняя и внутренняя системы документационного обеспечения управления защищённостью объекта, его СИБ от угроз нарушения их ИБ. Они предназначены для регулирования устойчивости развития, конкурентоспособности и защищённости объекта, его СИБ на основе внедрения разрешённых к применению способов и средств обеспечения их требуемых состояний. Такие системы включают действующие на международном, межстрановом, внутривосточном и корпоративном уровнях механизмы регулирования и санкции за нарушение установленных норм, прав, правил и стандартов с указанием их приоритетов на рассматриваемом уровне.

СУБД – система управления БД и АБД. Она предназначена для обеспечения информационной и интеллектуальной поддержки устойчивости развития объекта, его СИБ, их конкурентоспособности и защищённости при наличии угроз хищений, разрушения и модификации входных и выходных информационных потоков, несанкционированного доступа к ним и информационному ресурсу, который имеется в распоряжении объекта.

СУЦ ИИПУ – система управления циклами информационной и интеллектуальной поддержки управления состояниями объекта, его СИБ на основе: их мониторинга во внешней среде и контроллинга во внутренней среде; оценки допустимых, критических и неприемлемых рисков, их последствий; принятия адекватных решений на их предупреждение и ликвидацию негативных последствий. Это даёт возможность: пересмотра и корректировки стратегического видения перспективных направлений деятельности и развития объекта, его СИБ; проектирования и перепроектирования их обликов; программирования и перепрограммирования траектории их безопасного и устойчивого (антикризисного) развития в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке; информационной и интеллектуальной поддержки такого развития по ситуации и результатам в статике и динамике новых условий XXI века.

Список литературы

1. Жидко Е.А., Манохин В.Я. Совершенствование организации управления экологическими рисками промышленного предприятия / Научный вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. серия: высокие технологии. экология. 2010. № 1. с. 13-17.
2. Жидко Е.А. Методология исследований информационной безопасности экологически опасных и экономически важных объектов: монография / Е.А. Жидко; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. - Воронеж, 2015. - 183 с.
3. Жидко Е.А. Управление эколого-экономическими рисками как важнейший фактор эффективной деятельности предприятия // Безопасность труда в промышленности. 2011. № 3. С. 57-62.
4. Жидко Е.А. Разработка математической модели рассеивания в приземном слое атмосферы частиц золы и технология ее утилизации в строительстве. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воронеж, 2002.

5. Жидко, Е.А. Высокие интеллектуальные и информационные технологии интегрированного менеджмента XXI века: монография. Изд-во ВУНЦ ВВС ВВА имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина-Воронеж, 2013. -76 с.

6. Жданов С.А. Основы теории управления предприятием: Учебник. – М.: Издательство «Финпресс», 2000. – 384 с.

7. Справочник директора предприятия / Под ред. М.Г.Лапусты. –М.: ИНФРА-М, 1996. – 704 с.

8. Жидко Е.А. Методология системного математического моделирования информационной безопасности // интернет-журнал науковедение. 2014. № 3 (22). с. 101.

9. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Концепция системного математического моделирования информационной безопасности // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2 (21). С. 33.

10. Жидко Е.А. Методология формирования единого алгоритма исследований информационной безопасности // Вестник Воронежского института МВД России. 2015. № 1. С. 62-69.

11. Жидко Е.А. Методология формирования системы измерительных шкал и норм информационной безопасности объекта защиты // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 2 (97). С. 17-22.

12. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Логико-вероятностно-информационное моделирование информационной безопасности // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2014. № 4. С. 136-140.

Жидко Елена Александровна – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: lenag66@mail.ru. Тел.89103454613

Муштенко Владимир Сергеевич – к.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: moucht@inbox.ru. Тел.(473)2-22-04-26

УДК 331.45: 574

М.В. Манохин, С.Д. Николенко, С.А. Сазонова, В.Я. Манохин

ОХРАНА ТРУДА И РАСЧЕТ РАССЕЙВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЫБРОСА ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКЕ АСФАЛЬТОБЕТОННОГО ЗАВОДА

Представлены данные об установлении нормативов предельно допустимых выбросов. Произведен расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на асфальтобетонном заводе.

Ключевые слова: выбросы вредных веществ, асфальтобетонные заводы

M.V. Manohin, S.D. Nikolenko, S.A. Sazonova, V.Ja. Manohin

HEALTH AND CALCULATION OF DISPERSION PARAMETERS POLLUTANT EMISSIONS AT INDUSTRIAL SITES ASPHALT PLANT

The data on the establishment of standards of maximum permissible emissions were obtained. The calculation of the dispersion of pollutants emission parameters on coating plant was carried out.

Keywords: emissions of harmful substances, asphalt plants

Расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ необходимо выполнять с целью выбора эффективных мер по обеспечению безопасности труда [1, 2] при планомерном уменьшении экологической опасности на вредных производствах, к которому относятся асфальтобетонные заводы (АБЗ).

Естественный состав атмосферного воздуха в процентном соотношении следующий: азот - 78,08%; кислород - 20,95%; углекислый газ - 0,03%; азот, водород и инертные газы - 0,94%. В соответствии с ОНД 86 "Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ содержащихся в выбросах предприятий" устанавливают величины максимально разовых предельно допустимых концентраций (ПДК) или среднесуточных для населенных пунктов, а также ПДК для воздуха рабочей зоны, поступающего через приемные устройства систем вентиляции.

Рассмотрим основной критерий, с помощью которого определяют чистоту воздушного бассейна, определяемый из отношений фактических концентраций загрязняющих веществ и соответствующих им ПДК, вычисляемое значение которого должно быть меньше или равно 1. При наличии нескольких ингредиентов должно удовлетворяться следующее соотношение:

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1, \quad (1)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n - фактические концентрации, $\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$ - ПДК вредных веществ.

Если на предприятии имеют место производства с выбросами загрязняющих веществ, с значениями концентраций больше или равными ПДК при неблагоприятных метеоусловиях, то по согласованию с головной городской организацией значения предельно допустимых выбросов (ПДВ) можно не устанавливать для рассматриваемых выбросов.

К выбросам в атмосферу по содержанию в них пыли требования обосновываются расчетом в соответствии со СНиП 41-01-2003 "Отопление, вентиляция и кондиционирование" следующим образом: $C = 100 K$ - для систем производительностью более 15 тыс. м³/ч выбрасываемого воздуха, мг/м³;

$C = (160-4 L) K$ - для систем производительностью $L = 15$ тыс. тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ и менее, $\text{мг}/\text{м}^3$; где K - коэффициент, принимаемый в зависимости от ПДК пыли в воздухе в интервале от 0,3-1. При ПДК пыли $2 \text{ мг}/\text{м}^3$ и менее $K = 0,3$.

Предельно допустимая максимально разовая концентрация нетоксических пылей в воздухе населенных пунктов равна $0,5 \text{ мг}/\text{м}^3$, а в случае наличия сажи при сжигании мазута в топках АБЗ на режимах, с недостатком воздуха. ПДК = $0,15 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Далее рассмотрим ПДК пылей в соответствии с ОНД 86 "Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ содержащихся в выбросах предприятий" в рабочей зоне АБЗ.

ПДК кремнийсодержащих пылей: кремния двуокись кристаллическая: кварц, кристобалит, тридимит при содержании ее в пыли свыше 70% (кварцит, диас и др.) - $1,0 \text{ мг}/\text{м}^3$; кремния двуокись кристаллическая при содержании ее в пыли от 10 до 70% (гранит, шамот, слюда, сырец, углеродная пыль и др.) - $2,0 \text{ мг}/\text{м}^3$; кремния двуокись кристаллическая при содержании ее в пыли от 2 до 10% (горючие кукурситные сланцы, медносульфитные руды, углеспородная и угольная пыли, глина и др.) - $4,0 \text{ мг}/\text{м}^3$; кремния двуокись аморфная в виде аэрозоля конденсации при содержании ее в пыли свыше 70% (возгоны электротермического производства кремния и кремнистых ферросплавов, аэросил-175, аэросил-300 и др.) - $1,0 \text{ мг}/\text{м}^3$; кремния двуокись аморфная в смеси с окислами марганца в виде аэрозоля конденсации с содержанием каждого из них более 10% - $1,0 \text{ мг}/\text{м}^3$.

ПДК силикатов и силикатосодержащих пылей: асбест природный и искусственный, а также смешанные асбесто- породные пыли при содержании в них асбеста более 10% - $2,0 \text{ мг}/\text{м}^3$; цемент, глина, апатит, форстерит - $6,0 \text{ мг}/\text{м}^3$.

В таблице представлены уровни допустимых концентраций пыли, рассчитанные по СНиП 41-01-2003 "Отопление, вентиляция и кондиционирование" для отечественных смесителей.

Таблица

Марка асфальтосмесительной установки	Производительность вентилятора, $\text{м}^3/\text{ч}$	Предельно допустимые концентрации пыли на выходе из трубы при ПДК _{м.р.} , $\text{мг}/\text{м}^3$			
		1	2	4	6
Д-225	5000	42	42	84	112
ДС-65	7300	39,24	39,24	78,48	104,6
Д-597	10000	36	36	72	96
ДС-5 (Д-325)	12000	33,6	33,6	67,2	89,6
Д-508-2	20000	30	30	60	80
ДС-П7-2Е	20000	"-	"-	"-	"-
Д-617-2	30000	"-	"-	"-	"-
ДО-П8-4	50000	"-	"-	"-	"-
Д- 64.5-2	60000	"-	"-	"-	"-
Д-645-3	60000	"-	"-	"-	"-
ДС-84-2	100000	"-	"-	"-	"-

Закон об охране атмосферного воздуха предусматривает установление нормативов ПДВ для организованных и неорганизованных источников. С 1 января 1980 г. действует ГОСТ 17.2.3.02-78 "Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями".

ПДВ устанавливается для проектируемых, строящихся, реконструируемых и эксплуатируемых промышленных предприятий, при этом попользуется расчетный метод определения ПДВ, в соответствии с методическими рекомендациями «Особенности проведения государственного контроля за воздухоохранной деятельностью на асфальтобетонном производстве», введенными в действие письмом ДГЭК Минприроды России N 11-02/02-594 от 25 декабря 1995 г.

Если нет возможности провести натурные измерения, применяют также балансный метод определения ПДВ, который основан на оценке материального баланса исходных продуктов, участвующих в технологическом процессе, итоговой продукции с отходами производства. На предприятиях отрасли "Дорожное хозяйство" ПДВ устанавливается для асфальтобетонных и цементобетонных заводов, окислительных установок по приготовлению битума, заводов и мастерских по изготовлению и ремонту дорожной: техники, гаражей, стоянок дорожных машин, предприятий по производству сборного железобетона, карьеров, предприятий по добыче, переработке и обогащению каменных материалов и т.п.

По полученным значениям ПДК и ПДВ на вредном производстве, к которому относится АБЗ, можно разработать комплекс необходимых мероприятий по снижению уровня воздействий вредных веществ на работающий персонал и разработать рекомендации по охране труда. Для комплексного обеспечения безопасности труда на АБЗ необходимо дополнительно учитывать возможные опасности производственного процесса при подаче газа, необходимого для подогрева асфальтобетона. Не герметичность трубопроводных систем подающих газ для технологического процесса, а так же возможные выбросы мазута, могут привести к авариям [3,4] с выбросами опасных веществ [5] и взрывами. Задачи технической диагностики и мониторинга технического состояния гидравлических систем реализуются на основе применения соответствующих математических моделей [6,7].

Период эксплуатации АБЗ на большей части территории России определяется теплым периодом года, поэтому утилизация ТБО [8] проводится как правило в зимний период при реконструкции и профилактике асфальта - смесительных установок. Задача утилизации ТБО рассматривается, как правило, с экологическими задачами, например как в работах [9,10]. Для оценки безопасности труда на производстве, потребуется комплексное решение целого ряда вспомогательных инженерных задач, таких как, например, задач обеспечения безопасности [11] и конструктивной надежности [12] инженерных систем и сооружений с учетом применяемых современных материалов [13,14,15]. Комплексное решение рассмотренных задач с последующей оценкой результатов и принятием необходимых мер по улучшению условий труда и обеспечению охраны труда на вредных и опасных производствах является направлением дальнейших исследований.

Список литературы

1. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я., Головина Е.И. Результаты вычислительного эксперимента по оценке условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2016. № 1 (12).
2. Манохин, В.Я. Научно-практические и методологические основы экологической безопасности технологических процессов на асфальтобетонных заводах // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербург, 2004.
3. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В., Николенко С.Д. Математическое моделирование резервирования систем теплоснабжения в аварийных ситуациях // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 440-448.
4. Сазонова С.А. Решение задачи статического оценивания систем газоснабжения // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7. № 11. С. 139-141.
5. Золотарев В.Л., Манохин В.Я., Николенко С.Д., Сазонова С.А. Прогнозирование влияния выбросов аварийно химически опасных веществ на людей и экологию с программной реализацией // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2015. № 1. С. 8-16.

6. Сазонова С.А. Модели оценки возмущенного состояния системы теплоснабжения // Инженерная физика. 2010. № 3. С. 45-46.
7. Щербаков В.И., Панов М.Я., Квасов И.С., Сазонова С.А. Моделирование систем подачи и распределения воды // Водоснабжение и санитарная техника. - 2001. № 10. С. 18-20.
8. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А., Головина Е.И. Геоэкологические факторы и нормы накопления твердых бытовых отходов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 370-376.
9. Манохин, М.В., Манохин В.Я., Попов А.В. Экологическая оценка технологий переработки ТБО // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. № 4 (13). С. 76-80.
10. Николенко С.Д. Влияние параметров автомобильных дорог на экологическую безопасность // В сборнике: Научно-методическое обеспечение создания военной инфраструктуры вооруженных сил Российской Федерации. Москва, 2009. С. 229-236.
11. Колотушкин В.В., Николенко С.Д. Безопасность жизнедеятельности при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений. Воронеж: ВГАСУ, 2014. 194 с.
12. Пат. № 2371555 Российская Федерация МПК7 Е 04 G 11/04. Сооружение, возведенное на несъемной пневматической опалубке / Николенко С.Д., Казаков Д.А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ВГАСУ. № 2008122797/03; заявл. 05.06.2008; опубл. 27.10.2009, бюл. № 30.
13. Михневич И.В., Николенко С.Д., Казаков Д.А. Использование заполнителей в быстровозводимых сооружениях на основе пневмоопалубки // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2015. № 3 (39). С. 39-45.
14. Михневич И.В., Николенко С.Д., Черемисин А.В. Сравнительное исследование характеристик материалов, применяемых в быстровозводимых сооружениях // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 1 (41). С. 48-55.
15. Николенко С.Д., Ткаченко А.Н., Федулов Д.В. Особенности технологических схем приготовления фибробетона // В сборнике: Актуальные проблемы современного строительства материалы Международной научно-технической конференции. Пенза, 2007. С. 320-323.

Манохин Максим Вячеславович – ассистент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: fellfrostqtw@gmail.com. Тел. 8 (473) 271-30-00

Николенко Сергей Дмитриевич – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: nikolenkoppb1@yandex.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Сазонова Светлана Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Sazonovappb@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Манохин Вячеслав Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: manohinprof@mail.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

УДК 331.45: 574

С.Д. Николенко, С.А. Сазонова, В.Я. Манохин, М.В. Манохин

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА И МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ АТМОСФЕРЫ НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

Рассматриваются мероприятия по сокращению выбросов вредных веществ при неблагоприятных метеоусловиях и по снижению загрязнения атмосферного воздуха и по обеспечению безопасности труда на асфальтобетонных заводах.

Ключевые слова: защита атмосферы, асфальтобетонные заводы, выбросы

S.D. Nikolenko, S.A. Sazonova, V.Ja. Manohin, M.V. Manohin

JOB SECURITY AND THE ARRANGEMENTS FOR THE PROTECTION OF THE ATMOSPHERE AT ASPHALT PLANTS

The measures to reduce emissions under adverse weather conditions and to reduce air pollution and to ensure safety at asphalt plants were considered.

Keywords: protection of the atmosphere, asphalt plants, emissions

Выбор комплекса мер, обеспечивающих требуемый уровень безопасности труда [1], зависит от технологического процесса горячего приготовления асфальтобетона. Данные мероприятия связаны с защитой атмосферы от выбросов, отходящих от смесителей асфальтобетонных заводов (АБЗ) [2]. Различают мероприятия при работе в штатном режиме и в условиях действия неблагоприятных метеофакторов, которые определяют по скорости и направлению ветра, температуре воздуха. Экологическая нагрузка на атмосферу определяется не только высокой запыленностью, но и наличием выбросов топочных газов: оксидов азота, углерода, серы, углеводородов, в том числе концентрированных. Кроме того в данной технологии возможно действие пожаро- и взрыво- опасных факторов.

Рассмотрим мероприятия по сокращению выбросов при неблагоприятных метеоусловиях. Неблагоприятные условия для АБЗ определяют по величине скорости и определенному направлению ветра, а так же по температуре воздуха. К основным способам уменьшения загрязнения воздушной среды относятся: организационно-технические мероприятия; мероприятия по сооружению дополнительных и реконструкции существующих установок, разработке нового оборудования; мероприятия по системе топливоподачи и сжигания топлива; профилактические мероприятия по системе пылеулавливания.

На АБЗ необходимо постоянно решать проблемы защиты атмосферы. Для этого необходимо разрабатывать эффективные пылеулавливающие устройства как серийные, так и опытно-экспериментальные, постоянно производить замену и модернизацию устаревших асфальтосмесителей, организовывать сжигание мазута в топках смесителей, используя новые конструкции форсунок, проводить работы по лимитированию выбросов.

Защита атмосферы в условиях АБЗ представляет собой сложную проблему, требующую решения технических, организационных и методических задач.

Необходимо производить замену устаревшего пылеочистителя него оборудования на более современное, высокоэффективное.

С целью утилизации пыли и возврата ее в производство необходима разработка унифицированного пневмотранспорта. Это дает прямой экономический эффект в связи с заменой минерального порошка и снижением ущерба, наносимого окружающей среде.

Необходима разработка оборудования для газоплавки и в первую очередь для очистки выбросов от сернистого ангидрида.

Доработку топочных устройств следует осуществлять не только с учетом минимизации выхода вредных окислов, но и канцерогенного бенз(а)пирена.

Внедрение трехступенчатой системы очистки пылеочистительных устройств АБЗ с наличием в ней "мокрой" ступени создает проблему утилизации, хранения и транспортирования шлама.

В связи с появлением большого количества самостоятельных технических решений по пылеулавливанию следует их систематизировать и унифицировать.

Необходимо доработать систему подачи мазута к форсункам унифицированной системой его подогрева непосредственно перед впрыском в топку.

Следует в комплекте оборудования АБЗ предусмотреть средства автоматического контроля температуры и давления топлива непосредственно перед форсунками и средства разряжения по пыле- очистительному тракту.

Требуют решения организационные проблемы на АБЗ, касающиеся ежедневных регламентных работ по очистке пылеочистительной системы, контроля работы фильтров очистки мазута, очистки узлов топочного агрегата и, особенно, форсунки.

Необходимо так же решать дополнительные инженерные задачи, реализация которых может положительно повлиять на улучшение условий труда на АБЗ. Необходимо учитывать сезонность проводимых работ на АБЗ. Утилизация ТБО [3,4] на заводах проводится как правило в зимний период при реконструкции и профилактике оборудования. Анализ критериев экологической опасности и оценка экологической обстановки сделаны в работах [5,6,7]. При оценке условий труда на заводах требуется учитывать особенности разнообразных технологий приготовления бетонных смесей [8,9] и материалов [10] для соответствующих сооружений [11,12].

При оценке условий труда на АБЗ так же необходимо учитывать возможные опасности производственного процесса при подаче газа, необходимого для подогрева асфальтобетона. Не герметичность трубопроводных систем подающих газ для технологического процесса, а так же возможные выбросы мазута, могут привести к авариям, предупреждение которых рассмотрено в работах [13,14].

Комплексное решение рассмотренных инженерных задач обеспечит требуемый уровень надежности [15] при эксплуатации сложных и опасных производственных объектов, от которых напрямую зависит требуемый уровень безопасности труда.

Список литературы

1. Сазонова, С.А. Результаты вычислительного эксперимента по оценке условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов / С.А. Сазонова, С.Д. Николенко, М.В. Манохин, В.Я. Манохин, Е.И. Головина // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2016. № 1 (12).

2. Манохин, В.Я. Научно-практические и методологические основы экологической безопасности технологических процессов на асфальтобетонных заводах / В.Я. Манохин // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербург, 2004.

3. Манохин, В.Я. Нормы накопления ТБО, их состав и свойства / В.Я. Манохин, И.А. Иванова, М.В. Манохин // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2013. № 1. С. 21-27.

4. Манохин М.В. Геоэкологические факторы и нормы накопления твердых бытовых отходов / М.В. Манохин, В.Я. Манохин, С.А. Сазонова, Е.И. Головина // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 370-376.

5. Жидко, Е.А. Анализ состояния атмосферы в регионе и социально-экономические последствия загрязнения окружающей среды / Е.А. Жидко, В.С. Муштенко // В сборнике: Высокие технологии в экологии труды 11-й международной научно-практической конференции. 2008. С. 69-74.

6. Жидко, Е.А. Управление эколого-экономическими рисками как важнейший фактор эффективной деятельности предприятия / Е.А. Жидко // Безопасность труда в промышленности. 2011. № 3. С. 57-62.

7. Николенко, С.Д. Влияние параметров автомобильных дорог на экологическую безопасность / С.Д. Николенко // В сборнике: Научно-методическое обеспечение создания военной инфраструктуры вооруженных сил Российской Федерации. Москва, 2009. С. 229-236.

8. Николенко, С.Д. Особенности технологических схем приготовления фибробетона / С.Д. Николенко, А.Н. Ткаченко, Д.В. Федулов // В сборнике: Актуальные проблемы современного строительства материалы Международной научно-технической конференции. Пенза, 2007. С. 320-323.

9. Михневич, И.В. Использование заполнителей в быстровозводимых сооружениях на основе пневмоопалубки / И.В. Михневич, С.Д. Николенко, Д.А. Казаков // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2015. № 3 (39). С. 39-45.

10. Михневич, И.В. Сравнительное исследование характеристик материалов, применяемых в быстровозводимых сооружениях / И.В. Михневич, С.Д. Николенко, А.В. Черемисин // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 1 (41). С. 48-55.

11. Пат. № 2415237 Российская Федерация МПК7 Е 04 G 11/04. Быстровозводимое сооружение на базе пневматической опалубки / Николенко С.Д., Казаков Д.А., Михневич И.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ВГАСУ. № 2009139731/03; заявл. 27.10.2009; опубл. 27.03.2011, бюл. № 9.

12. Пат. № 2371555 Российская Федерация МПК7 Е 04 G 11/04. Сооружение, возведенное на несъемной пневматической опалубке / Николенко С.Д., Казаков Д.А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ВГАСУ. № 2008122797/03; заявл. 05.06.2008; опубл. 27.10.2009, бюл. № 30.

13. Сазонова С.А., Манохин В.Я. Оценка надежности систем газоснабжения при проведении вычислительных экспериментов с ординарными отказами линейных элементов / С.А. Сазонова, В.Я. Манохин // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Высокие технологии. Экология. Воронеж: ВГАСУ, 2015. №1, С. 138-147.

14. Сазонова, С.А. Модели оценки возмущенного состояния системы теплоснабжения / С.А. Сазонова // Инженерная физика. 2010. № 3 С. 45-46.

15. Надежность технических систем и техногенный риск: учебн. пособие / сост.: С.А. Сазонова, С.А. Колодяжный, Е.А. Сушко; Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 148 с.

Николенко Сергей Дмитриевич – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: nikolenkorp1@yandex.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Сазонова Светлана Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Sazonovappb@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Манохин Вячеслав Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: manohinprof@mail.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Манохин Максим Вячеславович – ассистент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: fellfrostqtw@gmail.com. Тел. 8 (473) 271-30-00

УДК 331.45: 574

С.А. Сазонова, С.Д. Николенко, В.Я. Манохин, М.В. Манохин

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

Представлены данные о качестве очистки выбросов вредных веществ в атмосферу на асфальтобетонных заводах, влияющей на уровень безопасности труда на опасном и вредном производстве.

Ключевые слова: *очистка выбросов в атмосферу, асфальтобетонные заводы*

S.A. Sazonova, S.D. Nikolenko, V.Ja. Manohin, M.V. Manohin

ENVIRONMENTAL PROTECTION AND SAFETY WORK AT ASPHALT PLANT

The data about the quality of cleaning of emissions to the atmosphere at the asphalt plant, affecting the level of safety in dangerous production were obtained.

Keywords: *clean emissions, asphalt plants*

Увеличение объема дорожных работ, мощности асфальтосмесителей, с одной стороны, и растущие требования к чистоте атмосферного воздуха, с другой, обуславливают проблему очистки выбросов вредных веществ в атмосферу на асфальтобетонных заводах (АБЗ). Предпринимаемые меры по обеспечению безопасности труда на рассматриваемом опасном и вредном производстве напрямую зависят от проведения качественной оценки величины выбросов вредных веществ и от комплекса предпринимаемых защитных мероприятий.

Оценка величины выбросов вредных веществ по основным ингредиентам показывает, что в случае проведения некачественной профилактики пылеочистительных установок мощных смесителей, например Д-645-2, валовый выброс только взвешенных веществ может превысить 300 тонн в год, что наносит существенный экономический ущерб окружающей среде. Дополнительно следует учитывать вредное влияние топочных и технологических газов.

Помимо вышеназванных выбросов от АБЗ в атмосферу поступают и другие вредные вещества, в том числе канцерогены. Увеличение объемов работ дорожного строительства и постоянно возрастающие требования к качеству атмосферного воздуха, а также нормированию выбросов обостряют проблему пылегазоочистки на АБЗ, с одной стороны, и проблему расчетов норм предельно допустимых выбросов, с другой.

Степень загрязнения атмосферного воздуха на АБЗ значительно зависит от технического состояния оборудования и качества проведения регламентных работ. Анализ технического состояния пылеочистительного оборудования АБЗ, находящегося в эксплуатации, показывает, как правило, что оно не соответствует нормативным требованиям, о пуделяющим эффективность очистки выбросов.

В комплектах АБЗ специальное газоочистительное оборудование отсутствует. АБЗ относятся, среди прочих вредных производств, к наиболее многочисленным источникам загрязнения атмосферы. В соответствии с правилами по охране окружающей среды, по технической эксплуатации и безопасному обслуживанию газопылеулавливающих установок [1], АБЗ относят к четвертой группе промышленных предприятий, с содержанием в выбросах в атмосферу которых канцерогенных веществ.

В процессе производства асфальтобетонной смеси происходят выделения неорганической пыли, сажи, углеводородов, сернистого газа, окиси углерода, окислов азота, толуола, стирола, фенола, бенз(а)пирена, смолистых веществ.

АБЗ имеют комплекты оборудования различной производительности. Производительность асфальтосмесительной установки принимают равной 12, 25, 50, 100, 200 и 400 т/ч [1]. Анализ состава выбросов АБЗ показал высокое содержание в них свободной двуокиси кремния SiO_2 (от 40 до 45% от общего количества пыли) [1].

Количество свободной окиси кремния в пыли зависит от типа перерабатываемой горной породы: в кварцитах 57-92%, в песчаниках 30-75%, в гнейсах 27-74%, в гранитах 25-65%, в известняках 30-37%. В соответствии с ОНД 86 "Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ содержащихся в выбросах предприятий" регламентируется содержание пыли в воздушной среде рабочей зоны в зависимости от содержания в перерабатываемой горной породе свободной двуокиси кремния. При переработке горных пород, в составе которых содержится более 70% свободной двуокиси кремния, предельная концентрация пыли в зоне установок допускается не более 1 мг/м^3 (предельно допустимая концентрация для известняков - не более 6 мг/м^3). По дисперсному составу предположительно пыль АБЗ относится к III-IV группе, т.е. содержит до 50% пыли размером частиц менее 5 мкм [1].

В рабочей зоне битумоплавильной установки, в соответствии с данными в работе [1], зафиксированы концентрации толуола и стирола, превышающие допустимые в связи с использованием в битуме кубовых остатков ректификации стирола.

Исследование пригодности местных материалов, особенно отходов химической промышленности, целесообразно производить и с точки зрения загрязнения ими окружающей среды. Наибольшие концентрации пыли на АБЗ в соответствии с данными из работы [1], определены в воздухе что в зоне дымогарной коробки.

Работа транспортных средств на территории предприятий отрасли также ухудшает состояние атмосферы. Выброс вредных веществ при сгорании тонны топлива в автомобиле представлен в таблице [1].

Таблица

Выброс вредных веществ при сгорании тонны топлива в автомобиле

Наименование вредных веществ	Выброс вредных веществ двигателями, %	
	карбюраторными	дизельными
Окись углерода, т/т	0,6	0,1
Двуокись азота, т/т	0,04	0,04
Сернистый газ, т/т	0,002	0,02
Углеводороды, т/т	0,1	0,03
Сажа, кг/т	0,58	15,5
Бенз(а)пирен, г/т	0,23	0,31

Сжигание мазута в топках сушильных барабанов сопровождается значительным выделением бенз(а)пирена ($C_{20} H_{12}$). Среднесуточная его концентрация в зоне АБЗ составляет $0,004-4,2 \text{ мг/м}^3$ (ПДК = $0,001 \text{ мг/м}^3$) [1], класс опасности 1.

Наибольшее количество окислов серы образуется при сжигании высокосернистых мазутов. В выбросах практически вся сера окисляется до сернистого ангидрида SO_2 . Максимально разовая предельно допустимая концентрация $C = 0,5 \text{ мг/м}^3$, класс опасности 3. Для окислов серы в сочетании со взвешенными веществами и влагой характерны наиболее сильные вредные воздействия.

Присутствие SO_2 ускоряет коррозию металлов в воздухе. На строительные конструкции разрушающе действует сернистый газ. Это происходит по причине того, что при наличии влаги, содержащиеся в цементе карбонат кальция реагирует с SiO_2 , переходя в нестойкие сульфаты, вымываемые водой. Воздействие SO_2 на почву снижает ее плодородие, так как при этом происходит ее закисление.

Данные, полученные национальной администрацией по контролю за загрязнением атмосферы США, характеризуют воздействие взвешенных частиц на окружающую среду в зависимости от концентрации, временного интервала, влажности и присутствия SO_2 [1].

Оксид азота NO и диоксид азота NO_2 - основные загрязнители в группе оксидов азота. В атмосферных выбросах преобладает оксид азота. Оксиды азота вступают в химические реакции, образуя фотохимический смог.

Фенол относится к загрязнителям 3-го класса (ПДК = 0,01 мг/м³) токсичен, температура кипения 181,7°C, при попадании на кожу вызывает ожоги.

Комплексный подход к проблеме очистки газов на АБЗ при пыле-газоулавливании и очистке организованных и неорганизованных выбросов является определяющим при решении проблемы защиты атмосферы на АБЗ и при обеспечении требуемого уровня безопасности труда [2].

При обеспечении требуемого уровня безопасности труда на АБЗ необходимо дополнительно учитывать возможные опасности производственного процесса при подаче газа, необходимого для подогрева асфальтобетона. Не герметичность трубопроводных систем подающих газ для технологического процесса, а так же возможные выбросы мазута, могут привести к авариям [3,4] с выбросами опасных веществ [5] и взрывами, влекущие за собой опасность для жизни и здоровья работающих на АБЗ [6]. Техническая диагностика трубопроводных гидравлических систем выполняется на основе программной реализации соответствующих математических моделей [7,8].

Совместно с рассматриваемой задачей, для обеспечения безопасности труда на производстве, потребуется комплексное решение целого ряда вспомогательных инженерных задач, относящихся к задачам оценке выбросов опасных веществ при приготовлении различных асфальто- и цемента-содержащих материалов, например таких, как рассмотрены в работах [9,10,11].

Так как на АБЗ имеют место вредные производства, связанные с накоплением и переработкой ТБО, то необходимо дополнительно рассмотреть сопутствующие экологические задачи, такие как, например рассмотренные в работах [12,13,14]. Комплексное решение рассмотренных задач с последующей оценкой результатов и принятием необходимых мер по улучшению условий труда и обеспечению безопасности труда на вредных и опасных производствах при условии минимизации техногенного риска [15] является направлением дальнейших исследований.

Список литературы

1. Манохин, В.Я. Научно-практические и методологические основы экологической безопасности технологических процессов на асфальтобетонных заводах // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербург, 2004.
2. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я., Головина Е.И. Результаты вычислительного эксперимента по оценке условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2016. № 1 (12).
3. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В., Николенко С.Д. Математическое моделирование резервирования систем теплоснабжения в аварийных ситуациях // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 440-448.
4. Сазонова, С.А. Разработка метода дистанционного обнаружения утечек в системах газоснабжения // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7. № 11. С. 119-121.
5. Золотарев В.Л., Манохин В.Я., Николенко С.Д., Сазонова С.А. Прогнозирование влияния выбросов аварийно химически опасных веществ на людей и экологию с

программной реализацией // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2015. № 1. С. 8-16.

6. Колотушкин В.В., Николенко С.Д. Безопасность жизнедеятельности при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений. – Воронеж: ВГАСУ, 2014. 194 с.

7. Сазонова С.А., Манохин В.Я. Оценка надежности систем газоснабжения при проведении вычислительных экспериментов с ординарными отказами линейных элементов // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Высокие технологии. Экология. - Воронеж: ВГАСУ, 2015. №1, С. 138-147.

8. Сазонова С.А. Модели оценки возмущенного состояния системы теплоснабжения // Инженерная физика. 2010. № 3 С. 45-46.

9. Николенко С.Д., Ткаченко А.Н., Федулов Д.В. Особенности технологических схем приготовления фибробетона // В сборнике: Актуальные проблемы современного строительства материалы Международной научно-технической конференции. - Пенза, 2007. С. 320-323.

10. Михневич И.В., Николенко С.Д., Черемисин А.В. Сравнительное исследование характеристик материалов, применяемых в быстровозводимых сооружениях // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 1 (41). С. 48-55.

11. Михневич, И.В., Николенко С.Д., Казаков Д.А. Использование заполнителей в быстровозводимых сооружениях на основе пневмоопалубки // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2015. № 3 (39). С. 39-45.

12. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А., Головина Е.И. Геоэкологические факторы и нормы накопления твердых бытовых отходов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4(34). С. 370-376.

13. Манохин М.В., Манохин В.Я., Попов А.В. Экологическая оценка технологий переработки ТБО // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. № 4 (13). С. 76-80.

14. Манохин В.Я., Иванова И.А., Манохин М.В. Нормы накопления ТБО, их состав и свойства // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2013. № 1. С. 21-27.

15. Надежность технических систем и техногенный риск: учебн. пособие / сост.: С.А. Сазонова, С.А. Колодяжный, Е.А. Сушко; Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 148 с.

Сазонова Светлана Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Sazonovappb@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Николенко Сергей Дмитриевич – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: nikolenkopb1@yandex.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Манохин Вячеслав Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: manohinprof@mail.ru. Тел. 8 (473) 271-30-00

Манохин Максим Вячеславович – ассистент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: fellfrostqtw@gmail.com. Тел. 8 (473) 271-30-00

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК 536.75

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

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО БОЗЕ-ГАЗА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЧАСТИЦ

Показано, что в интервале температур $0 < T < T_0$ (T_0 – температура вырождения) идеальный бозе-газ распадается на два компонента. Переход частиц из второго компонента в первый трактуется как конденсация Бозе-Эйнштейна. Предложена модель полностью вырожденного идеального бозе-газа. Получены термодинамические характеристики невырожденного идеального бозе-газа при низких и высоких температурах.

Ключевые слова: однокомпонентный и двухкомпонентный вырожденные идеальные бозе-газы,

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

THE GENERAL THEORY OF AN IDEAL BOSE GAS OF PARTICLES

It is shown that in the temperature range $0 < T < T_0$ (T_0 - degeneracy temperature) ideal Bose gas is divided into two components. Moving particles of the second component in the first treated as a Bose-Einstein condensation. A model of a completely degenerate ideal Bose gas is supposed. The thermodynamic characteristics of a non-degenerate ideal Bose gas at low and high temperatures are obtained.

Keywords: single-component and two-component ideal Boltzmann-degenerate gases

Введение. Термодинамика открытых равновесных систем (систем с переменным числом частиц N) была впервые развита в работе [1], а её применение к различным разделам физики в [2] и, наконец, в монографии [3]. В них показано, что условием открытости однокомпонентной системы является равенство нулю химического потенциала её частиц ($\mu = 0$). Введены термодинамические параметры открытой однокомпонентной системы: давление P , абсолютная температура T (объём V не является термодинамическим параметром открытой системы). Вместо таких обычных термодинамических характеристик закрытой системы, как свободная энергия F , внутренняя энергия U , энтропия S , постоянное число частиц N_0 , для открытой системы введены её термодинамические характеристики, которые представляют собой объёмные плотности этих физических величин: $F' = \frac{F}{V}$, $U' = \frac{U}{V}$, $S' = \frac{S}{V}$, $N' = \frac{N}{V}$, являющиеся функциями только одной абсолютной температуры T . Показано также, что все изопроцессы (изотермический, изохорический, изобарический, адиабатический), осуществить в открытой системе невозможно: открытые системы не подчиняются законам термодинамики закрытых систем. В открытой системе существует только один равновесный процесс $P = P(T)$, связанный с изменением числа частиц в ней при изменении температуры. Получено уравнение состояния в неявной форме (последнее одновременно является и уравнением равновесного процесса, происходящего в них)

$$\frac{dP(T)}{dT} = S'(T) . \quad (1)$$

В работе [3] термодинамика открытых равновесных систем была применена к вырожденному идеальному бозе-газу, состоящему из частиц. На основе её была разработана однокомпонентная модель вырожденного идеального бозе-газа. Недостатки этой модели привели к созданию двухкомпонентной модели вырожденного идеального бозе-газа [3]. Получены термодинамические характеристики отдельных компонентов вырожденного идеального бозе-газа. Однако изучение двухкомпонентной модели идеального бозе-газа даже в работе [3] нельзя признать полным. Так в этой работе, как и в литературе по этому вопросу, отсутствуют термодинамические характеристики идеального бозе-газа как закрытой системы вблизи температуры его вырождения, а также исследование полностью вырожденного идеального бозе-газа. Целью данной работы является подробное описание поведения идеального бозе-газа как при низких так и при высоких температурах и, в частности, вблизи абсолютного нуля и при абсолютном нуле.

Термодинамические характеристики идеального бозе-газа как закрытой системы. Согласно [3] число квантовых состояний частицы, не имеющей спина, с модулем импульса p , движущейся в объёме куба периодичности $V = L^3$ (L - длина ребра куба) в квазиклассическом случае для бальцмановского идеального газа равно

$$m^3 = V \left(\frac{p}{h} \right)^3 . \quad (2)$$

В квазиклассическом случае [3] величина m , как и p считается непрерывной величиной, изменяющейся от 0 до ∞ . Поэтому, дифференцируя (3), получим элементарное число квантовых состояний частицы со спином s , модулем импульса p , движущейся в объёме V куба периодичности

$$3gm^2 dm = 3gVh^{-3} p^2 dp , \quad (3)$$

где $g = 2s + 1$. Из (4) следует, что распределение Бозе-Эйнштейна можно теперь записать в следующей дифференциальной форме [3]

$$d\bar{n}(m) = 3g \frac{m^2 dm}{\exp [(\varepsilon(m) - \mu)(kT)^{-1}] - 1} , \quad (4)$$

а термодинамические характеристики идеального бозе-газа как закрытой системы ($\mu \neq 0$) можно представить так [3]

$$N_0 = \int_0^\infty d\bar{n}(m) = 3g \int_0^\infty \frac{m^2 dm}{\exp [(\varepsilon_1 m^2 - \mu)(kT)^{-1}] - 1} , \quad (5)$$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon(m) d\bar{n}(m) = 3g\varepsilon_1 \int_0^\infty \frac{m^4 dm}{\exp [(\varepsilon_1 m^2 - \mu_{б3})(kT)^{-1}] - 1} , \quad (6)$$

$$\Omega = F - \mu N_0 = -PV = 3gkT \int_0^\infty \ln\{1 - \exp[(\mu - \varepsilon(m))(kT)^{-1}]\} m^2 dm , \quad (7)$$

где

$$\varepsilon(m) = \frac{h^2 m^2}{2m_0 V^{2/3}} , \quad (8)$$

Здесь Ω - большой термодинамический потенциал Гиббса. В (7) произведём интегрирование по частям, получим

$$\Omega = F - \mu N_0 = -PV = -2g\varepsilon_1 \int_0^\infty \frac{m^4 dm}{\exp [(\varepsilon_1 m^2 - \mu)(kT)^{-1}] - 1}, \quad (9)$$

где $\varepsilon_1 = \frac{h^2}{2m_0 V^{2/3}}$.

Определение температуры вырождения идеального бозе-газа. При понижении температуры химический потенциал бозонов, оставаясь отрицательным, уменьшается по абсолютной величине и при некоторой температуре T_0 обращается в нуль ($\mu = 0$). Эта температура носит название температуры его вырождения T_0 , а сам идеальный газ, находящийся при $T \leq T_0$, называется вырожденным. С точки зрения работы [3] температура вырождения идеального бозе-газа есть не что иное как температура перехода идеального бозе-газа из закрытой системы в открытую. Следуя [3], положим в уравнении (5) $\mu = 0$ и $T = T_0$, получим

$$N_0 = 3g \int_0^\infty \frac{m^2 dm}{\exp(\alpha_0 m^2) - 1}, \quad (10)$$

где $\alpha_0 = \frac{h^2}{2m_0 V^{2/3} k T_0}$. Введём новую переменную $x = \alpha_0 m^2$. Тогда согласно [4]

$$\int_0^\infty \frac{m^2 dm}{\exp \alpha_0 m^2 - 1} = \left(2\alpha_0^{\frac{3}{2}}\right)^{-1} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{\exp x - 1} = \left(2\alpha_0^{\frac{3}{2}}\right)^{-1} \frac{\sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{2}, \quad (11)$$

где $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612$. Подставляя (11) в (10) и решая это уравнение относительно T_0 , найдём температуру вырождения идеального бозе-газа

$$T_0 = \frac{h^2}{km_0} \left\{ \frac{\sqrt{2} N_0'}{3\sqrt{\pi} g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right\}^{\frac{2}{3}}. \quad (12)$$

Здесь $N_0' = \frac{N_0}{V}$.

По определению [5] число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и т.д.) в 1 м^3 одного моля вещества, находящегося в состоянии идеального газа при нормальных условиях ($P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$, $V_\mu = 2,2414 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ есть число Лошмидта $N_L = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Будем с помощью изохорического процесса ($V_\mu = \text{const}$) в данном невырожденном идеальном газе приближаться к температуре его вырождения. В этом случае $N_0' = N_L$, так как в невырожденном идеальном газе $N_0 = \text{const}$. Тогда температура вырождения в (16) запишется так

$$T_0 = \frac{h^2}{km_0} \left\{ \frac{\sqrt{2} N_L}{3\sqrt{\pi} g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right\}^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

Однокомпонентный вырожденный идеальный бозе-газ. Перепишем уравнения (15), (6), (9) в терминах открытых систем, учитывая, что для открытых систем (при $T < T_0$) $\mu = 0$ и $V = V_\mu$

$$N' = 3gV_{\mu}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{m^2 dm}{\exp(\alpha m^2) - 1}, \quad (14)$$

$$U' = 3g\alpha kTV_{\mu}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{m^4 dm}{\exp(\alpha m^2) - 1}, \quad (15)$$

$$F' = -P = -2g\alpha kTV_{\mu}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{m^4 dm}{\exp(\alpha m^2) - 1}. \quad (16)$$

В интеграле из (15) введём новую переменную $x = \alpha m^2$. Тогда согласно [4]

$$\int_0^{\infty} \frac{m^4 dm}{\exp(\alpha m^2) - 1} = \left(2\alpha^{\frac{5}{2}}\right)^{-1} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{\exp x - 1} = \left(2\alpha^{\frac{5}{2}}\right)^{-1} \frac{3\sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{4}, \quad (17)$$

где $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,341$. Подставляя (11) и (17) в соответствующие уравнения (5), (6), (9), получим для вырожденного идеального бозе-газа следующие термодинамические характеристики

$$N'(T) = \frac{3\sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) g (km_0 T)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} h^3}, \quad (18)$$

$$U'(T) = \frac{9\sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) g m_0^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{2\sqrt{2} h^3}, \quad (19)$$

$$F'(T) = -P(T) = -g \frac{3\sqrt{\pi} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) m_0^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2} h^3}. \quad (20)$$

Из уравнения (18) следует, что

$$\frac{N'(T)}{N'(T_0)} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (21)$$

Учитывая, что $V_{\mu} = \text{const}$, а $N(T_0) = N_0 = N_A$, получим закон уменьшения числа бозонов в вырожденном идеальном бозе-газе при понижении в нём абсолютной температуры

$$N_{\text{св}}(T) = N_A \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (22)$$

Как известно [5], число структурных элементов (в нашем случае атомов или молекул в единице количества вещества (в одном моле) есть число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Таким образом, если все идеальные газы брать в количестве одного моля, то согласно закону Авогадро $N_0 = N_A \approx 6,0 \cdot 10^{23}$. Из (18) и (19) следует, что

$$U_{\text{св}}'(T) = \frac{3\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N_{\text{св}}'(T) kT. \quad (23)$$

Нетрудно показать, что

$$P_{\text{CB}}(T) = \frac{2\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} N_{\text{CB}}'(T) kT, \quad (24)$$

где $\frac{2\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = 1,026$. Уравнение (24) представляет собой уравнение состояния вырожденного идеального бозе-газа. Очевидно, оно справедливо в интервале температур ($0 < T \leq T_0$). Согласно [3] это уравнение в то же время описывает один единственный процесс в открытой равновесной системе – убыль в ней числа частиц с уменьшением в ней абсолютной температуры по закону в (22). Бозоны, у которых $\mu = 0$ будем считать принадлежащими одному компоненту. Припишем им название «свободных» частиц. Смысл этого названия выяснится дальше. Плотность энтропии вырожденного идеального бозе-газа как открытой системы можно получить из уравнения (1)

$$S_{\text{CB}}' = \frac{dP_{\text{CB}}}{dT} = k \frac{2\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \frac{d}{dT} [N_{\text{CB}}'(T) T] = k \frac{7\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} N_{\text{CB}}'(T). \quad (25)$$

Согласно [3] плотность теплоёмкости вырожденного идеального бозе-газа

$$C_{\text{CB}}'(T) = \frac{dU_{\text{CB}}'}{dT} = k \frac{3\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \frac{d}{dT} [N_{\text{CB}}'(T) T] = k \frac{21\zeta(\frac{5}{2})}{2\zeta(\frac{3}{2})} N_{\text{CB}}'(T). \quad (26)$$

Таким образом, построена однокомпонентная модель вырожденного идеального бозе-газа.

Недостатки однокомпонентной модели вырожденного идеального бозе-газа.

Полученный выше вырожденный идеальный бозе-газ представлен только одним компонентом, состоящим из частиц, химический потенциал которых равен нулю. Нетрудно убедиться, что все термодинамические характеристики этого компонента при абсолютном нуле обращаются в нуль:

$$N_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad U_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad F_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad P_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad S_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad C_{\text{CB}}'(0) = 0, \quad (27)$$

Это означает, что, если вырожденный идеальный бозе-газ считать однокомпонентным, т.е. состоящими только из «свободных» частиц, то он при абсолютном нуле просто исчезает, что само по себе абсурдно. Нетрудно видеть, что такие результаты получены вследствие того, что идеальный бозе-газ рассматривался в квазиклассическом приближении (квантовое число m изменяется от 0 до ∞), которое противоречит квантовой механике [3]. Введём другое приближение: а именно, будем считать, что квантовое число m является непрерывной величиной, которое изменяется уже от 1 до ∞ . Такое приближение назовём квазиквантовым (как бы квантовым) [3]. При таком приближении наименьшая энергия частицы согласно (8) имеет значение $\varepsilon_1 = \frac{h^2}{2mV_\mu^{\frac{2}{3}}}$. Теперь скапливающиеся на уровне

энергии $\varepsilon_1 \neq 0$ частицы должны вносить свой вклад в энергию и давление вырожденного идеального бозе-газа. Частицы, осевшие на уровне энергии ε_1 , можно рассматривать как новый компонент этого вырожденного бозе-газа («конденсат» вырожденного идеального бозе-газа).

Понятие о двухкомпонентной модели вырожденного идеального бозе-газа.

Следуя терминологии, развитой в работе [3], введём два компонента вырожденного идеального бозе-газа: один состоит частиц, «осевших» на самый нижний уровень энергии ε_1 («конденсат»), другой состоит из «свободных» частиц, энергия которых $\varepsilon > \varepsilon_1$. Этим компонентам припишем различные температуры: «конденсату» $T = 0$, а другому

компоненту температуру T , при которой находится вырожденный идеальный бозе-газ. Термодинамические характеристики компонента, состоящего из «свободных» частиц, найдены выше при квазиклассическом приближении. При рассмотрении этих компонентов в квазиквантовом приближении необходимо в уравнениях (5), (6), (9) производить интегрирование по квантовому числу m уже в пределах от 1 до ∞ . Однако можно показать, что такое изменение пределов интегрирования не влияет на результаты, полученные ранее. Найдём химический потенциал частиц «конденсата». По определению [6]

$$\mu_{oc} = N_{oc}^{-1}(U_{oc} + P_{oc}V_{\mu} - TS_{oc}) = \varepsilon_1 + P_{oc}v_{\mu}, \quad (28)$$

так как «конденсату» приписана температура $T = 0$, где $v_{\mu} = \frac{V_{\mu}}{N_{oc}}$, $\varepsilon_1 = \frac{h^2}{2m_0V_{\mu}^{\frac{3}{2}}}$. Очевидно,

что $\varepsilon_1 > 0$, $P_{oc}v_{\mu} > 0$. Следовательно, и $\mu > 0$, т.е. $\mu \neq 0$. Таким образом, «конденсат» представляет собой закрытую систему. Отметим, что в любой замкнутой закрытой термодинамической системе должен выполняться закон сохранения её частиц. В невырожденном идеальном бозе-газе как закрытой системе таких частиц N_A . При переходе этого газа в вырожденный это число частиц должно сохраняться ввиду замкнутости термодинамической системы. Для вырожденного идеального бозе-газа, состоящего только из одного компонента («свободных» частиц) этот закон не выполняется: при понижении температуры число частиц в нём уменьшается по закону (22), так как он представляет собой открытую систему. Поэтому для того, чтобы закон сохранения частиц в замкнутой системе выполнялся и для вырожденного идеального бозе-газа необходимо введение второго компонента. Для двухкомпонентной модели вырожденного идеального бозе-газа этот закон сохранения частиц запишется так

$$N_A = N_{oc} + N_{cb}(T), \quad (29)$$

или согласно (22)

$$N_A = N_{oc} + N_A \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (30)$$

Из (30) следует, что при понижении температуры в вырожденном двухкомпонентном идеальном бозе-газе происходит переход «свободных» частиц в другой компонент («конденсат»). Для вырожденного двухкомпонентного идеального бозе-газа этот процесс назван «конденсацией Бозе-Эйнштейна» [6].

Термодинамические характеристики «конденсата». Очевидно, что внутренняя энергия «конденсата»

$$U_{oc} = \varepsilon_1 N_{oc} = \frac{N_{oc} h^2}{2m_0 V_{\mu}^{\frac{3}{2}}}. \quad (31)$$

Полная внутренняя энергия вырожденного двухкомпонентного идеального бозе-газа для интервала температур ($0 < T \leq T_0$): $U = U_{oc} + U_{cb}(T)$.

Найдём уравнение состояния «конденсата» в интервале температур ($0 < T \leq T_0$). Для «конденсата» как закрытой системы имеем $F_{oc} = U_{oc} - TS_{oc}$ [6]. Но для «конденсата» $T = 0$, поэтому $F_{oc} = U_{oc}$. Как известно [7], связь между свободной энергией и давлением для закрытых систем

$$P_{oc} = - \left(\frac{\partial F_{oc}}{\partial V} \right)_{T=0} = - \left(\frac{\partial U_{oc}}{\partial V} \right)_{T=0} = \frac{N_{oc} h^2}{3m_0 V^{\frac{5}{3}}}, \quad (32)$$

Учитывая, что $V = V_\mu$, получим

$$P_{oc} = \frac{N_{oc} h^2}{3m_0 V_\mu^{\frac{5}{3}}}. \quad (33)$$

Это и есть уравнение состояния «конденсата» вырожденного идеального бозе-газа. В этом уравнении переменными являются давление P_{oc} и число частиц N_{oc} , «осевших» на самый нижний уровень энергии, поэтому его можно записать ещё так

$$P_{oc} = \text{const} \cdot N_{oc}, \quad (34)$$

где $\text{const} = \frac{h^2}{3m_0 V_\mu^{\frac{5}{3}}}$. Из (34) следует, что давление P_{oc} пропорционально числу частиц N_{oc}

($P_{oc} \sim N_{oc}$). Уравнение (34) описывает процесс перехода N_{oc} частиц из компонента, состоящего из «свободных» частиц, в компонент, состоящий из частиц, «осевших» на самый нижний уровень энергии бозона (конденсация Бозе-Эйнштейна).

Общее давление вырожденного идеального бозе-газа складывается из давлений, создаваемых каждым из двух компонентов: $P = P_{oc} + P_{cb}$.

При $T = T_0$ имеем $P = P_{cb}$ (вырожденный идеальный бозе-газ состоит только из «свободных» бозонов), а при $T = 0$ мы имеем $P = P_{oc}$ (вырожденный идеальный бозе-газ представляет собой «конденсат»).

Используя (28) можно найти химический потенциал бозонов «конденсата». Очевидно, что

$$\mu_{oc} = \frac{5h^2}{6m_0 V_\mu^{\frac{5}{3}}}. \quad (35)$$

Из (35) видно, что химический потенциал бозона «конденсата» действительно не равен нулю, т.е. «конденсат» представляет закрытую систему.

Энтропия «конденсата» $S_{oc} = 0$, что следует из определения энтропии, данного Больцманом,

$$S = k \ln W, \quad (36)$$

где W - число всевозможных микросостояний, через которые реализуется данное макросостояние (термодинамическая вероятность). Действительно, при $T = 0$ «осевшие» N_{oc} бозонов будут находиться только на самом нижнем уровне энергии бозона ε_1 и это макросостояние можно получить только одним способом. Следовательно, $W = 1$ и $S_{oc} = 0$. Энтропия вырожденного двухкомпонентного идеального бозе-газа равна сумме энтропий каждого из компонентов: $S = S_{oc} + S_{cb} = S_{cb}$,

Таким образом, вклад в энтропию вносит только компонент, состоящий из «свободных» бозе-частиц. Найдём теплоёмкость «конденсата» как закрытой системы. По определению теплоёмкости при постоянном объёме и при постоянном давлении

$$(C_{oc})_{V_m} = \left(\frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \right)_{V_m}, \quad (C_{oc})_{P_{oc}} = \left(\frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \right)_{P_{oc}}. \quad (37)$$

Но внутренняя энергия «конденсата» не зависит от температуры T , поэтому $(C_{oc})_{V_\mu} = 0$ и $(C_{oc})_{P_{oc}} = 0$. Теплоёмкость вырожденного двухкомпонентного идеального бозе-газа равна сумме теплоёмкостей каждого из компонентов: $C = C_{oc} + C_{cb} = C_{cb}$. Следовательно вклад в теплоёмкость вносит только компонент, состоящий из «свободных» бозонов.

Полностью вырожденный идеальный бозе-газ. При абсолютном нуле ($T = 0$) вырожденный идеальный бозе-газ превращается в однокомпонентную закрытую систему, так как компонент, состоящий из «свободных» частиц исчезает. Такой газ можно назвать полностью вырожденным. Очевидно, что внутренняя энергия его

$$U = \frac{N_A h^2}{2m_0 V^{\frac{2}{3}}}, \quad (38)$$

а давление

$$P = \frac{h^2 N_A}{3m_0 V^{\frac{5}{3}}}. \quad (39)$$

Здесь считается, что объём V изменяется в интервале ($0 < V \leq V_\mu$). Уравнение (39) можно переписать так

$$PV^{\frac{5}{3}} = \text{const}, \quad (40)$$

где $\text{const} = \frac{h^2 N_A}{3m_0}$. Уравнение (40) описывает уравнение состояния полностью вырожденного идеального бозе-газа. Это же уравнение описывает и единственный процесс, который можно в нём осуществить - изотермическое ($T = 0$) сжатие этого газа ($0 < V \leq V_m$).

Нетрудно показать, что химический потенциал частиц этого газа

$$\mu = \frac{5}{6} h^2 (m_0 V^{\frac{3}{2}})^{-1}. \quad (41)$$

Очевидно, что для полностью вырожденного идеального бозе-газа $S = 0$, $C_V = C_P = 0$.

Термодинамические характеристики невырожденного идеального бозе-газа. Как известно [7], химический потенциал частиц этого газа отрицательный и модуль его изменяется в интервале ($0 < |\mu| < \infty$) при изменении температуры в интервале ($T_0 < T < \infty$). Во все формулы (5), (6), (9), входит неизвестная функция $\mu = \mu(V, T)$ - химический потенциал частицы, которую выразить в явном виде из уравнения (5) нельзя. Поэтому получить термодинамические характеристики идеального бозе-газа в явном виде для него как закрытой системы ($\mu \neq 0$) не представляется возможным. Поэтому рассмотрим только два предельных случая, когда это можно сделать: случай, когда $|\beta| = |\mu|(kT)^{-1} \ll 1$ и случай, когда $|\beta| \gg 1$. Первый случай соответствует температурам в невырожденном идеальном бозе-газе, которые близки к температуре его вырождения. В данном случае можно сделать следующее приближение

$$\frac{1}{\exp[\alpha m^2 - \beta] - 1} \approx \frac{\exp \beta}{\exp(\alpha m^2) - \exp \beta} \approx \frac{\exp \beta}{\exp(\alpha m^2) - 1}. \quad (42)$$

Тогда уравнения (5), (6), (9) переписутся так

$$N_A = g \exp \beta \alpha^{-\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi} \zeta(\frac{3}{2})}{4}, \quad (43)$$

$$U = gkT \exp \beta \alpha^{-\frac{3}{2}} \frac{9\sqrt{\pi} \zeta(\frac{5}{2})}{8}, \quad (44)$$

$$F - \mu N_A = -PV = -gkT \exp \beta \alpha^{-\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi} \zeta(\frac{5}{2})}{4}. \quad (45)$$

Из этих уравнений следует, что внутренняя энергии этого невырожденного идеального бозе-газа вблизи температуры вырождения

$$U(T) = \frac{3\zeta(\frac{5}{2})}{2\zeta(\frac{3}{2})} N_A kT, \quad (46)$$

а уравнение состояния его вблизи температуры вырождения

$$PV = \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} N_A kT. \quad (47)$$

Из уравнения (43) можно найти химический потенциал бозонов этого газа

$$\mu(V, T) = -kT \ln \left[g \frac{3\sqrt{\pi} \zeta(\frac{3}{2})}{\sqrt{2}} \frac{(m_0 kT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N_A} \right] \quad (48)$$

и свободную энергию

$$F(V, T) = -N_A kT \ln \left[g \frac{3\sqrt{\pi} \zeta(\frac{3}{2})}{\sqrt{2}} e^{0,513} \frac{(m_0 kT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N_A} \right], \quad (49)$$

так как $\frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = 0,513$. По определению [7] энтропия невырожденного идеального газа

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \right)_V = N_A k \ln \left[g \frac{3\sqrt{\pi} \zeta(\frac{3}{2})}{\sqrt{2}} e^{2,013} \frac{(m_0 kT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N_A} \right]. \quad (50)$$

Нетрудно показать, что теплоёмкости при постоянном объёме и постоянном давлении [6] равны

$$C_V = T \left(\frac{\partial S(V, T)}{\partial T} \right)_V - \frac{3}{2} kN_A, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S(P, T)}{\partial T} \right)_P - \frac{5}{2} kN_A. \quad (51)$$

Рассмотрим теперь второй случай: случай, когда $|\beta| \gg 1$. В этом случае можно сделать такое приближение

$$\frac{1}{\exp[\alpha m^2 - \beta] - 1} \approx \frac{\exp \beta}{\exp(\alpha m^2) - \exp \beta} \approx \exp \beta \exp(-\alpha m^2). \quad (52)$$

Тогда уравнения (5), (6), (9) можно переписать так

$$N_A = g \exp \beta \frac{3\sqrt{\pi}}{4\alpha^2}, \quad (53)$$

$$U = gkT \exp \beta \frac{9\sqrt{\pi}}{8\alpha^2}, \quad (54)$$

$$F - \mu N_A = -PV = -gkT \exp \beta \frac{3\sqrt{\pi}}{4\alpha^2}. \quad (55)$$

Разделив уравнение (55) на уравнение (53) получим уравнение Клапейрона-Менделеева $PV = N_A kT$. Оно описывает состояние невырожденного идеального бозе-газа при высоких температурах. Сравнивая уравнение это с уравнением (47) видим резкое различие между ними. Следовательно, невырожденный идеальный бозе-газ вблизи температуры его вырождения не подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева. Из системы уравнений (53) – (55) получим внутреннюю энергию идеального бозе-газа высоких температурах $U = \frac{3}{2} N_A kT$, химический потенциал частиц данного газа

$$\mu(V, T) = -kT \ln \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \frac{g(km_0 T)^{\frac{3}{2}} V}{N_A h^3} \right], \quad (56)$$

свободную энергию

$$F(V, T) = \mu(V, T)N_A - PV = -N_A kT \ln \left[\frac{3\sqrt{\pi} e}{\sqrt{2}} \frac{g(km_0 T)^{\frac{3}{2}} V}{N_A h^3} \right], \quad (57)$$

энтропию

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \right)_V = N_A k \ln \left[\frac{3\sqrt{\pi} e^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}} \frac{g(km_0 T)^{\frac{3}{2}} V}{N_A h^3} \right]. \quad (58)$$

и теплоёмкости при постоянном объёме и постоянном давлении

$$C_V = T \left(\frac{\partial S(V, T)}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} kN_A, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S(P, T)}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} kN_A. \quad (59)$$

Критические замечания. Назовём идеальный газ, подчиняющийся распределению Больцмана, больцман-газом. В этом распределении заранее предполагается, что у всех рассматриваемых частиц отсутствует их спин. Распределение Больцмана можно записать так [3]

$$d\bar{n}(m) = 3 \exp[(\mu - \varepsilon(m))(kT)^{-1}] m^2 dm. \quad (60)$$

Нетрудно убедиться, что для идеального больцман-газа имеем те же уравнения (63) – (65), если в них положить $g = 1$ ($s = 0$). Существует также распределение Ферми-Дирака. Объединяя его с распределением Бозе-Эйнштейна [3], получим

$$d\bar{n}(m) = 3g \frac{m^2 dm}{\exp [(\varepsilon(m) - \mu)(kT)^{-1}] \pm 1}, \quad (61)$$

где знак плюс соответствует распределению Ферми-Дирака. Как известно [6], волновые функции системы из N одинаковых частиц должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановкам любой пары частиц. Первый случай

имеет место для частиц с целым спином (статистика Бозе-Эйнштейна), второй – для частиц с полуцелым спином (статистика Ферми-Дирака). В литературе, например, [6], [7] считается, что при высоких температурах выполняется условие $\exp [(\varepsilon(m) - \mu)(kT)^{-1}] \gg 1$ и в (61) ± 1 можно пренебречь и статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна переходят в статистику Максвелла-Больцмана. Однако, на самом деле, проведя эту операцию в (61), получим

$$d\bar{n}(m) \approx 3g \exp[(\mu - \varepsilon(m))(kT)^{-1}] m^2 dm, \quad (62)$$

где $g \neq 1$. А это уже не распределение Больцмана. Таким образом, не существует каких-либо условий, при которых можно было бы перейти от статистик Бозе-Эйнштейна или Ферми-Дирака к статистике Максвелла-Больцмана. Статистика Максвелла-Больцмана представляет собой свою независимую статистику, описывающую системы, которые состоят из бесспиновых частиц. Из сказанного следует, что от общепринятого включения частиц с нулевым спином в статистику Бозе-Эйнштейна следует отказаться. Ввиду независимости этих трёх статистик друг от друга можно для идеальных газов, которые подчиняются той или иной статистике, ввести температуру его вырождения. Так в работе [3] была найдена температура вырождения идеального ферми-газа

$$T_{0\phi} = \frac{h^2}{km_0} \left\{ \frac{2 N_L}{3\sqrt{\pi} (\sqrt{2} - 1) g \zeta(\frac{3}{2})} \right\}^{\frac{2}{3}}. \quad (63)$$

Здесь она записана в терминах данной работы. В работе [8] впервые введено понятие «конденсации Ферми-Дирака»: скапливание фермионов на самых низких уровнях их энергии с учётом принципа Паули при понижении температуры в идеальном ферми-газе ниже температуры его вырождения. Найдём температуру вырождения идеального бозе-газа. Для этого сначала положим в уравнении (56) $g = 1$. Тогда получим химический потенциал для частиц идеального бозе-газа

$$\mu_{бц} = -kT \ln \left[\frac{3\sqrt{\pi} (km_0 T)^{\frac{3}{2}} V}{\sqrt{2} N_A h^3} \right]. \quad (64)$$

Для нахождения температуры вырождения идеального бозе-газа положим в (64) $\mu_{бц} = 0$, $T = T_{0бц}$, $\frac{N_A}{V} = N_L$ и решим полученное уравнение относительно $T_{0бц}$. Получим температуру вырождения идеального бозе-газа

$$T_{0бц} = \frac{h^2}{k_0 m_0} \left(\frac{\sqrt{2} N_L}{3\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (65)$$

Этот результат был уже получен в работе [9] в другой форме. В работе [9] впервые введено понятие «конденсации Максвелла-Больцмана»: скапливание частиц на самом низком уровне их энергии при понижении температуры в идеальном бозе-газе ниже температуры его вырождения

Заключение. Найдена температура вырождения идеального бозе-газа. Построена модель двухкомпонентного вырожденного идеального бозе-газа, на основе которой объяснено явление конденсации Бозе-Эйнштейна. Предложена модель полностью вырожденного идеального бозе-газа. Найдены термодинамические характеристики

невырожденного идеального бозе-газа при низких и высоких температурах. Доказана невозможность перехода статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака в статистику Максвелла-Больцмана при высоких температурах. Найдены температуры вырождения идеальных ферми- и больцман-газа. Введены понятия конденсаций Ферми-Дирака и Максвелла-Больцмана.

Список литературы

1. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния открытых систем. Воронеж. госуд. инжен.-строит. институт. // Воронеж, 1993. – Деп. в ВИНТИ 29.06.93, № 1792 – В93.
2. Павлов Б.Л., Белко В.Н. К теории открытых систем. // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. Научный вестник. № 5. Воронеж, 2012. С. 33 -37.
3. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Теория открытых равновесных систем и её применение в физике. Монография // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. Воронеж, 2015. 138 с.
4. Двайт В.Г. Таблицы интегралов и других математических формул. – М.: Наука, 1983. 172 с.
5. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. 928 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. V. Ч. I. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 616 с.
7. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Теория электромагнитного поля. Теория относительности. Статистическая физика. Т. I. – М.: Гос. из - во физ.-мат. литер., 1962. 695 с.
8. Павлов Б.Л., Белко В.Н. О конденсации Ферми-Дирака в идеальном ферми-газе // Воронеж. гос. технологическая академия. Вестник ВГТА. № 4. Воронеж, 2000. С. 92.
9. Павлов Б.Л., Белко В.Н. О вырождении квантового идеального газа, подчиняющегося статистике Максвелла-Больцмана // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2008. – Деп. в ВИНТИ 31.07.08, № 653 – В2008.

Павлов Борис Леонидович – ассистент кафедры физики Воронежского государственного университета инженерных технологий. Тел. (473)2538054, E-mail: borispavlovvrn@gmail.com

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

УДК 539.3:678.01:620.194

С.Б. Сергеева, А.А. Трещев

ДЕФОРМИРОВАНИЕ ДИСКА ВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЫ

Получено дифференциальное уравнение диска вращения постоянной толщины, выполненного из титанового сплава и деформирующегося в условиях водородосодержащей среды.

Ключевые слова: диск, вращение, титан, сплавы, деформирование, охрупчивание.

S.B. Sergeeva, A.A. Treshchev

DEFORMATION OF DISK ROTATION UNDER THE INFLUENCE OF HYDROGEN CONTAINING MEDIUM

A differential equation of the disc rotation of constant thickness, which made of a titanium alloy and can deformable under a hydrogen-containing medium was obtained.

Keywords: disk rotation, titanium alloys, deformation, embrittlement.

В последнее время все больше исследователей уделяют внимание решению задач, связанных с учетом влияния водородосодержащей среды на напряженно - деформированное состояние элементов машин, механизмов и частей сооружений, выполненных из металлов и их сплавов.

Довольно распространенными подобными конструктивными элементами, работающими в водородосодержащей среде, являются диски вращения. Материалы, из которых изготавливаются эти конструкции, зачастую принимаются из титана и его сплавов.

Титановые сплавы, попав в водородосодержащую среду, благодаря процессу диффузии, насыщаются водородом. Эти материалы изначально не обладают чувствительностью к виду напряженного состояния, но в результате направленной диффузии атомарного водорода в места растягивающих напряжений процесс насыщения приводит к явлению наведенной неоднородности, которая меняется с течением времени и приводит к охрупчиванию и в дальнейшем к разрушению материалов.

Рассмотрим влияние водородосодержащей среды на напряженно – деформированное состояние диска вращения, выполненного из материала, проявляющего склонность к приобретаемой разнсопротивляемости. При этом в задаче примем симметричные относительно своей срединной поверхности условия. Толщину h предполагаем малой по сравнению с наружным радиусом $r = b$. Центробежные силы вращения направлены радиально и равномерно распределены в окружном направлении. Напряженное состояние в диске считаем двумерным и осесимметричным.

Для получения зависимостей между напряжениями и деформациями примем потенциал деформаций, предложенный для разнсопротивляющихся материалов в работах Н.М. Матченко, А.А. Трещева [4], в виде:

$$W = \{K_e\}[W_0] + (\{K_\ell\}[W_0])^n, \quad (1)$$

где $\{K_e\} = \{A_e B_e C_e D_e\}$ - константы квазилинейной части; $\{K_\ell\} = \{A_\ell B_\ell C_\ell D_\ell\}$ - константы нелинейной части; n – любое рациональное число, учитывающее нелинейную связь между напряжениями и деформациями;

$$[W_0] = S^2 \begin{bmatrix} 1 \\ \alpha_1^3 + \alpha_2^3 + \alpha_3^3 \\ \alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1 \\ \alpha_1\alpha_2^2 + \alpha_1\alpha_3^2 + \alpha_2\alpha_3^2 + \alpha_2\alpha_1^2 + \alpha_3\alpha_1^2 + \alpha_3\alpha_2^2 \end{bmatrix};$$

$S = \sqrt{\sigma_k \sigma_k}$ - вектор полного напряжения нормированного пространства № 1; $\alpha_k = \cos \vartheta_k = \sigma_k / S$ - направляющие косинусы вектора S; σ_k - главные напряжения; ϑ_k - углы наклона вектора S к осям нормированного пространства № 1.

Зависимости между главными напряжениями и деформациями, как это было предложено в [6], представим в форме удобной для реализации итерационных процедур метода упругих решений:

$$e_k = 2A_e \sigma_k + C_e \sigma_m + \Phi_k, \quad (2)$$

где $\Phi_k = [\{R_e\} + n(\{K_\ell\}[W_0])^{n-1}\{K_\ell\}]\partial[W_0]/\partial\sigma_k$ - функции, содержащие физические нелинейности;

$$\{R_e\} = \{0 \ B_e \ 0 \ D_e\};$$

$$\partial[W_0]/\partial\sigma_k = \begin{bmatrix} 2\sigma_k \\ \sigma_k[3\alpha_k - (\alpha_k^3 + \alpha_m^3)] \\ \sigma_m \\ \sigma_m\alpha_m + \sigma_k[\alpha_m(2 - \alpha_m\alpha_k - \alpha_k^2)] \end{bmatrix}, \quad k, m = 1, 2.$$

Физические зависимости (2) приведем к следующему виду:

$$\sigma_r = B_{11}e_r + B_{12}e_\theta - H_r; \quad \sigma_\theta = B_{12}e_r + B_{11}e_\theta - H_\theta, \quad (3)$$

где $H_r = B_{11}\Phi_r + B_{12}\Phi_\theta; H_\theta = B_{12}\Phi_r + B_{11}\Phi_\theta;$

$$B_{11} = A_e / (A_e^2 - C_e^2); \quad B_{12} = -C_e / (A_e^2 - C_e^2).$$

Значения констант A_e, B_e, C_e, D_e и K_ℓ , входящей в Φ_r, Φ_θ , а также показатель степени n получены в работе [6] по результатам обработки диаграмм деформирования титановых сплавов ВТ1–0 и ТС5 методом наименьших квадратов согласно методике, предложенной в монографии [4].

Для того чтобы модель деформирования титановых сплавов, подвергающихся наводороживанию, была замкнута к условиям (2), следует добавить дифференциальное уравнение, описывающее закон активной диффузии водорода. Если этот процесс носит одномерный характер, то его можно описать уравнением Фика. В работе [7] приведены

решения уравнения Фика для случая односторонней и двухсторонней диффузии водорода в пластину при соответствующих начальных и граничных условиях. Полученные зависимости пригодны и для диска вращения в связи с идентичностью его геометрической формы круглой пластине постоянной толщины.

В работе [8] была предложена математическая модель влияния газонасыщения на напряженно – деформированное состояние титановых сплавов. Авторы работ [7,8] получили модель нелинейного деформирования гибкой круглой пластины в условиях водородосодержащей среды и дали качественные и количественные оценки процесса влияния наводороживания на напряженно-деформированное состояние пластины, выполненной из титановых сплавов. Результаты расчета были сопоставлены с решениями, полученными в работе Кирилловой Л.А. и Овчинникова И.Г. [3,5]. Предлагаемая в работе [7] модель была оценена как адекватная для учета влияния сложного напряженного состояния на механические характеристики материалов.

Опираясь на позитивные результаты работы [7] в данных исследованиях строится модель деформирования диска вращения в условиях водородосодержащей среды с привлечением уже проверенных уравнений состояния работы [8].

Согласно монографии Демьянушко И.В. и Биргера И.А. [2], уравнение равновесия для диска вращения записывается следующим образом:

$$\frac{d}{dr}(N_r r) - N_\theta + q_r r h = 0, \quad (4)$$

где N_r и N_θ - суммарные силы в сечениях диска, отнесенные к единице длины сечения;

$$N_r = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_r dz; \quad N_\theta = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_\theta dz; \quad (5)$$

$$N_r = \varepsilon_r X_{11} + \varepsilon_\theta X_{12}; \quad N_\theta = \varepsilon_r X_{12} + \varepsilon_\theta X_{11}; \quad X_{ij} = \int_{-h/2}^{h/2} B_{ij} dz; \quad i, j = 1, 2;$$

r - радиус диска; h - толщина диска; q_r - объемные силы.

Если объемная нагрузка вызвана действием центробежных сил, то:

$$q_r = \rho \omega^2 r, \quad (6)$$

где ρ - плотность материала диска; ω - угловая скорость вращения.

Зависимости деформаций от перемещений в радиальном и окружном направлениях ограничиваем рамками геометрически линейной теории:

$$\varepsilon_r = u_{,r}; \quad \varepsilon_\theta = u/r, \quad (7)$$

где u - радиальные перемещения диска.

Рассматривая выражения (4), (5), (3) и (7), совместно получаем уравнение относительно функции перемещений u :

$$\nabla_r^2 u X_{11} + (u_{,r}) X_{11,r} + u X_{12,r} / r = (I_r - I_\theta) / r + I_{r,r} - \omega^2 r \rho h, \quad (8)$$

где
$$\nabla_r^2 = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{1}{r^2}; \quad I_k = \int_{-h/2}^{h/2} H_k dz; \quad k = r, \theta.$$

Напряженно-деформированное состояние диска предлагается исследовать без учета изменения свойств во времени – упрощенным способом и с учетом изменения свойств во времени – уточненным способом аналогично исследованиям, проведенным в работе Кирилловой Л.А. и Овчинникова И.Г. [5].

Уравнение (8) можно использовать для расчета диска вращения постоянной толщины, работающего в условиях воздействия водородосодержащей среды, без прослеживания изменения свойств материала во времени. Задаваясь определенным уровнем концентрации водородосодержащей среды, определяются константы материала, представленные в работе [6] в виде функции от уровня наводороживания. Полученные значения констант используются при определении коэффициентов потенциала (1) - $\{K_e\}$ и $\{K_\ell\}$, и далее ведется расчет, как для материала изначально обладающим свойством разносопротивляемости.

Для получения уравнения для расчета диска, работающего в условиях агрессивной среды с прослеживанием изменения свойств материала во времени, необходимо провести линеаризацию зависимости (8) по типу метода последовательных нагружений. Уравнение (8) следует перестроить с учетом приращения воздействия водородосодержащей среды $\delta\lambda$. В полученных ниже выражениях, величина $\delta\lambda$ не содержится в явном виде, но откликом ее воздействия служат приращения коэффициентов δX_{ij} и функций δI_k .

Распишем уравнение (8) в возмущенном состоянии, соответствующем определенному уровню водородного нагружения p .

$$\begin{aligned} \nabla_r^2(u_p + \delta u)(X_{11p} + \delta X_{11}) + [(u_p + \delta u)_{,r}](X_{11p} + \delta X_{11})_{,r} + (u_p + \delta u) \times \\ \times [(X_{12p} + \delta X_{12})_{,r}] / r = [(I_{rp} + \delta I_r) - (I_{\theta p} + \delta I_\theta)] / r + (I_{rp} + \delta I_r)_{,r} - \omega^2 r p h. \end{aligned} \quad (9)$$

Вычитая из уравнения (9) выражение (8) и отбрасывая величины высших порядков малости, получаем линеаризованное дифференциальное уравнение растяжения диска вращения:

$$\begin{aligned} \nabla_r^2 \delta u X_{11p} + X_{11p,r} (\delta u)_{,r} + \delta u X_{12p,r} / r = \\ = -\nabla_r^2 u_p \delta X_{11} - (\delta X_{11})_{,r} u_{p,r} - (\delta X_{12})_{,r} u_p / r + (\delta I_r - \delta I_\theta) / r + \delta I_{r,r} - \omega^2 r p h. \end{aligned} \quad (10)$$

Физические зависимости в приращениях примут вид:

$$\begin{aligned} \delta \sigma_r &= B_{11p} \delta \varepsilon_r + \delta B_{11} e_{rp} + B_{12p} \delta \varepsilon_\theta + \delta B_{12} e_{\theta p} - \delta H_r; \\ \delta \sigma_\theta &= B_{12p} \delta \varepsilon_r + \delta B_{12} e_{rp} + B_{11p} \delta \varepsilon_\theta + \delta B_{11} e_{\theta p} - \delta H_\theta, \\ \delta H_r &= B_{11p} \delta \Phi_r + \delta B_{11} \Phi_{rp} + B_{12p} \delta \Phi_\theta + \delta B_{12} \Phi_{\theta p}; \\ \delta H_\theta &= B_{12p} \delta \Phi_r + \delta B_{12} \Phi_{rp} + B_{11p} \delta \Phi_\theta + \delta B_{11} \Phi_{\theta p}. \end{aligned} \quad (11)$$

где

Геометрические соотношения в приращениях запишем следующим образом:

$$\delta \varepsilon_r = \delta u_{,r}; \quad \delta \varepsilon_\theta = \delta u / r. \quad (12)$$

Тогда, для приращений продольных усилий имеем:

$$\begin{aligned}\delta N_r &= \varepsilon_{rp} \delta X_{11} + \delta \varepsilon_r X_{11p} + \varepsilon_{\theta p} \delta X_{12} + \delta \varepsilon_{\theta} X_{12p} - \delta \mathfrak{A}_r; \\ \delta N_{\theta} &= \varepsilon_{rp} \delta X_{12} + \delta \varepsilon_r X_{12p} + \varepsilon_{\theta p} \delta X_{11} + \delta \varepsilon_{\theta} X_{11p} - \delta \mathfrak{A}_{\theta},\end{aligned}\quad (13)$$

где
$$\delta X_{ij} = \int_{-h/2}^{h/2} \delta B_{ij} dz; \quad \delta \mathfrak{A}_r = \int_{-h/2}^{h/2} \delta H_r dz; \quad \delta \mathfrak{A}_{\theta} = \int_{-h/2}^{h/2} \delta H_{\theta} dz; \quad i, j = 1, 2.$$

Аналогичным образом расписываются в приращениях коэффициенты потенциала $\{K_e\}$, $\{K_{\ell}\}$, показатель степени n , функции H_r , H_{θ} , нелинейные части Φ_r , Φ_{θ} и решения уравнения Фика. Результаты указанных преобразований в виду их громоздкости опустим.

Для уменьшения погрешности вычислений интегрирование по параметру водородного нагружения $\delta \lambda$ выполняется согласно экстраполяционной разностной схеме Адамса, приведенной в работе [7].

К уравнению (10) следует присоединить граничные условия:

а) для сплошного диска: в центре - $\delta u = 0$; на наружном контуре при отсутствии лопаток и других внешних воздействий - $\delta N_r = 0$;

б) для диска с отверстием при свободной посадке на вал: на внутреннем контуре - $\delta N_{ra} = 0$ при $r = a$; на наружном контуре - $\delta N_{rb} = 0$ при $r = b$;

в) для диска с приклейкой: по внутреннему радиусу - $\delta u = 0$; на наружном контуре - $\delta N_{rb} = 0$.

Окончательное решение уравнения (10) получено численно конечно-разностным методом повышенной точности. Интегрирование по толщине пластины проводилось по правилу Симпсона.

Учет кинетики изменения механических характеристик материала во времени велось в два этапа. Первый этап включал в себя разовое нагружение диска до величины центробежного воздействия. На втором этапе учитывалось воздействие водородосодержащей среды, которое производилось с определенным шагом по времени до достижения равновесной концентрации в пластине. Шаг по времени выбирался с таким расчетом, чтобы при переходе от δt к $0,5\delta t$, разница в результатах не превышала 0,1 %.

Был проведен расчет диска без отверстия упрощенным способом. Учет изменения свойств во времени, в сравнении с упрощенной методикой расчета, вносит определенные коррективы. Так, уточнение по напряжениям и продольным усилиям достигает 7 %, а по деформациям 1 %.

Проведенные исследования подтверждают необходимость учета воздействия среды, при проектировании конструктивных элементов машин, механизмов и частей сооружений, выполненных из титановых сплавов.

Список литературы

1. Гервиц Г.Я. Влияние газонасыщения на статическую прочность титановых сплавов // ФХММ. 1981. №2. С. 45-48.
2. Демьянушко И.В., Биргер И.А. Расчет на прочность вращающихся дисков. – М.: Машиностроение, 1978. 247с.
3. Кириллова Л.А. Напряженно-деформированное состояние гибкой круглой пластины в водородосодержащей среде с учетом наведенной неоднородности. – Дисс. ... к.т.н. – Саратов, 1990. 163с.

4. Матченко Н.М., Трещев А.А. Теория деформирования разнсопротивляющихся материалов. Определяющие соотношения. Москва – Тула: РААСН – ТулГУ, 2000. 149с.
5. Овчинников И.Г, Кириллова Л.А.. Учет влияния водородосодержащей среды на деформирование гибких круглых пластин. – Саратов, 1988. – 9 с7 – Рукопись представлена Саратов. политехн. ин – том. Деп. в ВИНТИ. 8 августа 1988, № 6339 – В88.
6. Сергеева С.Б. Влияние водородосодержащей среды на напряженно – деформированное состояние элементов конструкций, выполненных из титановых сплавов. Дисс. ... кандидата. техн. наук / ТулГУ. – Тула, 2002. 283 с.
7. Сергеева С.Б., Трещев А.А. Моделирование процесса взаимодействия гибкой круглой пластины с водородосодержащей средой // Изв. вузов. Строительство. 2002. № 11. С. 17 – 25.
8. Сергеева С.Б., Сычева А.В., Трещев А.А. Модель влияния газонасыщения на напряженно – деформированное состояние материалов // Изв. вузов. Строительство. 1999г. №12. С. 14 – 20.

Сергеева Светлана Борисовна - кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительства, строительных материалов и конструкций» ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»;
тел: +79105540710; s15202@yandex.ru

Трещев Александр Анатольевич - доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Строительства, строительных материалов и конструкций» ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»;
тел: +79105853537; taa58@yandex.ru

НАУКОМЕТРИЯ, ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

УДК 347.77:343.46

О.Б. Рудаков

КАК ПОДГОТОВИТЬ КАЧЕСТВЕННУЮ НАУЧНУЮ ПУБЛИКАЦИЮ

Рассмотрены вопросы качественной подготовки научных статей к опубликованию в периодических изданиях.

Ключевые слова: студент, магистрант, аспирант, научные публикации, периодические научные издания

O. B. Rudakov

HOW TO WRITE A QUALITATIVE SCIENTIFIC PUBLICATION

Considered the possibility of successful production of a scientific publications to a peer-reviewed scientific journal.

Keywords: student, undergraduate, postgraduate, scientific publications, scientific journals

В данной серии Научного Вестника Воронежского ГАСУ публикуют свои научные труды не столько маститые, сколько молодые ученые преимущественно из Воронежского ГАСУ. Это связано с тем, что серия пока не включена в перечень ВАК России и имеет скромный импакт-фактор. С одной стороны публикация в нашем журнале «пробы пера» студента не способствует повышению цитируемости журнала. С другой стороны, у молодых ученых интеллектуальные силы, как и физические, максимальны в 20-35 лет, образ мыслей креативен, не зашорен мнением авторитетов, что позволяет под новым углом зрения рассматривать известные научные проблемы, или ставить новые задачи и искать к ним нестандартные решения. Поэтому редколлегия предоставляет молодым ученым возможность опубликоваться. Но так как не достаточно получить интересные результаты по актуальной теме, важно еще эффективно преподнести их научной общественности в виде научной публикации, хотелось бы поделиться с новыми авторами своим опытом, а так же опытом коллег из других научных изданий.

Цель данной статьи – дать некоторые рекомендации студентам, магистрантам и аспирантам, как подготовить качественную научную публикацию, которую автору будет не стыдно включать в список своих трудов даже спустя годы после опубликования статьи.

В самом общем случае, чем в более солидном научном периодическом издании опубликована статья, чем чаще она цитируется, тем выше ее рейтинг и больше признание ее авторов. Существуют международные и отечественные базы, индексирующие цитирование научных трудов (Web of Science, Scopus, РИНЦ) [1-5]. Статьи авторов нашей серии индексируются в базе данных РИНЦ, которая включена в состав «Научной электронной библиотеки» eLIBRARY.RU.

РИНЦ - российский индекс научного цитирования, рассчитываемый как количество ссылок на публикации автора, организации, зарегистрированное в базе данных «Научной электронной библиотеки» eLIBRARY.RU. В России база данных РИНЦ является одним из основных источников информации для оценки эффективности отечественных организаций, занимающихся НИР.

Публикационная активность авторов оценивается по числу зарегистрированных в базе публикаций, по числу их цитирований и по индексу Хирша (*h*-индекс) [1,2,6].

Индекс Хирша – наукометрический показатель, предложенный в 2005 г. американским физиком Хорхе Хиршем (университет Сан-Диего, Калифорния) в качестве альтернативы классическому «индексу цитируемости», представляющему собой суммарное число ссылок на работы учёного. Критерий основан на учёте числа публикаций исследователя и числа цитирований этих публикаций [6]. Индекс Хирша был разработан, чтобы получить более адекватную оценку научной продуктивности исследователя, чем могут дать такие простые характеристики, как общее число публикаций или общее число цитирований. Он даёт наиболее адекватную оценку при сравнении учёных, работающих в одной области исследований, поскольку традиции, связанные с цитированием, отличаются в разных отраслях науки (например, в биологии и медицине h -индекс намного выше, чем в физике). В норме h -индекс физика примерно равен продолжительности его научной карьеры в годах, тогда как у выдающегося физика он вдвое выше.

Существуют разные мнения по принятым методикам публикационной активности исследователей, по содержанию и качеству баз данных, по объективности тех или иных индексов. Вместе с тем, они приняты на вооружение Правительством, Минобрнауки России и используются в мониторинге вузов, в подготовке конкурсной, отчетной и прочей документации. Учет данных показателей в проведении анализа научно-инновационной деятельности организации в целом, научных коллективов и лабораторий, и персонально каждого сотрудника, является определенным стимулирующим фактором в научной работе. Например, в США учёный, имеющий индекс Хирша $h \approx 100$, имеет неоспоримый приоритет в получении грантов, всего таких ученых в мире около десятка. Для российского учёного $h = 10$, по мнению видных ученых, должен быть критерием высокого профессионализма, $h \leq 4$ является показателем, хорошим только для начинающего исследователя. Для сравнения, в Германии, чтобы претендовать на руководящую должность в научной организации, нужно иметь индекс Хирша не ниже 20, а на должность профессора – 10-12. Сам Хирш, например, считает, что в физике в реалиях США h -индекс, равный 10-12, может служить одним из определяющих факторов для решения о предоставлении исследователю постоянного места работы в крупном исследовательском университете; уровень исследователя с h -индексом, равным 15-20, соответствует членству в Американском физическом обществе; индекс 45 и выше может означать членство в Национальной академии наук США. Зачем эти примеры нужны начинающему ученому? Чтобы знать, к чему стремиться. «В ранце каждого солдата лежит жезл маршала» (Наполеон I Бонапарт).

Конечно, индекс Хирша рассчитан в первую очередь на активного «средняка», он сам по себе не даёт полной оценки успешности учёного, важно не только, сколько раз процитировали наиболее значимые статьи учёного, но и в каких изданиях он публиковался и где был процитирован.

Научный авторитет журнала определяется, прежде всего, его импакт-фактором (IF) – показателем средней частоты цитируемости статей, опубликованных в журнале за определенный период. Ученые должны понимать, что публиковаться необходимо в авторитетных изданиях, с высоким импакт-фактором. Солидные зарубежные и отечественные ученые предпочитают публиковаться в журналах с импакт-фактором не меньше 4. К сожалению, российские издания котируются низко, их импакт-фактор, как правило, невелик (десятые балла), поэтому нельзя отказываться от попыток публиковаться в престижных журналах, где сконцентрирована передовая мысль современной международной науки. IF – численный показатель важности научного журнала [1,2]. С 1960-х годов он ежегодно рассчитывается Институтом научной информации (англ. Institute for Scientific Information, ISI), который в 1992 г. был приобретен корпорацией Thomson и ныне называется Thomson Scientific) и публикуется в журнале «Journal Citation Report».

В соответствии с IF оценивают уровень журналов, качество статей, опубликованных в них, дают финансовую поддержку исследователям и принимают сотрудников на работу. Эта практика стала применяться уже и в России. IF по базе РИНЦ известен для ~1000 российских журналов, из которых лишь около 100 имеют международный IF ISI.

IF журнала зависит от области исследований и его типа; из года в год он может заметно меняться, например, опускаясь до предельно низких значений при изменении названия журнала и т. д. Тем не менее, на сегодня *IF* является одним из важных критериев, по которому можно сопоставлять уровень научных исследований в близких областях знаний. Например, инвестор научного исследования может захотеть сравнить результаты исследователей для оценки перспектив своих инвестиций. Для этого и используются объективные численные показатели, такие как импакт-фактор. Поэтому на подобные измерения существует спрос. *IF* позволяет по формальным признакам сравнивать разные журналы и исследовательские группы. *IF* как наукометрический критерий имеет следующие достоинства: лёгкость понимания и использования; широкий охват научной литературы (в 2010 г. ISI индексировал свыше 16 500 журналов из более чем 60 стран); результаты его расчёта публичны и легкодоступны; учитывается не только и не столько число публикаций, сколько их качество;

В англоязычных научных журналах фактически проводится международная экспертиза, так как каждая статья перед принятием к публикации анализируется двумя-тремя экспертами. На основании суммарного *IF* за последние годы определяется сила коллектива или отдельного учёного именно в то время, когда выдаётся грант. Конечно, следует учитывать и более ранние достижения, но при распределении грантов особенно важно иметь представление о сегодняшней продуктивности, для определения которой 2-, 5-летний срок является оптимальным.

Расчёт *IF* на одного сотрудника позволяет поддержать небольшие, но продуктивные группы. В то же время *IF* имеет и ряд ограничений и недостатков как технического, так и методологического характера. К последним обычно относят следующие: число цитирований (как и число публикаций) на самом деле далеко не всегда связано с качеством исследования; большинство исследователей считает, что 2-, 5-летний интервал, в котором учитываются цитирования, слишком мал. Классические статьи часто цитируются даже спустя несколько десятилетий после публикации.

Несколько слов о базе данных «WEB OF SCIENCE» (WoS). Это авторитетная аналитическая и цитатная база данных журнальных статей, объединяющая 3 базы: Science (база по естественным наукам), Social Sciences (база по социальным наукам), Arts&Humanities Citation Index (база по искусству и гуманитарным наукам). Эти ресурсы не содержат полных текстов статей, однако включают в себя ссылки на полные тексты в первоисточниках и списки всех библиографических ссылок, встречающихся в каждой публикации, что позволяет в краткие сроки получить самую полную библиографию по интересующей теме. Также на стартовой странице есть ссылка на ресурс EndNote, который представляет быстрый сбор информации для ссылок из широкого круга источников, таких как PubMed и Web of Knowledge – при помощи прямой выгрузки, онлайн-поиска и импорта текстовых файлов [5]. WoS может использоваться не только в целях библиометрических исследований в качестве аналитического инструмента, но и для тематического информирования, справочно-библиографического обслуживания, поискового интерфейса для пользователей и т.д. WoS имеет достаточно давний архив публикаций, часть журналов полноценно индексируется, начиная с 1900 г. Всего же в базе зарегистрировано около 20 тыс. журналов, каждый из которых жестко отбирался по целому ряду требований для включения в базу и регулярно проверяется на предмет соответствия им уже после включения. Российских журналов в этой системе не так много, их перечень приведен в [1,2] и цитированной в этих материалах литературе.

Правительством России перед отечественными учеными поставлена задача заметно увеличить долю публикаций российских исследователей в общем количестве публикаций в мировых научных журналах, доведя ее в базе данных WoS до 2,44%. [1,2]. Для этих целей разработан и реализуется целый ряд мероприятий, стимулирующих международную публикационную активность, в том числе разработка методических рекомендаций для российских авторов по подготовке и публикации результатов научной деятельности в

высокорейтинговых международных научных журналах, входящих в международные информационно-аналитические системы «Web of Science» и «Scopus», с учетом дисциплинарной специфики изданий. Для молодых ученых, претендующих на индивидуальную финансовую поддержку в форме стипендий, публикации в международных журналах приняты как ключевые критерии оценки их творческого потенциала.

База данных «Scopus» — библиографическая и реферативная база данных и инструмент для отслеживания цитируемости статей, опубликованных в научных изданиях, была создана в 2004 г., на настоящий момент индексирует более 18 тыс. научных изданий по техническим, медицинским и гуманитарным наукам 5000 издателей. Она как бы дублирует базу WoS и пользуется все большим признанием в научной сфере. База данных индексирует научные журналы, материалы конференций и сериальные книжные издания. Она доступна на условиях подписки через веб-интерфейс. «Scopus» предоставляет ссылки на сайты издательств и полные тексты статей, включает информацию из специализированных баз данных компании Elsevier (например, Embase, Compendex и др.), основных баз других издательств (например, Medline), а также предоставляет обзоры по цитируемости статей (в том числе и российских авторов) [1-3]. Научные ресурсы, опубликованные после 1996 г., индексируются в базе данных «Scopus» вместе со списками пристатейных библиографий. Цитируемость в базе данных подсчитывается путем автоматизированного анализа содержания этих списков. Таким образом, в «Scopus» подсчитывается количество ссылок на все проиндексированные ресурсы, но только в ресурсах, опубликованных с 1996 г.

Для авторов, которые опубликовали более одной статьи, в «Scopus» создаются индивидуальные учетные записи — профили авторов с уникальными идентификаторами авторов (Author ID). Эти профили предоставляют такую информацию, как варианты имени автора, перечень мест его работы, количество публикаций, годы публикационной активности, области исследований, ссылки на основных соавторов, общее число цитирований на публикации автора, общее количество источников, на которые ссылается автор, индекс Хирша автора и т. д.

По аналогии с профилями авторов, для учреждений, сотрудники которых опубликовали более одной статьи, в «Scopus» создаются профили с уникальными идентификаторами учреждений (Scopus Affiliation Identifier). Российских журналов в «Scopus», также как и в «Web of Science», немного, их перечень приведен в [1,2]. Наиболее авторитетные отечественные переводные периодические издания представлены в обеих международных базах данных.

Автору нашего издания, несомненно, надо зарегистрировать себя в РИНЦ, в его надстройке SCIENCE INDEX для авторов. Зарегистрированным пользователям РИНЦ позволяет находить как публикации, цитируемые в отдельно взятой статье, так и публикации, цитирующие данную статью, а если статья доступна для бесплатного «скачивания», получить полнотекстовую версию статьи. К сожалению, статьи во многих изданиях доступны платно.

В последние годы в базу данных РИНЦ помимо периодических изданий стали включать и другие виды научных публикаций — монографии, патенты, доклады на конференциях, диссертации и авторефераты диссертаций, и т.д. Каждому зарегистрированному автору в системе присваивается уникальный код автора — SPIN-код, позволяющий однозначно идентифицировать его как автора публикаций.

Зарегистрированные авторы получают широкие возможности по анализу и отбору списка своих публикаций и цитирований по различным критериям, возможность «отвязать» от себя ошибочно добавленные в список публикации других авторов, возможность расчета дополнительных библиометрических показателей, получение данных о цитируемости статьи из систем Web of Science и Scopus, а также другие дополнительные функции, применимые для работы со списком публикаций.

Для регистрации в SCIENCE INDEX достаточно в регистрационной анкете автора (открывающейся при нажатии на кнопку «Регистрация» — для вновь регистрирующихся

авторов или на имя пользователя в разделе «Текущая сессия» – для уже зарегистрированных авторов) поставить галочку в пункте «Зарегистрировать меня как автора в системе SCIENCE INDEX» и заполнить дополнительные поля анкеты. В РИНЦ реализована функция «Анализ публикационной активности автора», которая предоставляет разнообразные статистические данные, касающиеся количества статей и их цитируемости. Этот инструмент позволяет отслеживать основные показатели научной деятельности ученых и проводить сравнительный анализ для оценки эффективности работы ученых.

Теперь перейдем собственно к методологии подготовки публикации. Прежде чем начинать экспериментальное исследование, следует проанализировать имеющуюся литературу по проблематике статьи. По ключевым словам в поисковиках и базах данных (Яндекс, РИНЦ, Google, Springer, WoS, Scopus и т.д.) следует посмотреть доступные публикации, аннотации к ним за последние 5-10 лет. Ознакомившись с ними, можно сэкономить много времени и сил на то, чтобы «не изобретать велосипед» и не выглядеть дилетантом. Самая распространенная ошибка среди начинающих исследователей – страсть к цитированию в статье работы своего научного руководителя и цитируемые в этих работах публикации, а также какие-то общеизвестные в избранной отрасли науки монографии и учебники. Как правило, ссылки на эти «несвежие» публикации не дают возможности оценить ни актуальность, ни научную новизну выполненной работы.

Важно правильно назвать статью. Название должно включать в себя основные ключевые слова, быть максимально конкретным и состоять не более чем из 10-12 слов. Ключевые слова к статье (5-7 слов) должны включать конкретную область, методы, объекты и результаты исследования.

Рекомендуется цитировать в списке литературы к статье не только свои работы и работы своего научного руководителя, но и работы ведущих научных школ, в том числе зарубежных, которые активно публикуются в высокорейтинговых изданиях по тематике статьи. Рекомендуемое количество цитируемых работ в кратких сообщениях 5-7, в полных статьях (8-15 стр.) 15-25 и более, в обзорных статьях 35-50 и более ссылок. Цитирование материалов конференций, тезисов, энциклопедических словарей, справочников и изданий допускаются только в исключительных случаях.

Если студенческая, магистерская, аспирантская, соискательская работа освещает частные результаты, представляющие интерес для специалистов в сравнительно узкой области, её можно опубликовать в одной из серий Научного вестника Воронежского ГАСУ.

Если работа интересна и актуальна для широкого круга исследователей, содержит ярко выраженную новизну, имеет высокую практическую ценность, её желательно представлять к опубликованию в академических отечественных переводных, международных журналах, при этом учитывать, что если научная новизна статьи связана с техническими решениями, позволяющими внедрить эти решения в практику, результаты исследований до опубликования в открытой печати надо запатентовать как изобретение или полезную модель.

Нельзя одни и те же результаты одновременно или последовательно посылать для опубликования в разные журналы. Уникальность текста статьи должна составлять не менее 70%. Не допускается заимствование текста из других источников без обозначения их как прямой цитаты с указанием источника, если количество последовательных совпадений в фразе составляет 10-12 слов. Еще один критерий – не более 5 строк в столбце журнальной статьи [7-9]. Если авторы определились с тем, в каком журнале будут публиковаться, учитывайте его правила оформления, ознакомьтесь с несколькими статьями по выбранной тематике в данном журнале для примера оформления и изложения материала.

Считается хорошим тоном приводить ссылки на статьи авторов выбранного журнала, особенно на членов его редколлегии, если они в нем публикуются. Полезно во введении статьи упомянуть признанных ученых, работающих по проблематике статьи.

В списке соавторов первым ставят, как правило, основного исполнителя и оформителя, либо руководителя научного исследования. Последним в списке, но не по

значимости, принято (особенно за рубежом) ставить руководителя структурного подразделения, осуществляющего общее руководство выполнением исследования и общую редакцию произведения. Молодому ученому целесообразно публиковаться в соавторстве с научным руководителем, третьим соавтором часто становится «микрошеф», курирующий конкретное экспериментальное исследование или расчет. Не желательно включать в соавторы «футбольную команду», она имеет право на существование только в случае опубликования результатов выполнения большого проекта.

В статье следует корректно цитировать первоисточники, избегать компиляций, плагиата, излишнего самоцитирования и самоплагиата [7-9]. Под самоплагиатом понимается в первую очередь публикация дубликатов статей в разных изданиях. О том, как правомерно цитировать работы других авторов, подробно описано в публикациях [7-9].

Очень частым недостатком присылаемых в редакции рукописей являются некачественные иллюстрации. Графики должны иметь четко прорисованные оси и линии тренда, оси X и Y целесообразно делать одинакового размера, чтобы линия тренда, проведенная из нуля, стремилась расположиться под углом 45° к осям. Если журнал публикуется в черно-белом формате, следует избегать в статье цветные графики, диаграммы, различающиеся полутонами, при черно-белой печати у некачественных графиков не будет видно осей, различий между столбцами в гистограммах и т.д. Обозначать оси следует не слишком мелкими значками или короткими символами, к ним можно добавлять размерности. Графики с осями, обозначенными словами зачастую «не смотрятся». Следует помнить, что даже единичное копирование в статье чужих рисунков, фотографий без ссылки на автора, является плагиатом.

В научно-методических материалах [2] собрана подборка рекомендаций нескольких редакторов международных англоязычных журналов для авторов. Считаю полезным повторить их в данной статье, так как тираж издания [2] ограничен, а советы могут быть полезны при подготовке публикаций и контактах с редколлегиями не только молодым ученым, но и тем ученым, которые рискнули попробовать свои силы не только в сериях нашего Научного Вестника, но и на международном уровне.

Представьте статью на обсуждение. Помните, если редактор журнала – первый человек за пределами кафедры, которая оценивает вашу статью, вероятность того, что она будет принята, очень мала. Поэтому прежде чем подавать ее в журнал, важно представить ее как на кафедре, так и за ее пределами. Скорее всего, вы получите множество комментариев по поводу своей работы. Будьте внимательны к ним, но не преувеличивайте значение каждого. Полагайтесь на собственное понимание, решая, какие из них стоит воспринимать серьезно. Помните, что по-настоящему важные замечания – это замечания рецензентов того журнала, в который ВЫ подали свою статью.

Редактор может быть незнаком с темой, на которую Вы пишете. Важно суметь правильно преподнести свою статью. Редактор – особенно если журнал мультидисциплинарный, – не обязательно будет знаком с темой, на которую вы пишете. Поэтому вступительный раздел (введение) должен быть написан так, чтобы редактор, незнакомый с литературой по вашей теме, смог бы понять, почему ваша статья интересна и важна.

В статье «продают» результаты. Что касается анализа результатов, важно использовать последние методики, но помните, что, в конце концов, «продают» статью именно интересная идея и важность полученных результатов. Если статья имеет недостатки в этих областях, самая затайливая статистика и математика, скорее всего, не помогут. Хотя, конечно же, определенное обсуждение результатов необходимо; нужно «нарастить плоть» на скелетах цифр – указать на интересные или неожиданные результаты и поделиться выводами, к которым Вы пришли.

Пригласите соавтора. Что если Вам нужно использовать методики, которыми вы не очень хорошо владеете? Найдите того, кто хорошо их знает, и используйте его мозги.

Если чувствуете, что оказанная помощь того заслуживает, пригласите коллегу в качестве соавтора. В этом нет ничего предосудительного.

Воспринимайте отказы как часть жизни. Отказы – это часть жизни ученого. Перефразируя Джорджа Стиглера, если ваши статьи никогда не отклоняли, значит, вы просто не посылали их в журналы достаточно высокого уровня. Не падайте духом. Отложите отзыв рецензента на несколько дней, чтобы позволить гневу пройти. После внимательно его прочитайте. Скорее всего, Вы найдете там полезные замечания или предложения, которые помогут значительно улучшить статью. Если нет, тогда вспоминайте свое «дерево рассылок» и отправляйте статью в следующий журнал в вашем списке. Однако, если рецензент указал недостатки Вашей статьи верно, прежде чем отправлять статью в другой журнал, хорошо подумайте, можете ли Вы позволить себе их проигнорировать. Есть вероятность, что следующий журнал отправит статью тому же рецензенту! Если это произойдет, Вы гарантированно получите отказ и «сожжете» второй журнал.

Выразить редактору свое недовольство не имеет смысла. Даже если рецензент сделал существенную ошибку, оценивая статью, обращаться напрямую к редактору, как правило, не продуктивно. В большинстве случаев, редактор основывает свое решение не только на мнении рецензента. Например, он может считать, что даже если Вы и правы, вклад Вашей статьи не настолько велик, чтобы удостоиться публикации. Обращаясь к редактору, будьте уверены в своей вежливости. Рассылать гневные письма – не лучшая идея. Как правило, редакторы редко дают полное объяснение, почему решили отклонить статью, чаще всего они игнорируют обращения.

В какой журнал отправить статью? Нелегкий вопрос. Очевидный ответ – сначала попробовать предложить ее ведущим журналам по Вашей тематике. Недостаток такого подхода – очень высокая возможность отказа, потому что пропускные пороги в таких журналах очень высоки. Представим, что Вы занимаетесь международной экономикой и посылаете свою статью в один из топовых журналов в этой области. Допустим, данный журнал печатает 10 статей по международной экономике в год. Становится понятным, что редактор должен принять во внимание не только, насколько хороша Ваша статья сама по себе, но и заслуживает ли она оказаться среди тех 10 статей по международной экономике, которые этот журнал напечатает. И все-таки для нас серьезный ученый – тот, кто регулярно печатается в ведущих журналах по своей тематике. Если вы будете отправлять туда свои статьи с определенной регулярностью, скорее всего, рано или поздно одна из них будет опубликована в авторитетном журнале.

Если вас просят доработать статью и подать ее заново? Что делать, если вы получили письмо, в котором Вас просят доработать статью и повторно представить ее на рассмотрение? Если бы редактор не был заинтересован в Вашей статье, он бы не стал давать Вам шанса подать ее снова. Может случиться, что Вам придется пройти через несколько раундов исправлений. Но редакторы и рецензенты тоже люди, и это должен быть довольно бессердечный редактор, чтобы отклонить статью после многочисленных пересмотров. Такое может случиться, если в Вашей статье есть существенный изъян, который Вам не удалось исправить даже после нескольких попыток. Поэтому, если Вы получили приглашение доработать статью, следует с готовностью ухватиться за эту возможность. Постарайтесь пообещать добросовестно выполнить все то, о чем Вас просят рецензенты, или же убедительно объясните, почему это действительно нецелесообразно, не нужно или невозможно. Помните, что у вас есть не более года, чтобы доработать статью. В противном случае большинство журналов будут рассматривать вашу статью как новую, что, скорее всего, будет означать новых рецензентов, а это, как правило, не очень хорошая новость.

Определите редакционные ориентиры. Каждый редактор может подтвердить мысль, что не надо просто наобум присылать нам статьи. Пойдите в библиотеку, просмотрите ранние номера, зайдите на сайт, прочитайте несколько статей, почувствуйте, на что ориентируется редакция, прочтите редакционное послание и после этого, уже с пониманием

парадигмы данного журнала, вернитесь... и перечитайте избранные статьи еще раз, обратите внимание, что и как здесь обсуждается, каковы стилистические решения и ключевые темы. Ничто не вызывает у редакторов большего раздражения, чем получать письма от людей, которые просто бросают семена на ветер и даже не пытаются понять, какова аудитория журнала и для кого они пишут.

Что считается хорошим текстом в конкретном журнале? Хорошо, если автор ознакомится с тем, что журнал публиковал ранее, какие ключевые статьи в нем печатались, поймет, в каком направлении смотрит редакция. Полезно взглянуть на структуру опубликованных статей, увидеть, как они сделаны, чтобы получить представление о том, что считается хорошим текстом на конкретной научной площадке, какие дискуссии в данный момент здесь ведутся, какие темы были освещены и расширены. Внутри каждой исследовательской области всегда существует вопрос о критериях качества, с помощью которых можно оценить каждое конкретное исследование. Обязательно уясните их для себя: это могут быть точность и систематичность, достоверность и надежность, убедительные интерпретации данных или подробности экспериментов – и всегда спрашивайте себя, является ли эта область интересной и увлекательной для дальнейших исследований или это уже пройденные пути.

Полагайтесь на международные источники. Один из важнейших вопросов, которыми после прочтения задаются рецензенты: что нового дает статья, как она расширяет понимание данного вопроса для международной аудитории? Если статья написана с опорой в основном на национальные источники, скорее всего, наш журнал – не лучшее место для ее публикации. Это правило справедливо для большинства журналов, обращающихся к интернациональной аудитории.

Научная статья – вид беллетристики. Первое, что оценивает редактор, просматривая статью, попросту говоря, интересная ли она? Убедительно ли она начинается? Дают ли первые несколько параграфов достаточно информации, чтобы захотелось продолжить ее чтение? Это могут быть аргументы, особый угол зрения, ключевой вопрос, который двигает всю статью. Кроме того, для любого журнала важно, хорошо ли эта статья написана? Достаточно ли вопрос исследован? Есть ли ссылки на источники? Структурирован ли этот текст так, чтобы по прочтении главы в уме читателя возникали вопросы, ответы на которые будут даны на следующих страницах... Говорят, научная статья – вид реалистичной беллетристики. Это означает, что, несмотря на то, что она должна быть основана на полученных данных или, если это концептуальная статья, на проведенных экспериментах, она должна быть изложена в хорошем стиле.

Искусство интерпретации данных. Частенько просматривается ситуация, когда, стремясь доказать, какую исследовательскую работу они провели, авторы слишком много времени уделяют разговорам о результатах и данных. Хотя это и важно, люди читают статью, потому что они хотят узнать, как делать что-то лучше или иначе. Один из принципиальных вопросов, которые ставятся перед автором: что он побуждает нас сделать, что мы должны вынести из его текста? Эти вопросы должны проясниться к концу статьи, но авторы часто нагружают текст огромным количеством данных и забывают сказать, как нужно воспринимать эти данные, забывают поставить смысловые рамки.

Кинематографический подход. Один из редакторов с кинематографическим образованием заметил: «Я окончил магистратуру, некоторое время работал в киноиндустрии, поэтому много знаю об истории кино. В 1930-х годах в Соединенных Штатах был очень популярный режиссер, Фрэнк Капра, получивший несколько Оскаров. Однажды он спорил с редактором фильма о неудавшихся кадрах и сказал: «Есть огромное количество ужасных фильмов, в которых все кадры совершенны. Есть много правил о том, как нужно делать кино, и мы можем пренебречь всеми. Быть скучным – единственный грех». Я придерживаюсь того же подхода». Есть много способов проделать научную работу, но главное – быть интересным, рассказать историю вашего исследования так, чтобы людям захотелось прочитать ее, и не быть скучным!

Сделайте заголовок максимально простым и точным. Как правило, статье необходим хороший сильный заголовок, который действительно выражает то, чему посвящена данная статья, и может четко объяснить читателю тему предстоящего обсуждения. Удивительно, насколько часто авторы пренебрегают этим правилом. До некоторой степени это можно понять, потому что обычно авторы страстно увлечены своей темой и стараются придумать как можно более креативный и необычный заголовок для своей статьи. Это хорошо, но проблема заключается в том, что если заголовок не сообщает просто и ясно, о чем эта статья, то читателю, рецензенту, редактору сложно оценить сразу, на какой теме ему следует сфокусироваться. Конечно, он поймет, прочитав статью, но это означает, что он должен погрузиться в текст, прежде чем ему станет ясно, о чем разговор. И ведь дело не только в этом. Сегодня, когда так велико значение электронных поисковых систем, если заголовок не обозначает тему статьи четко и ясно, материал может попросту затеряться. А значит, исследование не получит широкого распространения и потенциальное влияние статьи, а вместе с ней и журнала, ее опубликовавшего, окажется значительно меньшим, чем могло бы быть. Поэтому так важно для заголовка быть простым и говорить четко и ясно, о чем данная статья.

Очевидные мысли часто требуют разъяснений. В мультидисциплинарных журналах редакторы стремятся, чтобы читательская аудитория была широкой и неспециализированной, поэтому разные статьи в таких журнале адресованы разным читательским сегментам. Одна из задач, стоящих перед изданием – лавировать между различными группами читателей и освещать широкий спектр интересов. Другой важный момент заключается в том, что, если журнал международный, это означает, что оценивая статью, главное, что пытаемся понять редактор, затрагивает ли она международную аудиторию и может ли соответствовать ее ожиданиям. Наверно, в данный момент, важный совет авторам – писать, помня о читателе, не о каком-то отдельном читателе, а обо всей аудитории, чтобы суметь сделать свою работу доступной и ясной, это по-настоящему важно. Постарайтесь представить, что читателям уже известно по вашей теме. В ряде случаев нужно детально описать ваш подход и методику, главное здесь – ясность выражения и объяснение тех вещей, которые часто очевидны для вас, но не для других.

Поместите частное в широкий контекст. Первое, что должен понять редактор, беря в руки научную статью, является ли она важной и своевременной, стоит ли она того, чтобы о ней говорить. Текст должен содержать интересные и свежие идеи, которые еще не обсуждались слишком много, чтобы быть достойным публикации. Просто рассказать о своем опыте – недостаточно; необходимо предложить новые идеи по этому поводу. Идеи, которые могут быть надлежащим образом проверены, оценены и опробованы. Другой вопрос, на который должен всегда отвечать самому себе редактор: является ли главная идея статьи достаточно широкой? Это означает, что если в ней говорится о какой-то частной ситуации, то эта ситуация должна быть актуальной и для других людей, ведь это именно те люди, которые будут читать журнал. Всегда радуется, если текст не нуждается в дополнительном редактировании, когда он имеет развитую аргументацию, хорошо структурирован, а его величина соответствует содержанию. Важно, чтобы в статье было то, что могло бы удерживать интерес потенциального читателя на протяжении всего повествования: толковые доказательства, хорошо рассказанная история, неординарные точки зрения. И последнее – текст должен нести отпечаток индивидуальности автора.

Найдите общий интерес у читателей из разных стран. Ключевое требование к статьям, которые претендуют на то, чтобы быть опубликованными в международном журнале, связано с ориентацией на международную аудиторию. Если вы хотите предложить изданию статью, первое, что вам нужно принять во внимание, это то, что его читают по всему миру. Например, многие исторические исследования фокусируются на отдельных геополитических субъектах, это могут быть США, Испания, Германия и др. Конечно, в каждой из этих стран есть собственные журналы. Потому вопрос заключается в том, чтобы предложить нечто международной аудитории, что выходило бы за пределы интересов

местных аудиторий. Статьи могут быть посвящены национальной теме, но при этом говорить что-то новое мировой публике, которая интересуется этим вопросом. Это может быть новый способ мыслить на определенную тему. Это может быть новый способ обращения с первоисточниками. Это могут быть вопросы, связанные с традиционными темами исследований, но не поднимавшиеся ранее. Редакции ищут статьи, которые каким-то образом удовлетворяют этим требованиям. Авторам, которые хотят отправить в международный журнал статью, рекомендуем задать себе вопрос: что читатели в Латинской Америке, читатели в Германии или Австралии получат от прочтения моей статьи? Какую пользу? Если вы будете думать в таком ключе, это поможет вам структурировать свой текст, сделав шаг назад и увидев, соответствует ли написанное вами чему-то большему, чем местные интересы.

В заключении, как главный редактор, желаю авторам нашего журнала стремиться к качественно выполненной работе, и публикуя следующие работы в журналах, входящих в перечень ВАК и в журналах, индексируемых в системах «Web of Science» или «Scopus», не забывать делать ссылки на свои первые труды, опубликованные в нашем Вестнике.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Сизова Е.И. Научные публикации. Качество и количество: научно-методические материалы. - Воронеж. ВГАСУ, 2013, 52 с.
2. Рудаков О.Б., Жутаева Е.Н., Сизова Е.И. Стимулирование публикационной активности научно-педагогических работников: научно-методические материалы. - Воронеж. ВГАСУ, 2015, 56 с.
3. Описание продукта: Scopus. Elsevier. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.elsevier.com/products/scopus>. Проверено 12.07.2015
4. Официальный сайт Научной электронной библиотеки elibrary.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: elibrary.ru. Проверено 12.07.2015.
5. Web of Knowledge. Thomson Reuters. [Электронный ресурс]. Режим доступа: isiknowledge.com. Проверено 12.07.2015.
6. Хирш Х. Индекс для измерения индивидуальной результативности научно-исследовательской деятельности//Прикладные экономические исследования. №1(5), 2015. С.16-23
7. О плагиате в диссертациях на соискание ученой степени. - М.: МИИ, 2015. 192 с.
8. Шахрай С.М., Аристер Н.И., Тедеев А.А. О плагиате в произведениях науки (диссертациях на соискание ученой степени): научно-методическое пособие. – М.: МИИ, 2014. 176 с.
9. Рудаков О.Б., Мищенко В.Я., Мироненко Н.И. Правомерное заимствование и плагиат в научной сфере: науч.-метод. материалы/сост.: Рудаков О.Б.; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2015. – 45 с.

УДК 002.55:543.544

О.Б. Рудаков

ЛИДЕРЫ В ОБЛАСТИ SEPARATION SCIENCE ПО ДАННЫМ РОССИЙСКОГО ИНДЕКСА НАУЧНОГО ЦИТИРОВАНИЯ

Представлен анализ публикационных показателей докторов наук, работающих в области ионного обмена, мембранных, сорбционных, хроматографических и экстракционных процессов разделения по рейтингу национальной библиографической базы данных научного цитирования – Российского индекса научного цитирования.

Ключевые слова: ионный обмен, хроматография, экстракция, публикационная активность, научные публикации, периодические издания, цитирование, Российский индекс научного цитирования, индекс Хирша, импакт-фактор

О.В. Rudakov

LEADERS OF SEPARATION SCIENCE ACCORDING RUSSIAN SCIENCE CITATION INDEX

Presents an analysis of publication performance of doctors of science working in the field of ion exchange, membrane, sorption, chromatographic and extraction separation process according to the rating of the national bibliographic database of scientific citation – the Russian index of scientific citation.

Keywords: ion exchange, chromatography, extraction, publication activity, scientific publications, periodicals, citation, Russian science citation index, Hirsch index, impact factor

Статья подготовлена по материалам доклада, сделанного на Всероссийской школе-семинаре «ИОНИТЫ И МЕМБРАНЫ-2016» (Воронеж, 30 марта 2016 г.). Эти материалы частично перекликаются с материалами доклада, сделанного в ноябре 2015 г. на 39-й сессии Научного совета РАН по аналитической химии, и статьей [1], в которой рассматриваются достижения в публикационной активности ученых, работающих в области хроматографии. Многие крупные ученые фигурируют как лидеры науки не только в одной какой-то узкой области, а более широко, поэтому их фамилии можно найти во всех трех выполненных рейтингах. Надо сказать, что к формализованному рейтингу ученые относятся неоднозначно, иногда излишне болезненно, но, тем не менее, некое соревнование в научных достижениях, в доказательстве своего приоритета и лидерства в выбранном научном направлении имеет место быть. Молодым ученым также важно знать, кто есть кто области их исследований, потому автор статьи считает важным периодически мониторить показатели публикационной активности отдельных ученых и научных организаций. Эти показатели учитываются при федеральном финансировании образовательных и научных организаций – вузов, институтов РАН, при выделении этим организациям бюджетных мест в аспирантуру, магистратуру, при конкурсном выделении вузам, творческим коллективам и персональным ученым грантов, при присуждении премий, при создании диссертационных советов и мониторинге эффективности их работы [2,3]. По этим показателям можно ориентироваться, в каком направлении в настоящее время развивается та или иная отрасль науки.

Российский индекс научного цитирования (РИНЦ), как информационно-аналитическая база данных, формируется в результате обработки сведений ведущих российских научных журналов, она содержит библиографическую информацию, извлеченную из текста статей и пристатейных ссылок.

РИНЦ позволяет находить как публикации, цитируемые в отдельно взятой статье, так и публикации, цитирующие данную статью.

Такого рода статистические сведения помогают проводить объективную оценку деятельности различных научно-образовательных организаций, научных коллективов и отдельных ученых, а совокупные данные по цитированию журналов – импакт-факторы (ИФ), позволяют выстраивать рейтинги периодических изданий [1-3]. База данных РИНЦ выполняет не только функцию регистрации и систематизации российской научной периодики, но и выполняет статистический анализ этой периодики по более чем трем десяткам показателей. В РИНЦ размещаются данные не только о журналах, но и о монографиях, патентах, материалах конференций, диссертациях и т.д.

Число зарегистрированных пользователей РИНЦ составляет более 1,2 млн. Для доступа к полному функционалу системы предусмотрена регистрация не только авторов, но и журналов, других трудов, организаций. Так, в РИНЦ функционирует специальная аналитическая надстройка SCIENCE INDEX для авторов и организаций. Авторам она предлагает более широкие возможности по анализу и отбору списка своих публикаций и цитирований по различным критериям, возможность «привязать» в свой список обнаруженные публикации или «отвязать» публикации других авторов. Имеется возможность получить данные о цитируемости статьи в международных системах Web of Science и Scopus. SCIENCE INDEX для организаций является эффективным аналитическим инструментом, позволяющим измерять публикационную активность и цитирование публикаций всей организации, анализировать и сопоставлять показатели отдельных её подразделений, производить анализ эффективности работы отдельных сотрудников, добавлять авторов, отсутствующих в авторском указателе, просматривать статистику работы пользователей организации и т.д. [1-3].

В РИНЦ реализована функция «Анализ публикационной активности автора», которая предоставляет разнообразные статистические данные, касающиеся количества статей и их цитируемости. Этот инструмент позволяет отслеживать основные показатели научной деятельности ученых (31 показатель) и проводить сравнительный анализ для оценки эффективности работы, как отдельных ученых, так и коллектива в целом.

Цель статьи – дать краткое обобщение статистических данных базы РИНЦ (состояние до 15.03.2016 г.) по публикационной активности ученых, развивающих различные разделы в SEPARATION SCIENCE.

В разделе «Химия» в РИНЦ зарегистрировано более 30 тыс. авторов. В анализируемую выборку взяли 100 докторов, задействованных в SEPARATION SCIENCE. Это ученые, регулярно участвующие в научных конференциях по ионному обмену, мембранным и сорбционным процессам, хроматографии, аналитической химии [1,4].

Следует отметить, что РИНЦ активно критикуется научной общественностью, особенно академической [5-7]. Очень много критики прозвучало в адрес РИНЦ на 39-й сессии НСАХ РАН в ноябре прошлого года, где был сделан аналогичный доклад по химикам-аналитикам. Академические работники и профессора столичных вузов отдают предпочтение, зачастую совершенно справедливое, рейтингу публикационной активности в международных базах Web of Science и Scopus. Однако для периферийных научно-образовательных организаций эти базы из-за высокой стоимости подписки малодоступны, мало цитируются в этих базах и русскоязычные журналы (только переводные). Однако в этом году намечена более тесная координация РИНЦ с международной базой Web of Science. Приступили к реализации совместного проекта компаний Thomson Reuters и Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU – разместить библиографическую информацию о 1000 лучших российских журналов на платформе Web of Science.

База РИНЦ содержит досадно большое число неточностей, дублирующих и неправильных ссылок. Из-за того, что фамилии или инициалы искажены статьи или ссылки привязывают не к настоящим авторам, а к другим, например, однофамильцам. Наметилась тенденция искусственно накручивать цитируемость и индекс Хирша. Хотя это проблема уже

не РИНЦ, а этики самих ученых. Генеральный директор eLIBRARY.RU Г. Еременко по этому поводу афористично ответил критикам «Какая наука - такой и РИНЦ!» [7].

Несмотря на ряд упомянутых и неупомянутых выявленных проблем, база РИНЦ отражает современное состояние в публикационной сфере, преимущественно в отечественных изданиях и в меньшей степени она характеризует мировой уровень наших ученых. Большинство отечественных химиков считается с этой базой. Они, как правило, отслеживают свою персональную страницу, зарегистрированы в подсистеме SCIENCE INDEX. Из выборки в 100 ведущих ученых только несколько человек не зарегистрированы в Science Index.

Позитивными моментами в публикационной активности ученых считаются общее количество публикаций, количество их цитирований, индекс Хирша, доля публикаций в высокорейтинговых международных и переводных журналах, частота их цитирования в таких изданиях. К негативным факторам в публикационной активности ученых относят низкое число публикаций, их слабое цитирование, низкий индекс Хирша, высокий % самоцитирования, цитирование преимущественно соавторами, публикации статей в журналах, не имеющих импакт-фактор, или он низкий, а также слабая публикационная результативность.

Отдельно обращаем внимание на высокий процент самоцитирования. За ним часто прячется самоплагиат, выявлять который издательства и научное пытается с помощью программ типа «Антиплагиат», так и экспертным путем. Самоплагиат материалов, изданных как на русском, так и на английском языках выявить с помощью этих программ невозможно [7]. Нужно привлечение экспертов. Впрочем, разновидность самоплагиата, когда разработка, опубликованная на русском языке в региональном журнале, перепечатана в англоязычном издании, по мнению автора не является малозначимой с научной точки зрения, иначе она останется незамеченной международной научной общественностью [1].

В качестве реперных точек в библиографическом анализе мы выбрали данные по 4 ученым (Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Кравченко Т.А. и Хамизов Р.Х.), которые имеют высокий авторитет среди ученых своего профиля безотносительно их рейтинга в РИНЦ. Как видно из табл. 1, наиболее активными авторами по числу публикаций в выборке являются ученые, так или иначе связанные с применением хроматографии, что и не удивительно, поскольку хроматографические методы являются одними из наиболее наукоемких и наиболее универсальных методов исследования вещества. Второй по публикационной активности является группа ученых, занимающихся химическими, электрохимическими и биосенсорами.

Лидерами по количеству цитирования (табл. 2), по величине индекса Хирша (табл. 3) также являются преимущественно хроматографисты. Наиболее часто в ТОП-5 по разным показателям попадают такие ученые как Даванков В.А., Золотов Ю.А., Тимербаев А.Р.

Количество цитирований и индекс Хирша, по всей видимости, более весомые показатели в признании авторитета ученых, чем общее количество публикаций. Среди лидеров по индексу Хирша ($h = 35-14$) не просматриваются случайные люди, искусственно накрутившие себе показатели, как это имеет место среди экономистов или строительных инженеров (эти случаи обсуждались научной общественностью [5,6,9-10]). Все ученые в ТОП-25 по показателям цитируемости являются авторитетами в своих направлениях исследований, и имеют $h \geq 9$, что можно считать приемлемым «профессорским» уровнем в этих областях химии. Хочу отметить, что до недавнего времени среди профессоров технических вузов, докторов технических наук $h > 7$ являлся большой редкостью, еще реже доктора технических наук публикуются в журналах, индексируемых в Web of Science, поэтому в их среде зреет буря недовольства решением Минобрнауки РФ оценивать уровень ученого преимущественно по данным Web of Science.

Таблица 1.

Лидеры среди химиков в области Separation Science по числу публикаций

№	Авторы	Число публикаций автора в РИНЦ	Число публикаций автора с учетом статей, найденных в списках литературы
1	Селеменев В.Ф.	586	689
2	Рудаков О.Б.	389	460
3	Даванков В.А.	361	576
4	Шлигун О.А.	296	435
5	Березкин В.Г.	290	488
6	Бельчинская Л.И.	281	282
7	Золотов Ю.А.	272	607
8	Шапошник В.А.	259	340
9	Калач А.В.	259	281
10	Карпов Ю.А.	255	433
11	Грибов Л.А.	240	419
12	Темердашев З.А.	228	233
13	Москвин Л.Н.	221	406
14	Зенкевич И.Г.	216	400
15	Ревина А.А.	195	246
16	Кучменко Т. А.	191	244
17	Буряк А.К.	185	225
18	Иванов В.М.	182	398
19	Нестеренко П.Н.	179	275
20	Кравченко Т.А.	167	233
21	Штыков С.Н.	164	234
22	Заболоцкий В.И.	146	262
23	Гармонов С.Ю.	144	189
24	Никоненко В.В.	142	197
25	Васильева В.И.	141	141
43	Хамизов Р.Х.	92	121

Лидерами по количеству цитирования одной публикации (табл. 3) так же являются ученые, входящие в ТОП-5 по количеству цитирований в целом. Похожая ситуация складывается по величине индекса Хирша.

Отметим тот факт, что некоторые ученые, фигурирующие в ТОП-20 (Даванков В.А., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф. и др.) имеют значительное количество публикаций, не связанных напрямую только с одним направлением Separation Science. Труды этих ученых не умещаются в прокрустовом ложе отдельных направлений, они шире, либо применимость их исследований возможна в более широкой сфере научной деятельности. Например, Даванков В.А. и Селеменев В.Ф. занимаются не только и не только аналитической хроматографией, но и промышленной хроматографией, сорбентами, сорбционными и ионообменными процессами вообще.

Рассмотрим ситуацию с самоцитированием. Это самый простой способ накрутить себе индекс Хирша, не прибегая к «радости взаимного цитирования». Последнее словосочетание стало популярным после публикации в социальных сетях видеоролика, в котором высмеивается стремление повысить индекс Хирша за счет взаимного цитирования (<http://www.youtube.com/watch?v=EICIrYUOI40>). Допустим, что хорошим тоном является ситуация, когда уровень самоцитирования не превышает 50% [1]. В этом случае 85% ученых из взятой выборки соблюдают научный этикет. Оказалось, что сравнительно мало себя цитируют с одной стороны авторитетные ученые, с другой стороны, ученые, которые публикуются редко (табл. 4). Авторы, цитирующие преимущественно себя, так же делятся на тех, кто публикуется мало; на тех, кто публикуется активно, но работает в сравнительно узкой или новой области, или, наоборот, по слишком «изъезженной» тематике, из-за чего мало привлекают к ней внимание других ученых, кроме автора и его соавторов.

Число самоцитирований тесно коррелирует с числом цитирований соавторами. Это обусловлено и наличием общих публикаций, и упомянутым стремлением к «радости взаимного цитирования» (рис. 1).

Таблица 2.

Лидеры по числу цитирований среди химиков в области Separation Science

№	Авторы	Число цитирований публикаций автора в РИНЦ	Число цитирований публикаций автора с учетом статей, найденных в списках литературы	Суммарное число цитирований автора
1	Даванков В.А.	3469	4321	4942
2	Тимербаев А.Р.	2791	3107	3181
3	Никоненко В.В.	2128	2510	3076
4	Нестеренко П.Н.	1933	2312	2500
5	Шлигун О.А.	1323	1782	2087
6	Селеменов В.Ф.	1202	1437	1917
7	Золотов Ю.А.	1082	2322	3965
8	Рудаков О.Б.	1021	1158	1466
9	Шапошник В.А.	967	1180	1445
10	Заболоцкий В.И.	966	1666	2220
11	Зенкевич И.Г.	955	1825	2580
12	Грибов Л.А.	927	1515	3269
13	Сливаков Б.Я.	850	1341	1526
14	Штыков С.Н.	766	1122	1533
15	Ревина А.А.	756	955	1431
16	Дзантиев Б.Б.	751	967	1273
17	Березкин В.Г.	711	1136	1679
18	Иванов В.М.	643	1394	2279
19	Горячева И.Ю.	623	683	712
20	Стожко Н.Ю.	622	668	762
21	Москвин Л.Н.	614	1119	1426
22	Буряк А.К.	511	697	890
23	Цизин Г.И.	489	786	910
24	Васильева В.И.	478	530	621
29	Кравченко Т.А.	397	550	726
44	Хамизов Р.Х.	198	320	498

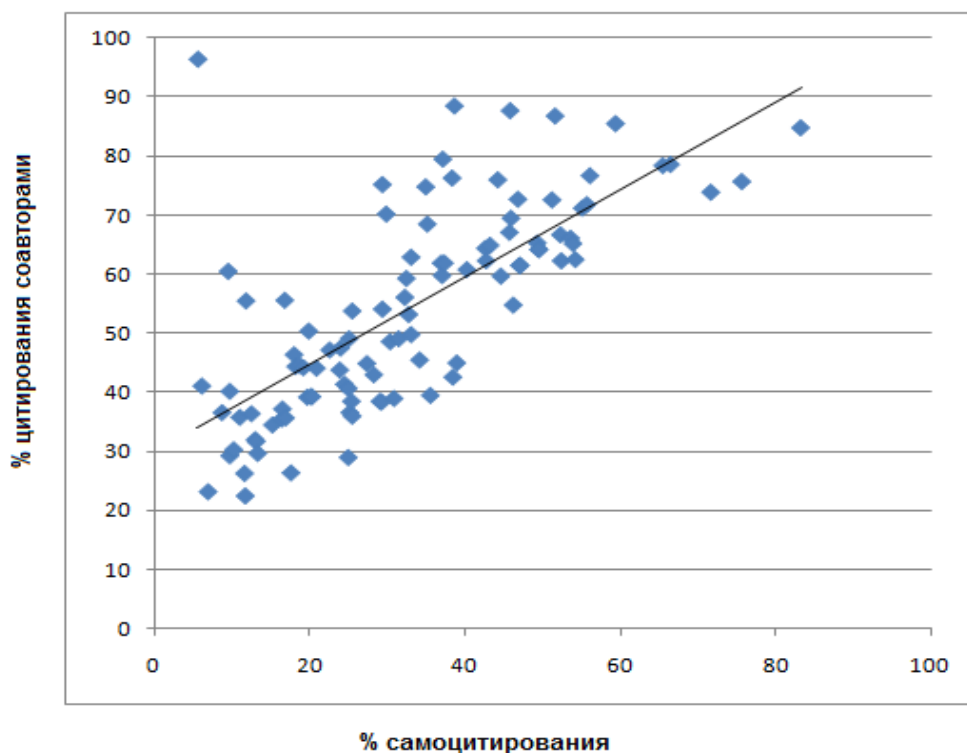


Рис. 1. Корреляция между самоцитированием и цитированием соавторами

Таблица 3.

Лидеры среди химиков по индексу Хирша в области Separation Science

№		Индекс Хирша	Индекс Хирша без учета самоцитирований	Индекс Хирша с учетом только статей в журналах
1	Даванков В.А.	32	26	32
2	Тимербаев А.Р.	32	27	31
3	Никоненко В.В.	28	23	28
4	Нестеренко П.Н.	24	20	24
5	Золотов Ю.А.	21	19	19
6	Спиваков Б.Я.	20	18	20
7	Карпов Ю.А.	20	20	16
8	Зенкевич И.Г.	19	15	18
9	Заболоцкий В.И.	18	15	18
10	Дзантиев Б.Б.	18	15	18
11	Шпигун О.А.	17	16	17
12	Грибов Л.А.	16	11	15
13	Шапошник В.А.	16	13	15
14	Штыков С.Н.	16	14	14
15	Селеменов В.Ф.	16	12	12
16	Иванов В.М.	15	12	15
17	Москвин Л.Н.	14	9	13
18	Васильева В.И.	14	11	12
19	Горячева И.Ю.	14	13	14
20	Рудаков О.Б.	14	10	10
21	Ревина А.А.	13	11	13
22	Цизин Г.И.	13	11	13
23	Стожко Н.Ю.	13	12	13
24	Буряк А.К.	12	9	12
35	Хамизов Р.Х.	10	7	8
37	Кравченко Т.А.	9	8	9

Таблица 4.

Авторы с минимальным количеством самоцитирования

	Авторы	Число самоцитирований %
1	Балятинская Л. Н.	5,5
2	Барам Г.И.	6,0
3	Карпов Ю.А.	6,8
4	Золотов Ю.А.	8,6
5	Майстренко В.Н.	9,6
6	Староверов С.М.	9,6
7	Карякин А.А.	9,8
8	Яшин Я.И.	10,1
9	Басова Е.М.	12,4
10	Красиков В.Д.	15,1
11	Веницианов Е.В.	15,5
12	Карцова Л.А.	17,5
13	Спиваков Б.Я.	17,9
14	Сидельников В.Н.	18,1
15	Ланин С.Н.	19,1
16	Папина Т. С.	19,6
17	Тимербаев А.Р.	19,6
18	Шпигун О.А.	20,1
19	Горячева И.Ю.	20,2
20	Дзантиев Б.Б.	20,8
21	Дмитриенко С.Г.	23,8
22	Даванков В.А.	24,9
23	Стожко Н.Ю.	24,9
24	Доронин С.Ю.	25,0

Есть шутка, что автор отличается от соавтора также как пение от сопения. Вместе с тем, общее количество соавторов (табл. 5.), по моему мнению, указывает на наличие научной школы у ученого, на широту охвата его научных интересов, у аутсайдеров соавторов, как правило, мало. Хотя у открывателя хроматографии Цвета М.С. вообще не было соавторов, но

по нынешним временам индивидуалисты в такой комплексной дисциплине как аналитическая химия редко достигают уникальных результатов.

Таблица 5.

Авторы с максимальным количеством соавторов

	Авторы	Число соавторов
1	Селеменев В.Ф.	513
2	Карпов Ю.А.	504
3	Даванков В.А.	460
4	Золотов Ю.А.	407
5	Березкин В.Г.	345
6	Шпигун О.А.	333
7	Буряк А.К.	298
8	Рудаков О.Б.	295
9	Москвин Л.Н.	266
10	Ревина А.А.	263
11	Дзантиев Б.Б.	254
12	Нестеренко П.Н.	235
13	Карякин А.А.	221
14	Шапошник В.А.	199
15	Калач А.В.	196
16	Зенкевич И.Г.	194
17	Заболоцкий В.И.	186
18	Ланин С.Н.	182
19	Спиваков Б.Я.	180
20	Темердашев З.А.	179
21	Иванов В.М.	178
22	Гармонов С.Ю.	170
23	Никоненко В.В.	168
34	Кравченко Т.А.	120
39	Хамизов Р.Х.	112

Международную известность ученым приносят публикации в англоязычных изданиях (зарубежных и переводных) с высоким импакт-фактором. Рассмотрим какая ситуация по данным РИНЦ складывается в этой части публикационной результативности (табл. 6). В лидерах по зарубежным публикациям, в % от числа публикаций, фигурируют как одни из наиболее авторитетных ученых, так и сравнительно молодые ученые, которые работают за рубежом (например, Нестеренко П.Н. уже не один год работает в Австралии). Отечественные академические переводные журналы индексируются в Web of Science и Scopus, поэтому их портфели статей не пустуют, опубликоваться в них становится сложно, надо ждать от года до двух лет выхода статьи. Наиболее часто в них публикуются как общепризнанные лидеры науки, так и столичные ученые, входящие в их научные школы, заметно реже – регионалы.

Ряд известных ученых, таких как Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Хамизов Р.Х., Зенкевич И.Г., Кравченко Т.А., Дейнека В.И., Долгоносов А.М. и др., предпочитают публиковаться в непереводных, но пользующихся авторитетом узкоспециализированных журналах, или журналах, оперативно публикующих статьи по процессам разделения, например, таких журналах как «Конденсированные среды и межфазные границы», «Сорбционные и хроматографические процессы».

Импакт-факторы отечественных журналов, даже переводных, достаточно скромны. Это тема отдельного разговора. Оценим усредненные показатели журналов, в которых публикуются наши лидеры и чьи работы цитируют в высокорейтинговых журналах (табл. 7).

Наиболее успешными по этим показателям являются Тимербаев А.Р., Горячева И.Ю., Нестеренко П.Н. В целом же, в ТОП-20 входят в первую очередь ученые, работающие в области хроматографии, а так же ученые, работавшие или стажировавшиеся в зарубежных

научных организациях. Авторы, опубликованные в высокорейтинговых журналах, закономерно, чаще в таких журналах и цитируются.

Таблица 6.

Лидеры по числу публикаций в зарубежных и переводных изданиях

	Авторы	Число публикаций в зарубежных журналах %	Число публикаций в российских переводных журналах %
1	Тимербаев А.Р.	87,4	9,9
2	Карякин А.А.	71,8	10,7
3	Нестеренко П.Н.	49,5	33,1
4	Горячева И.Ю.	48,4	23,7
5	Спиваков Б.Я.	45,2	37,6
6	Даванков В.А.	42,9	29,5
7	Грибов Л.А.	41,8	45,1
8	Никоненко В.В.	37,1	25,9
9	Сидельников В.Н.	32,9	40,0
10	Курганов А.А.	32,7	44,0
11	Староверов С.М.	30,4	41,1
12	Дзантиев Б.Б.	29	29,5
13	Стожко Н.Ю.	28,2	36,6
14	Березкин В.Г.	27,9	29,3
15	Иванов В.А.	27,3	38,6
16	Папина Т. С.	24,3	10,4
17	Красиков В.Д.	22,9	22,9
18	Яшин Я.И.	21,9	40,6
19	Шпигун О.А.	20	52,4
20	Ревельский А.И.	20	53,8
21	Калиничев А. И.	19,3	53,8
22	Золотов Ю.А.	18,6	63,1
23	Ревельский И.А.	18,1	54,2
24	Зенкевич И.Г.	18	42,3
25	Хамизов Р.Х.	16,5	15,7
69	Кравченко Т.А.	2,6	47,6

Таблица 7.

Лидеры по «значимости» публикаций

	Авторы	Средневзвешенный ИФ журналов, в которых были опубликованы статьи	Средневзвешенный ИФ журналов, в которых были процитированы статьи
1	Тимербаев А.Р.	3,851	3,504
3	Горячева И.Ю.	2,100	2,458
4	Нестеренко П.Н.	1,950	2,608
5	Никоненко В.В.	1,918	2,328
6	Староверов С.М.	1,772	2,011
7	Курганов А.А.	1,470	2,43
8	Даванков В.А.	1,454	2,981
9	Спиваков Б.Я.	1,409	1,982
10	Сидельников В.Н.	1,350	3,231
11	Дзантиев Б.Б.	1,292	1,931
12	Березкин В.Г.	1,241	1,248
13	Папина Т. С.	1,188	2,297
14	Стожко Н.Ю.	1,179	2,045
15	Калиничев А. И.	1,054	1,359
16	Яшин Я.И.	1,035	0,959
17	Цизин Г.И.	1,024	1,396
18	Ревельский А.И.	1,023	2,010
19	Васильева В.И.	0,980	1,402
20	Золотов Ю.А.	0,969	1,303
21	Дмитриенко С.Г.	0,964	1,455
22	Заболоцкий В.И.	0,928	1,767
23	Иванов В.А.	0,900	0,973
33	Хамизов Р.Х.	0,792	1,255
35	Кравченко Т.А.	0,759	0,961

Таблица 8.

Место журналов, публикующих исследования в области Separation Science в рейтинге РИНЦ по тематике «Химия», 2014 г.

Наименование журнала	Рейтинг РИНЦ химических журналов	5-летний импакт-фактор (ИФ)	Индекс Херфиндаля по организациям	5-летний коэфф. самоцит., %
Журнал прикладной химии	9	нет	2800	1,6
Журнал аналитической химии	11	0,365	868	14,8
Заводская лаборатория. Диагностика материалов	15	0,332	171	26,8
Вода: химия и экология	16	0,275	244	34,0
Журнал физической химии	18	0,935	292	39,1
Вестник Московского университета. Серия 2: Химия	27	0,359	3691	29,0
Химия растительного сырья	28	0,377	217	20,8
Конденсированные среды и межфазные границы	31	0,306	2460	24,2
Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация	34	0,194	1788	12,3
Бутлеровские сообщения	45	0,638	314	56,5
Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия	49	0,272	2800	5,0
Сверхкритические флюиды: Теория и практика	51	0,531	829	50,0
Сорбционные и хроматографические процессы	52	0,299	960	42,4
Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия	55	0,081	2343	16,7
Известия Саратовского ун-та. Новая	57	0,207	4540	45,5
Вестник Южно-Уральского ГУ	60	0,11	3997	37,5
Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения	61/55	0,071	4495	22,2
Вестник Пермского ун-та. Серия:	64	0,236	6636	93,3
Вестник Санкт-Петербургского ГУ. Серия 4: Физика. Химия	66	0,066	6064	50,0
Вестник Тверского ГУ. Серия: Химия.	68	0,033	5712	0
Прикладная аналитическая химия	нет	0,106	3750	16,7

О лидерах науки, к сожалению, чаще всего пишут в разделах «Персоналии», в связи с их юбилеями, начиная с 50-летия и далее. Приведу лишь некоторые примеры, относящиеся к ученым, работающим по обсуждаемой тематике [11-21]. В этой статье автор хоть в какой-то мере исправляет ситуацию, так как среди успешных ученых, приведенных в рейтингах, фигурирует немало тех, кому еще нет и 50. В этом плане полезным является издание академика Золотова Ю.А. [4], в котором приведен почти исчерпывающий перечень докторов наук так или иначе связанных с аналитической химией, их краткие резюме. Создание таких справочников является весьма актуальным, так как позволяет ориентироваться в научных

интересах химиков, подбирать оппонентов для защиты диссертаций, искать единомышленников и контакты с ними.

В заключение остановимся на показателях в базе РИНЦ тех журналов, в которых публикуются статьи по проблемам Separation Science (табл. 8). Не все академические журналы зарегистрированы в РИНЦ, там «не прописаны», например, «Известия РАН. Серия химическая», «Журнал прикладной химии» и др. Библиографическая информация по таким журналам в РИНЦ неполная и искаженная. Отметим, что ни один из приведенных нами журналов не имеет ИФ=1 и выше. Это говорит о том, что рассмотренным журналам необходимо разрабатывать и реализовывать мероприятия по улучшению своих наукометрических и библиографических показателей, в первую очередь ИФ. Для этого необходимо активнее приглашать к размещению статей в журнале авторитетных и перспективных отечественных и зарубежных ученых. Хороший урожай по цитированию дают качественные обзорные статьи, видимо, их долю надо в журнале увеличивать. В рамках этических норм остается пожелание нашим ученым не забывать цитировать в зарубежных и переводных изданиях труды, опубликованные в отечественных журналах.

В тоже время следует отметить как положительный момент, что приведенные журналы имеют сравнительно низкий индекс Херфиндаля и небольшой процент самоцитирования. Это указывает на хорошую «географию» авторов и организаций, статьи которых опубликованы в изданиях. Журнал, в котором опубликована эта статья (Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения»), номинируется по рейтингу в двух тематиках: «Химия» и «Строительство и архитектура», он близок к тому, чтобы войти в ТОП-50 РИНЦ по обеим тематикам.

Таким образом, рейтинг РИНЦ позволяет судить редакторам журналов о своих сильных и слабых позициях, о позициях конкурирующих изданий и с учетом библиографических данных выстраивать свою дальнейшую издательскую политику.

Анализ данных РИНЦ показывает, что публикационная активность и результативность большинства ведущих ученых, работающих в области Separation Science, находится на хорошем или удовлетворительном уровне. Среди ведущих отечественных ученых не выявлены неэтические манипуляции с наукометрическими показателями, приводящими к «дутым» индексам Хирша, «накрученному» количеству цитирований. Но в целом, РИНЦ недостаточно полно отражает мировой уровень ученых, хотя и является полезным инструментом для организаторов науки, научных изданий и самих ученых в своей повседневной работе. Необходимо усовершенствовать эту базу, максимально интегрировав ее с международными базами Web of Science и Scopus.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Кто есть кто в аналитической хроматографии по данным российского индекса научного цитирования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 123-135.
2. Рудаков О.Б., Сизова Е.И. Научные публикации. Качество и количество: научно-методические материалы. - Воронеж. ВГАСУ, 2013, 52 с.
3. Рудаков О.Б., Жутаева Е.Н., Сизова Е.И. Стимулирование публикационной активности научно-педагогических работников: научно-методические материалы. - Воронеж. ВГАСУ, 2015, 56 с.
4. Золотов Ю.А., Широкова В.И. Кто есть кто в Российской аналитической химии: Доктора наук. М.: Ленанд. 2015. 256 с.
5. Фрадков А. // Троицкий вариант - наука. №187 от 8.09. 2015.
6. Фрадков А. // Троицкий вариант – наука. № 189 от 6.10.2015.
7. Еременко Г.// Троицкий вариант – наука. № 163 от 23.09.2014.

8. Рудаков О.Б. Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Студент и наука. 2015. № 8. С. 6-18.
9. Юмашева Е.И. Роль научно-технической периодики в развитии промышленности строительных материалов и отраслевой науки не снижается // Строительные материалы. 2015, №12, с.5-8.
10. Юмашева Е.И. Научно-технические журналы по строительству и архитектуре на службе науке, образованию и промышленности. Мат. XIX Междунар. конф. SCIENCE ONLINE-2015 «Электронные информационные ресурсы для науки и образования» Андорра, 17-24 января 2015 г. (<http://elibrary.ru/projects/conference/andorra2015/presentations/2015-01-21/yumasheva.pdf>). Проверено 20.04.2016.
11. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Рудаков О.Б. История развития ионного обмена и хроматографии в Воронеже (Воронежском университете) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 2. С. 138-150.
12. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Иванов В.А. К 60-летию Руслана Хажсетовича Хамизова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 4. С. 595-597.
13. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Российская хроматография - времена и люди // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 3. С. 384-396.
14. Рудаков О.Б. К 75-ЛЕТИЮ профессора В.Ф. Селеменова // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 2 (9). С. 140-141.
15. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Березкину Виктору Григорьевичу 80 лет // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 942-943
16. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Яшину Якову Ивановичу 75 ЛЕТ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 943-944.
17. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Долгоносову Анатолию Михайловичу 55 лет // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 944-945.
18. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А. Рудакову Олегу Борисовичу 55 лет // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 4. С. 528-530.
19. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф. Юбилей Владимира Васильевича Котова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 471-472.
20. Агеев Е.П., Иванов В.А., Калиничев А.И., Селеменев В.Ф., Хамизов Р.Х. Владимир Алексеевич Шапошник (К 75-летию со дня рождения) // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1598-1599.
21. Алгазинов Э.К., Селеменев В.Ф., Семенов В.Н., Сливкин А.И. Юбилей университетского человека // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 246-247.

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, 394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84; rudakov@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 2-71-76-17.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Артамонова О.В., Верлина Н.А., Кретинина В.Н. Изучение процессов раннего структурообразования модифицированного цементного камня.	3
Усачев А.М., Усачев С.М., Свиридова А.В. Применение комплексной добавки для укрепления грунтов.	9
Небольсин В.А., Спиридонов Б.А., Дунаев А.И., Воробьев А.Ю. Синтез нанопористого TiO ₂ анодным окислением титана и перспективы его применения.	15

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Загородных К.С., Кукина О.Б., Глазков С.С., Черепяхин А.М. Исследования возможности применения комплексной добавки к цементу при стабилизации грунтов.	20
--	----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Винокурова И.М., Спиридонов Б.А. Коррозионное и электрохимическое поведение технического титана в кислых средах.	25
Вострикова Г.Ю., Хорохордин А.М., Востриков А.Г., Тимошинов О.В., Галактионов А.И. Влияние модификатора на физико-механические показатели цементных систем.	30
Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И., Ресснер Ф. Поверхностные и адсорбционно-структурные характеристики природных и кислотноактивированных минеральных сорбентов.	34
Голощанов Д.Л., Левицкий В.С., Леньшин А.С., Мараева Е.В., Середин П.В., Тугов Е.А. Структурные, морфологические и сорбционные характеристики карбонат-замещенного гидроксиапатита кальция.	42

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А. Динамические испытания стали 12Х18Н10Т при низких температурах.	52
Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А. Использование статистических методов для определения геометрии уширения дифракционных максимумов при юстировке дифрактометра.	56
Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Рудаков О.Б., Быстрицкий А.Г. Цветометрический контроль свободного формальдегида в карбаминоформальдегидной смоле.	62

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Буянов В.И., Сазонова С.А. Ограничение распространения пожаров в резервуарах для хранения нефтепродуктов.	68
Давыдова Е.Г., Воропаева И.Н., Тишкова А.Р., Стрельникова Т.А., Бахметьева В.С. Оценка качества поверхностных вод воронежского водохранилища с применением комплексных показателей степени загрязненности.	73
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Низкоосновные аниониты в технологии обессоливания природных вод.	78
Жидко Е.А., Муштенко В.С. Исследование загрязнений окружающей среды цзр как функции последствий информационных рисков.	84

Преображенский М.А., Черепяхин А.М., Рудаков О.Б., Бабкина Е.В. К вопросу об архитектурно-планировочных методах уменьшения пожарного риска в помещениях, в которых применяется тетрахлорметан.	90
--	----

ОХРАНА ТРУДА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Головина Е.И., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Интегральная балльная оценка тяжести труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов в условиях высокой запыленности рабочей зоны. .	95
Жидко Е.А., Муштенко В.С. Система информационной поддержки на предприятии как необходимый фактор организации управления безопасностью труда.	99
Манохин М.В., Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин В.Я. Охрана труда и расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на промышленной площадке асфальтобетонного завода.	104
Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин В.Я., Манохин М.В. Обеспечение безопасности труда и мероприятия по защите атмосферы на асфальтобетонных заводах.	108
Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я., Манохин М.В. Охрана окружающей среды и обеспечение безопасности труда на асфальтобетонных заводах.	111

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Павлов Б.Л., Белко В.Н., Никишина А.И. Общая теория идеального бозе-газа, состоящего из частиц.	115
Сергеева С.Б., Трещев А.А. Деформирование диска вращения в условиях водородосодержащей среды.	127

НАУКОМЕТРИЯ. ХРОНИКА. БИБЛИОГРАФИЯ

Рудаков О.Б. Как подготовить качественную научную публикацию.	133
Рудаков О.Б. Лидеры в области Separation Science по данным российского индекса научного цитирования.	143



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия

Октября, 84 E-mail:

rudakov@vgasu.vrn.ru

Тел. +7(473)292-66-64, м.т. 8-952-958-06-64

Центр коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова
Начальник ЦКП - Хорохордин Алексей Митрофанович

Лаборатория физико-химических исследований



ОБОРУДОВАНИЕ

Анализатор гранулометрический FRITISCH (Германия)

Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator (Россия)

Порошковый рентгеновский дифрактометр ARLX'TRA (Швейцария)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Измерение размеров и формы частиц. Измерение трехмерной топологии и параметров микрорельефа поверхности.

Проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов в области химии, минералогии, материаловедении, черной и цветной металлургии, машиностроении, фармакологии.

Проведение химического анализа воды.

Лаборатория грунтоведения, механики грунтов и инженерной геологии



ОБОРУДОВАНИЕ

Комплект Оборудования «ГЕОТЕК» (Россия)

Шкаф сушильный, весы электронные, водонагреватель

Конус Васильева, эксикаторы, бюксы, фарфоровые ступки, выпаривательные чаши, секундомер, набор сит, дистиллятор,

пикнометры, тигли, мерные цилиндры, ареометр

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Компрессионные испытания образцов грунта вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН.

Испытание образцов грунта методом одноплоскостного среза.

Испытание образцов грунта в условиях трехосного сжатия вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН.

Проведение инженерно-геологических изысканий при проектировании и строительстве зданий и сооружений, автомобильных дорог, аэродромов и других объектов строительства.

Лаборатория строительных материалов и технологий



ОБОРУДОВАНИЕ

Тепловизор FLIR B425 (Швеция)
Гидравлическая испытательная система INSTRON Satec 1500HDX (Великобритания)
Универсальная напольная электромеханическая испытательная система INSTRON 5982 (Великобритания)
Эмиссионный спектрометр СПАС-02 (Россия)
Испытательная система для динамических и статических испытаний INSTRON 8802 (Великобритания)
Маятниковый электромеханический копер (Великобритания)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Обследования в строительстве и энергетике
Проведение испытаний материалов на растяжение, сжатие и изгиб с усилиями до 1500 кН
Испытания на сжатие, изгиб в статическом и динамическом режимах
Анализ химического состава металлов и сплавов
Испытание на удар образцов Шарпи и Менаже.
Определение морозостойкости и теплопроводности строительных материалов

Дорожная лаборатория

ОБОРУДОВАНИЕ

Вибростол ВСА, прибор CRT-IND Соорег, плотномер динамический КП-150 (Россия)
Анализатор асфальта выжиганием АВА 7/35, смеситель МЛЖ-30 (Россия)
Дуктилометр ДАФ-980, аппарат Фрааса, пенетрометр ПН-10Б (Россия)
Термокриостат ТКС-20, аппарат АТВО-20, прибор КИШ-20 (Россия)
Пресс Uniframe 70-T0108/E, полочный барабан КП 123Ф, печь, морозильный ларь, комплект весов, комплект сит (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Испытание вяжущих и заполнителей для асфальтобетонов
Определение физико-механических свойств асфальтобетона



ОБОРУДОВАНИЕ

Ферроскан PS 200 HILTI (Швейцария)
Испытательная система INSTRON 600 KN (Великобритания)
Силовой пол с домкратом 200 т (Россия)
Стенды для исследования напряженно-деформированного состояния оснований и фундаментов (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Определение расположения арматуры в конструкциях
Испытание строительных конструкций на изгиб с усилием до 60 т
Исследование напряженно-деформированного состояния строительных конструкций
Измерение перемещений и напряжений в основаниях и фундаментах

Центр коллективного пользования Воронежского ГАСУ
Начальник ЦКП - Хорохордин Алексей Митрофанович,
Адрес: 394006, ул. 20-летия Октября 84, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru
т. +7(473)292-66-64, м.т. 8-952-958-06-64

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного
университета

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
2016, выпуск 1 (12)**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

*Подписано в печать. .07.2016. Формат 60x84 1/8. Уч. - изд. 19,8 л. Усл. - печ. л. 19,9.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №*

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы и
учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84