

# **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 ФИЗИКИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

**Выпуск № 1 (14)**

**2017 г.**

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Учредитель: ВГТУ (приказ министерства образования и науки РФ от 17.03.2016 №24, приказ ВГТУ от 29.08.2016 «О включении Воронежского ГАСУ в состав ВГТУ в качестве структурного подразделения», приказ от 22.09.2019 №А26 «Об издании Научных Вестников и научно-технических журналов»)

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 техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Ответственный секретарь – канд. хим. наук, доц. О.Б. Кукина

Члены редколлегии:

Д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук; д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, 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. А.Д. Корнеев г. Липецк, ЛГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш. М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. В.Ф. Строганов (г. Казань, КГАСУ); д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р хим. наук, проф. Е.А. Тутов (г. Воронеж, ВГТУ); к.т.н. С.М. Усачев (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГГУ).

В серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ 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, материаловедом, 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 технический университет

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691.54:620.3

О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, В.Н. Кретинина, Е.Ю. Гущина

### ВЛИЯНИЕ ВИДА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА В СОСТАВЕ НАНОМОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА КИНЕТИКУ НАБОРА ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

*Представлены результаты изучения кинетики набора прочности цементного камня, наномодифицированного комплексной нанодобавкой на основе SiO<sub>2</sub>, стабилизированной различными суперпластификаторами. Установлено, что наиболее быстрый набор прочности цементного камня наблюдается в случае добавки наночастиц SiO<sub>2</sub> с суперпластификатором Sika®ViscoCrete® 20 HE при оптимальной дозировке 0,01 %. Максимальные значения прочности на сжатие наномодифицированных образцов в 1 сутки 28,8 МПа; 28 суток 84,6 МПа.*

**Ключевые слова:** наномодифицирование, цементный камень, прочность на сжатие, суперпластификатор, комплексная нанодобавка

O.V. Artamonova, G.S. Slavcheva, V.N. Kretinina, E.J. Gushchina

### THE EFFECT OF THE TYPE OF SUPERPLASTICIZER IN THE COMPOSITION OF NANOMODIFYING ADDITIVES ON THE KINETICS OF CEMENT STONE STRENGTH

*The article presents the results of a study of the kinetics of curing nanomodified cement stone. Modification of the cement stone structure to implement a complex nanoscale additive based on SiO<sub>2</sub>, stabilized by various superplasticizers. It was found that the fastest set of cement stone strength observed in the case of SiO<sub>2</sub> nanoparticles additives with superplasticizer Sika®ViscoCrete® 20 HE at optimal dosage of 0.01 %. The maximum values of compressive strength samples of nanomodified 1 day 28.8 MPa; 28 days 84.6 MPa.*

**Keywords:** nanomodification, cement stone, compressive strength, superplasticizer, complex nanoadditive

**Введение.** Основной задачей современного материаловедения является создание безопасных и долговечных материалов с заданными эксплуатационными свойствами при простоте технологии производства и экономии сырьевых ресурсов [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 [4 – 6].

При модифицировании структуры цементного камня нанодобавками определяющим в эффективности этого может быть не только изменение параметров и показателей кинетики гидратации (эффективной энергии активации, скорости гидратации, температурного коэффициента скорости реакции, степени гидратации и времени завершения процесса по степени гидратации), но и изменение параметров и показателей кинетики прочности (скорости набора прочности, продолжительности достижения «отпускных» и достигаемых предельных значений прочности цементного камня). Исходя из этого эффективность наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня требуется оценивать одновременно и по критерию сопротивления его разрушению. Именно в этой связи важно проанализировать кинетику прочности в соотношении с видом и дозировкой нанодобавок.

Таким образом, целью данной работы явилось изучение кинетики набора прочности цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками в ранний период твердения.

Задачи исследования включали синтез комплексных наноразмерных добавок на основе  $\text{SiO}_2$  для модифицирования цементного камня и изучение кинетики набора прочности модифицированного цементного камня.

#### **Экспериментальная часть. Синтез комплексных нанодобавок**

В данной работе проводили синтез комплексных нанодобавок (КНД)  $\text{SiO}_2$  – СП Sika<sup>®</sup>ViscoCrete<sup>®</sup> 20 HE,  $\text{SiO}_2$  – СП GLENIUM<sup>®</sup> ACE 30,  $\text{SiO}_2$  – СП Sikament<sup>®</sup>FF для модифицирования цементных систем.

Исходными компонентами для получения НРЧ  $\text{SiO}_2$  являлись силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), марки ХЧ, ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl), марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77; уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), марки ХЧ, ГОСТ 61-75; дистиллированная вода, ГОСТ 6709; водопроводная вода; СП – Sika<sup>®</sup>ViscoCrete<sup>®</sup> 20 HE, СП GLENIUM<sup>®</sup> ACE 30, СП Sikament<sup>®</sup>FF.

Технологическую цепочку получения наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$ , можно разделить на следующие этапы: растворение исходной соли силиката натрия в воде, синтез наноразмерного золя  $\text{SiO}_2$  методом обратного титрования, созревание полученной добавки. Наиболее подробно методика изложена в работе [7].

#### *Физико-механические испытания на прочность*

На втором этапе проводили модификацию цементных систем полученными КНД и изучали их влияние на структуру и свойства цементного камня. Для изучения кинетики гидратации и набора прочности цементного камня проводили модифицирование цементного камня нанодобавками  $\text{SiO}_2$  – СП Sika<sup>®</sup>ViscoCrete<sup>®</sup> 20 HE,  $\text{SiO}_2$  – СП GLENIUM<sup>®</sup> ACE 30,  $\text{SiO}_2$  – СП Sikament<sup>®</sup>FF. 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 набора прочности на сжатие модифицированных 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».

Прочность затвердевших цементных тел можно оценить различными способами, одним из которых являются физико-механические прочностные испытания, которые делятся на разрушающие и неразрушающие. Данные методы позволяют охарактеризовать поведение материала в условиях реальных нагрузений при службе и технологической обработке. В данной работе применялся разрушающий метод контроля прочности цементного камня. В результате испытания, при полном разрушении образцов выявляются их предельные несущие способности.

Для изучения влияния комплексных добавок на прочностные свойства цементного камня готовили цементные системы путем формования цементной пасты с водой затворения и комплексной добавкой (НРЧ + СП), тщательно перемешивали смесь и укладывали её в предварительно подготовленные формы для изготовления стандартных образцов-кубиков размером 2 x 2 x 2 см. Форму с цементной смесью на 24 часа накрывали влажной тканью и оставляли твердеть, после чего распалубливали и полученные образцы-кубики помещали в эксикатор, где поддерживали нормальные условия твердения и оставляли до достижения проектного возраста – 1 сутки, 3 и 28 суток. Оценка прочности цементного камня с помощью физико-механических методов осуществляется в строгом соответствии с требованиями, установленными специальными стандартами. Таким образом, изготовление, хранение и

испытание цементных образцов в данной работе проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4 – 81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» [8]. Испытания образцов проводили на испытательной системе INSTRON Sates 1500HDS; для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний количество образцов в сериях составляло от 9 до 12. Определено, что внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов оценки прочности не превышал 7 – 10 %.

### Обсуждение результатов.

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Таблица

Сводная таблица набора прочности образцов модифицированного цементного камня с учетом дозировки  $\omega_{\text{нрч}}(\text{SiO}_2)$

Система	Дозировка $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $\omega_{\text{нрч}}(\text{SiO}_2)$ ), %	$\overline{R}_{\text{сж}}$ на 1 сутки, МПа	$\overline{R}_{\text{сж}}$ на 3 сутки, МПа	$\overline{R}_{\text{сж}}$ на 28 сутки, МПа
Цемент - вода	0	16,97	22,58	53,80
Система 1 (СП – Sika <sup>®</sup> ViscoCrete <sup>®</sup> 20 HE)	0,1	28,68	32,46	74,30
	0,01	28,78	39,99	84,63
	0,001	28,31	39,18	79,19
Система 2 (СП – GLENIUM <sup>®</sup> ACE 30)	0,1	27,48	35,46	53,96
	0,01	26,22	31,56	54,59
	0,001	26,94	33,51	54,18
Система 3 (СП – Sikament <sup>®</sup> FF)	0,1	27,83	30,29	69,05
	0,01	27,16	35,29	76,78
	0,001	28,47	34,67	73,85

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) наиболее быстрый набор прочности цементного камня наблюдается в случае добавки 1 (СП – Sika<sup>®</sup>ViscoCrete<sup>®</sup> 20 HE). При этом оптимальная дозировка  $\omega_{\text{нрч}}(\text{SiO}_2) = 0,01$  %. Именно при этой дозировке наблюдаются максимальные значения прочности на сжатие в первые сутки 28,78 МПа, 3 сутки 39,99 МПа и 28 суток 84,63 МПа, среди всех образцов, прошедших испытания;

2) цементный камень, модифицированный добавкой 2 (СП – Sikament<sup>®</sup> FF) в начальный период твердения показал быстрый набор прочности, однако к 28 суткам значение прочности на сжатие 54,59 МПа соответствует значению не модифицированного цементного камня, и является минимальным из всех полученных систем.

3) при использовании добавки 3 (СП – GLENIUM<sup>®</sup> ACE 30) модифицированный цементный камень набирает прочность аналогично системам, модифицированным добавкой 1 (1 сутки – 27,16 МПа, 3 сутки – 35,29 МПа, 28 суток – 76,78 МПа);

4) в общем случае набор прочности образцов всех систем на третьи сутки составляет в среднем 50 % и более от марочной прочности;

5) в пределах каждой добавки, оптимальной дозировкой  $\omega_{\text{нрч}}(\text{SiO}_2)$  является 0,01 %.

Такие особенности поведения в наборе прочности наномодифицированного цементного камня объясняются модифицирующим влиянием комплексной нанодобавки на дисперсный и морфологический состав новообразований цементного камня, которые приобретают нанодисперсное и скрытокристаллическое состояние. Именно это в соответствии с известной теорией «мелкого зерна» Ребиндера П.А. и закономерностью Холла – Петча [9] и предопределяет более высокое сопротивление модифицированной структуры разрушению [10].

**Заключение.** Полученные экспериментальные данные показали, что наиболее быстрый набор прочности цементного камня наблюдается в случае добавки 1 (СП – Sika® ViscoCrete® 20 HE). При этом оптимальная дозировка  $\omega_{\text{нрч}}(\text{SiO}_2) = 0,01 \%$ . Именно при этой дозировке наблюдаются максимальные значения прочности на сжатие в первые сутки 28,78 МПа, 3 сутки 39,99 МПа и 28 сутки 84,63 МПа, среди всех образцов, прошедших испытания.

Показано, что эффект наномодифицирования цементного камня в отношении  $R_{\text{сж}}$  заключается в том, что он быстрее упрочняется в ранние сроки структурообразования и становится более прочным при завершении процесса твердения.

### Список литературы

1. Чернышов Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты // Нанотехнологии в строительстве. 2009. №1. С. 45 – 59
2. Гамалий Е.А., Трофимов Б.Я., Крамор Л.Я. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора // Вестник ЮУрГУ, серия «Строительство и архитектура». 2009. № 16. С. 29 – 35.
3. Макридин Н.И., Королев Е.В., Максимова И.Н. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов: монография. – М.: МГСУ, 2013. 152 с.
4. 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.
5. Min Wua, Bjorn Johannesson, Mette Geiker. A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material // Construction and Building Materials. 2012. № 28. P 571–583.
6. Stuzman P., Chemistry and structure of hydration products // Cement Research Progress. №2. 1999. P. 37 – 69.
7. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 3: Эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) // Строительные материалы. 2015. № 10. С. 54 – 63.
8. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введ. 1983-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1981. 11с.
9. Армстронг Р.В. Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном / Сверхмелкое зерно в металлах. Сб. статей пер. с англ. В.В. Романеева, А.А. Григорьяна. М.: Металлургия, 1973. С. 11 – 40.
10. Щуров А.Ф. Дисперсная структура и прочность гидросиликатов кальция / Гидросиликаты и их применение. Тез. докл. Всесоюзного семинара. Каунас. 1980. С. 159 – 161.

---

**Артамонова Ольга Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: [ol\\_artam@rambler.ru](mailto:ol_artam@rambler.ru). Тел. 8(473) 2-71-76-17

**Славчева Галина Станиславовна** – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета. E-mail: [gslavcheva@yandex.ru](mailto:gslavcheva@yandex.ru) Тел. 8(473) 2-71-52-35

**Кретинина Виктория Николаевна** – магистр строительно-технологического института Воронежского государственного технического университета, группа М141.

**Гущина Елена Юрьевна** – ведущий инженер кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: [u00303@vgasu.vrn.ru](mailto:u00303@vgasu.vrn.ru). Тел. 8(473) 2-71-76-17.

УДК 543.544:691.1

А.М. Хорохордин, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков

## ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ (ОБЗОР)

*Проведен анализ публикаций, посвященных применению эпоксидных композиций в строительстве. Показано, что свойства полимерных материалов на основе эпоксидных смол (ЭС) в значительной степени определяются выбором отвердителей и условий отверждения. На основе анализа литературных данных, доказано, что в большинстве случаев оказывается предпочтительным использовать диановые ЭС и путем подбора отвердителей обеспечивать требуемый комплекс технологических и физико-химических свойств применяемых систем.*

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, отвердитель, эпоксидный олигомер, эпоксидные композиции, строительные материалы

A.M. Khorokhordin, E.A. Khorokhordina, O.B. Rudakov

## THE APPLICATION OF EPOXY COMPOSITES IN CONSTRUCTION

*The analysis of published works and original articles devoted to the use of epoxy compositions in construction is carried out. It is shown that the properties of polymeric materials based on epoxy resins (ER) are determined to a very large extent by the choice of hardeners and curing conditions. Based on the analysis of literature data, it has been proved that in most cases it is preferable to use diane ER and by selecting the hardeners to provide the required complex of technological and physico-chemical properties of the systems used.*

**Keywords:** epoxy resin, hardener, epoxy oligomer, epoxy compositions, building materials.

**Введение.** В настоящее время в различных отраслях промышленности существует спрос на ремонтные и герметизирующие составы для восстановления деталей оборудования, которые способны эксплуатироваться в условиях повышенных температур, ударных и других видов воздействий. Поэтому разработка и внедрение высокоэффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой актуальную задачу. Для этих целей широко используют материалы на основе эпоксидных олигомеров (ЭО), обладающих высокой адгезией, теплостойкостью и незначительной усадкой. Вместе с тем, эпоксидным материалам присущи повышенная хрупкость, недостаточная стойкость при ударе [1].

Несмотря на большое количество эпоксидных соединений, их характеристики не всегда соответствуют требованиям современной техники, особенно при «холодном» отверждении. Поэтому получение эпоксидных материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение.

Широкие области их применения определяются превосходной адгезией отвержденных ЭС к металлам, наполнителям, стеклу, строительным и другим материалам, в сочетании с высоким уровнем физико-механических и электротехнических свойств, хорошими антикоррозионными характеристиками, водо- и хемостойкостью. ЭС – это самый доступный способ создать изделие из стеклопластика, как сразу готовое после отливки в форму, так и с возможностью последующей обработки резанием и шлифовкой. Удачное сочетание указанных свойств определило активное развитие производства и потребления ЭС в России в настоящее время [2,3].

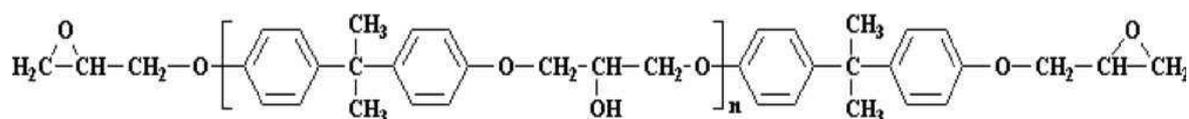
В обзоре дан анализ основных направлений применения ЭО, ЭС и материалов на их основе в строительстве.

**Эпоксидные смолы и их свойства.** ЭО – это низкомолекулярные линейные полимеры, характеризующиеся сравнительно невысокими физико-механическими свойствами, они имеют, как правило, молекулярную массу от сотен до нескольких тысяч. Промышленные ЭО, содержащие две и более эпоксидные группы в молекуле, принято называть эпоксидными смолами (ЭС). Наиболее важными являются следующие группы эпоксидных смол [4]:

- ЭС на основе бисфенола А (БФА);
- ЭС на основе других ди- и полифенолов;
- амино-эпоксидные смолы;
- циклоалифатические ЭС;
- галогенсодержащие ЭС.

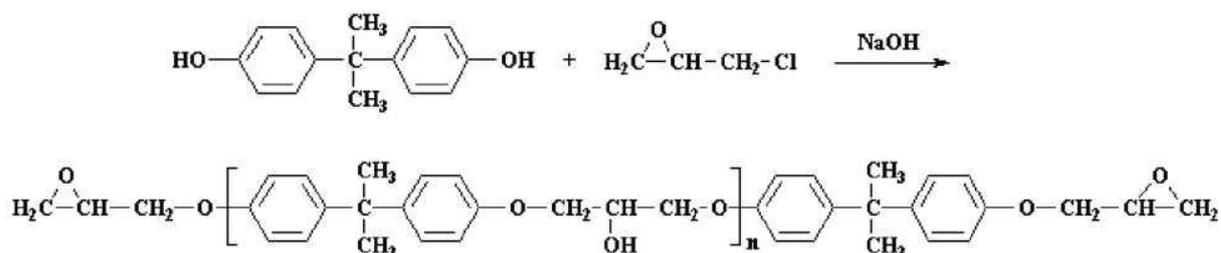
Наибольшее практическое значение (по разным оценкам от 70 до 90 %) общего объема производства приходится на долю дифенилолпропановых (или диановых) ЭС [5,36].

Эпоксидные диановые смолы содержат в олигомерной цепи ароматические ядра и гидроксильные группы, а на концах цепи - эпоксидные группы и имеют общую формулу [6]:



где  $n$  — средняя степень полимеризации смолы

Эпоксидиановые смолы получают, главным образом, конденсацией многоатомных фенолов, в частности БФА и эпихлоргидрина. Упрощенно реакцию получения эпоксидной смолы можно описать схемой:



Диановые смолы имеют молекулярную массу от 340 для диглицидилового эфира БФА до 4500 и выше. К кристаллизации склонны эпоксидиановые смолы с небольшой молекулярной массой, поскольку содержание в них вторичных гидроксильных групп невелико. Для предотвращения кристаллизации промышленные диановые смолы содержат высокомолекулярные фракции. С ростом  $n$  молекулярная масса повышается и, одновременно, возрастает количество гидроксильных групп при одновременном снижении содержания эпоксидных. В так называемых фенокси смолах (диановых смолах с высокой молекулярной массой) содержание эпоксидных групп не превышает доли процента.

Эпоксидиановые смолы обладают высокой реакционной способностью и способны отверждаться с высокой скоростью даже при минимальном давлении [7]. Наличие в олигомерных цепях эпоксидиановых смол полярных эпоксидных и гидроксильных групп обеспечивает их высокую реакционную способность как при взаимодействии с другими реагентами (эпоксидная группа способна реагировать с более чем 50 функциональными группами), так и с различными субстратами, что обуславливает высокую адгезионную прочность ЭС после отверждения и возможность их использования в качестве герметизирующих и клеевых составов, а также полимерных матриц при производстве композиционных материалов [8-10].

Простая эфирная связь и наличие ароматических колец придают смолам химическую и термостойкость, а также способствуют высокой адгезии ЭС [2,11]. Равномерное

распределение функциональных групп способствует образованию равномерной сетчатой структуры и определяет высокие прочностные характеристики, жесткость и нагревостойкость ЭС после отверждения.

Высокие физико-технические свойства ЭС, отличающие их от многих остальных смол, определяются строением их молекулы, а главным образом – наличием эпоксигруппы.

Содержание эпоксигрупп в смоле является одной из важнейших характеристик эпоксидных смол, определяющей количество отвердителя, необходимого для отверждения смолы. Содержание эпоксидных групп в смоле может быть выражено:

1. Количеством эпоксидных групп в массовых процентах.
2. Эпоксидным числом, равным числу грамм-эквивалентов эпоксидных групп в 100 г смолы.
3. Эпоксидным эквивалентом, равным массе смолы в граммах, содержащей 1 грамм-эквивалент эпоксидных групп.

Кроме содержания эпоксидных групп в готовых смолах определяют:

1. содержание летучих при 110 °С;
2. содержание хлора;
3. температуру размягчения или каплепадения;
4. вязкость (для жидких смол типа ЭД-5 и ЭД-6);
5. растворимость в ацетоне.

Таким образом, терморективными являюсь не сами ЭС, а их смеси с отвердителями и катализаторами, так называемые эпоксидные композиции (ЭК). В состав ЭК могут вводиться различные модификаторы и добавки для улучшения их свойств [12]. Для этого существует ряд причин, в том числе:

- снижение хрупкости отвержденной ЭС, обусловленной высокой плотностью их пространственной сетки;
- придание или улучшение определенных свойств неотвержденной (например, вязкость, экзотермия) и/или отвержденной эпоксидных систем (электропроводность, химическая и водостойкость);
- регулирование параметров отверждения (времени и температуры);
- снижение экологической опасности при работе с эпоксидными композициями путем замены летучих органических, токсичных и воспламеняемых компонентов на более безопасные;
- снижение стоимости эпоксидных материалов (замена дорогостоящих компонентов, наполнение).

Разнообразие исходных компонентов для изготовления эпоксидных материалов и их функции приведены в табл.1. В их число входят немодифицированные и модифицированные ЭС, отвердители и катализаторы, наполнители и добавки, пластификаторы и модификаторы, разбавители и растворители, и другие агенты [13-15].

В качестве отвердителей для эпоксидных смол применяются различные вещества: диамины (гексаметилендиамин, метафенилендиамин, полиэтиленполиамин), карбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый, фталевый).

ЭС в смеси с вышеуказанными отвердителями образуют терморективные композиции, обладающие ценными свойствами:

- высокой адгезией к поверхности материала, на которой они отвердевают;
- высокими диэлектрическими свойствами;
- высокой механической прочностью;
- хорошей химостойкостью и водостойкостью;
- при отвердевании не выделяют летучих продуктов и отличаются малой усадкой (2–2,5%).

**Отверждение эпоксидных смол.** Для отверждения ЭС применяются соединения двух типов.

1. *Кислые отвердители*, к которым относятся различные дикарбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофталеый ангидрид, эндиангидрид, додеценилянтарный ангидрид). Для отверждения эпоксидных смол этими отвердителями требуется повышенная температура 100–200 °С, поэтому данный вид отвердителей называется отвердителями горячего отверждения.

2. *Аминные отвердители*, к которым относятся различные амины (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, метафенилендиамин). Отверждение аминами (кроме некоторых, как, например, триэтаноламин, дициандиамида) происходит при нормальной температуре или небольшом нагреве (70–80 °С). Поэтому эта группа называется отвердителями холодного отверждения.

Таблица 1

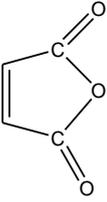
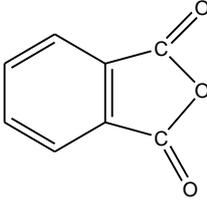
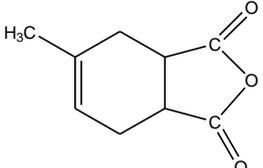
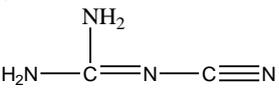
Компоненты ЭК и их основные функции

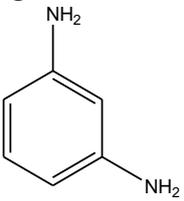
Составные части	Ингредиенты	Основные функции
Основная смоляная часть	Эпоксидная смола	Основной компонент, который обеспечивает основные характеристики, такие как смачиваемость, прочность и устойчивость к среде. Тип диановых смол является наиболее распространенным. Тем не менее, существует множество других типов эпоксидных смол, имеющих различные свойства.
	Отвердители и катализаторы	Отвердители и катализаторы реагируют с эпоксидными группами, чтобы сформировать трехмерную сетчатую структуру. Отвердители составляют часть отвержденной эпоксидной сети, поэтому они существенно влияют на конечные свойства материалов. А катализаторы остаются неизменными в реакции отверждения и используются в небольших количествах.
Модифицированные компоненты	Пластификаторы	Улучшение прочности на отрыв, ударную вязкость, и удлинение.
	Разбавители и растворители	Снижение вязкости и изменение условий обработки неотвержденной системы. Растворители полностью испаряются из эпоксидной системы до отверждения, а разбавители остаются и становятся частью конечного композита.
	Наполнители	Уменьшение затрат или улучшение технико-эксплуатационных свойств
	Термостойкие добавки	Повышение теплостойкости.
	Тиксотропные агенты	Увеличение вязкости.
	Другие агенты	Пигменты, связующие агенты, противопенные агенты, пленкообразующие агенты, и т.д. используются для специфических свойств.

Наиболее высокие физико-технические свойства композиции получаются при горячем отверждении. Свойства отвердителей приведены в таблице 2.

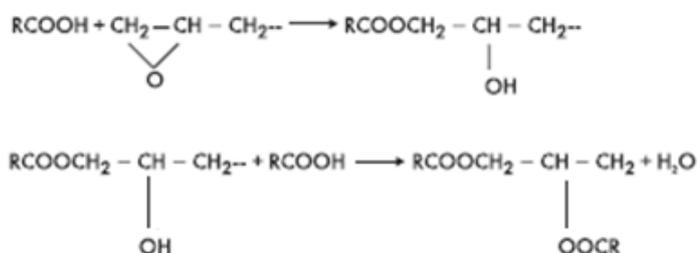
Таблица 2

## Характеристики основных отвердителей ЭС

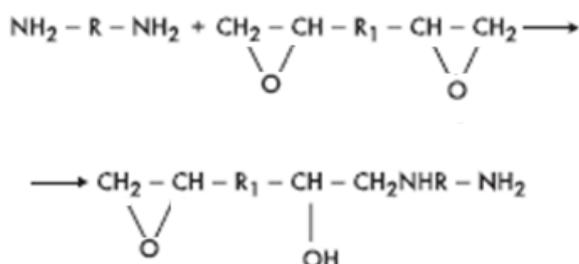
Отвердитель	Внешний вид	$\rho$ , 20°C, г/см <sup>3</sup>	T <sub>кип</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C	Область применения
Малеиновый ангидрид 	Кристаллический порошок белого цвета	1,48	202	52,8	Для изготовления пропиточных и заливочных компаундов горячего отверждения. Используется в качестве химического сырья в производстве синтетических каучуков, лакокрасочной промышленности и во многих других областях.
Фталевый ангидрид 	Воскообразная масса от белого до коричневого цвета	1,527	294,5	130,8	Для изготовления заливочных компаундов горячего отверждения. Для производства пластификаторов, алкидных смол, красителей, медицинских препаратов и в резинотехнической промышленности.
Метилтетрагидрофталеый ангидрид 	Белое кристаллическое вещество	1,184	-	61-65	Для изготовления пропиточных и заливочных компаундов горячего отверждения
Дициандиамид 	Бесцветные кристаллы не обладает запахом	1,42	229,8	208-211	Очень востребован как скрытый отвердитель, позволяющий создавать высокопрочные однокомпонентные эпоксидные клеи с длительным сроком хранения. Его применяют в качестве отвердителя эпоксидных смол при производстве пластических масс, смол, лаков, тканей, цианистых соединений, солей гидразина.
Триэтаноламин	Прозрачная вязкая жидкость от бесцветного до	1,13	360	21,2	Как ускоритель полимеризации компаундов горячего отверждения

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \diagup \\ \text{HOС}_2\text{H}_4\text{—N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	коричневого цвета				
<p>Метафениледиамин</p> 	Бесцветные слабоокрашенные кристаллы	1,14	-	62-63	Для изготовления пропиточных, заливочных и обмазочных компаундов холодного отверждения
<p>Гексаметилендиамин</p> $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Белый кристаллический порошок	0,84	204-205	39-42	Для изготовления компаундов холодного отверждения
<p>Полиэтиленполиамин</p> $\text{NH}_4(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH})_n$	Маслянистая жидкость от светло-желтого до темно-бурого	1,01	277	30	Для изготовления компаундов холодного отверждения

**Взаимодействие эпоксидных смол с различными отвердителями.** Взаимодействие кислоты с эпоксидной группой и процесс отверждения проходит с раскрытием эпоксигруппы и образованием сначала гидроксильной группы, а затем эфирной группы, то есть происходит процесс этерификации смолы и образования трехмерного полимера [16]:



При применении аминных отвердителей реализуется следующая схема:



Амины также реагируют с раскрытием эпоксигруппы и образованием гидроксила, а затем образуют более сложные пространственные полимеры. Амины реагируют со смолой довольно активно, поэтому добавление их должно производиться незадолго перед употреблением смолы. Количество вводимых отвердителей в ЭС определяется в зависимости от содержания эпоксигрупп или от эпоксидного числа согласно формуле:

$$A = \frac{M_o}{M_s} K \text{ или } A = \frac{M_o}{43} K$$

где  $A$  — количество отвердителя на 100 г смолы;  $M_o$  — молекулярная масса отвердителя;  $M_s$  — молекулярная масса эпоксигруппы, равная 43;  $K$  — эпоксидное число данной смолы.

В случае применения аминных отвердителей в эту формулу вводится поправочный коэффициент  $n$  (количество активных атомов водорода, содержащихся в аминных группах отвердителей), и формула принимает вид:

$$A = \frac{M_o \times K}{M_s \times n}$$

Физико-механические и диэлектрические свойства отвержденных ЭС могут изменяться в широких пределах в зависимости от введения в эпоксидную композицию дополнительно еще целого ряда компонентов (пластификаторов, наполнителей, разбавителей) [17].

**Пластификаторы и модификаторы.** К ним относятся дибутилфталат, тиokol, полиэфир, которые повышают эластичность и ударную прочность, снижают вязкость, улучшают морозостойкость эпоксидных композиций, но одновременно с этим снижают теплостойкость, адгезионные свойства, влагостойкость, а главное, диэлектрические свойства.

В качестве модифицирующих добавок для ЭД-20 применяют также эпоксипроизводные 2-гидроксibenзойной кислоты, 3-диэтиламино-2-гидроксипропиловый эфир-2-гидроксibenзойной кислоты, 3-диэтилоамино-2-гидроксипропиловый эфир-2-хлорбензойной кислоты и 3-диэтиламино-2-гидроксипропиловый эфир-2-метоксibenзойной кислоты. Введение данных модификаторов в состав ЭК значительно повышает физико-механические и тепловые характеристики эпоксидного компаунда по отношению к немодифицированной ЭК. Полученные эпоксиановые композиции можно использовать в качестве покрытий [18].

**Наполнители.** К ним относятся кварцевый песок, маршалит, асбест. Они повышают твердость и теплостойкость композиции, уменьшают усадку при отверждении, увеличивают теплопроводность, уменьшают термический коэффициент расширения, а также снижают стоимость композиции. В работе [19] отмечено влияние наполнителей на устойчивость к агрессивным средам, например к серной кислоте (30%,  $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ). Испытанные ЭК (связующее + каолин) и (связующее + лигнин) сохраняют защитные свойства без изменения в течение 100-120 суток. В тоже время на ненаполненных образцах признаки разрушения покрытий отмечены уже после 60-65 суток испытаний. Результаты исследований показывают, что наполнитель дает хороший эффект. При этом наблюдается стабилизирующий эффект наполнителями, обусловленный их составами, поскольку они включают в себя оксиды металлов, которые стойки к действию минеральных кислот, а также реализуется эффект Нельсона – путь прохождения агрессивной жидкости вглубь матрицы увеличивается. Было установлено, что если концентрация наполнителя в полимерной системе превышает некоторую критическую величину, то проницаемость резко повышается и происходит перенос жидкости.

**Разбавители и растворители.** К ним относятся ненасыщенные мономерные соединения (стирол, жидкий полиэфиракрилат ТГМ-3 и алифатические эпоксидные смолы ДЭГ-1, МЭГ-1). Они являются сами полимеризующимися веществами и, полимеризуясь при тех же условиях, вступают во взаимодействие с основной композицией, образуя твердый раствор одного полимера в другом. В большинстве случаев наличие таких разбавителей («активных разбавителей») при составлении ЭК вызывается определенной необходимостью. Например, если без них невозможно получение низковязких текучих композиций с необходимыми технологическими свойствами [4]. В некоторых случаях при изготовлении из ЭК электроизоляционных лаков в ЭК вводят обычные растворители (толуол, ксилол, ацетон).

В работе [20] для регулирования структуры и свойств связующих использовали добавки наночастиц различной природы: волластонитовые концентраты, органически-модифицированный бентонит, представляющий собой продукт взаимодействия монтмориллонита с четвертичной аммониевой солью, в чистом виде и в виде пасты в активном разбавителе и индустриальном масле, углеродные нанотрубки, стеклянные микросферы. Было установлено, что введение активных разбавителей и модификаторов снижает вязкость ЭК, что приводит к замедлению процесса отверждения.

Кроме отвердителей кислотного и аминного типов для отверждения ЭС применяются также отвердители в виде различных синтетических смол. Наиболее интересными и имеющими широкое применение являются фенолоформальдегидные, полиэфирные, меламино- и мочевиноформальдегидные и полиамидные смолы. Отверждение эпоксидных смол фенолоформальдегидными полимерами происходит за счет группы  $-OH$  при 150–160 °С. Полученная ЭК (эпоксидно-бакелитовая или эпоксидно-фенольная) обладает очень высокими диэлектрическими и механическими свойствами, водостойкостью и нагревостойкостью. Эти ЭК широко применяются для производства электроизоляционных лаков, клеев. Отверждение эпоксидных смол полиэфирными полимерами происходит благодаря наличию в молекулах полиэфира группы  $-COOH$ . Примером может служить отверждение ЭС кислотой полиэфирной смолой, получаемой в результате конденсации глицерина и адипиновой кислоты (глицеринадипината) при 120–150 °С. Полученная ЭК обладает хорошей эластичностью, механическими и электрическими свойствами. Эпоксидно-полиэфирные композиции применяются для изготовления электроизоляционных эпоксидно-полиэфирных лаков и компаундов.

Отверждение эпоксидных смол полиамидами происходит благодаря присутствию в молекуле полиамида активных групп ( $-NH_2$  и  $NH-$ ). Отверждение проводят при 20–100 °С. Эти ЭК обладают хорошей эластичностью, имеют высокую ударную прочность, но невысокие диэлектрические свойства. Применяются для изготовления лаков, клеев, компаундов.

Полисульфидные смолы (тиоколы) также применяются для отверждения ЭС. Полученные ЭК обладают высокой эластичностью, ударной прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Применяются для изготовления эластичных заливочных компаундов [11].

В управлении качеством ЭК важное значение имеет регулирование свойств систем олигомер – отвердитель [21]. Наиболее перспективным является процесс отверждения ЭС по механизму ионной полимеризации  $\alpha$ -оксидного цикла. Для этого применяют смесь третичных аминов, в частности, третичный амин, который является кубовым остатком от производства 3-диметиламинопропанола (ЗДМАП), используемого при производстве лекарственных препаратов. Применение подобных отвердителей обеспечивает более мягкие условия протекания процесса отверждения. Полученные таким образом ЭК характеризуются высокими прочностью и стойкостью к различным агрессивным средам и малой усадкой, что открывают широкие возможности применения данных отвердителей [22, 23].

В работе [24] рассматривается возможность использования в качестве отвердителя ЭО дигидразина на основе изопрена, хорошо совмещающегося с олигомером при комнатной температуре. Это позволяет увеличить до 3 часов жизнеспособность композиции при комнатной температуре. Отверждение проводят в следующем режиме: 24 часа при 25 °С, затем 2 часа при 80 °С и 2 часа при 120 °С. Комплекс физико-механических свойств эпоксидных композитов, отвержденных дигидразином, выше, чем при отверждении ПЭПА.

В работе [25] рассматриваются новые классы неорганических соединений, способных отверждать диановые ЭО. Это растворы 12-вольфрамофосфатов в воде или спирте, которые хорошо совмещаются с ЭО при комнатной температуре. В зависимости от их количества, вводимого в ЭО, они катализируют процесс сшивки при 20 °С или при 60–80 °С. При введении 2–5 масс. ч. 12-вольфрамофосфата кобальта, меди – ЭО отверждается достаточно быстро, в течение 4–10 часов при 20 °С.

В работах [26,27] изучен процесс отверждения ЭС марки ЭД-20 диэфиродисульфоимидом, который синтезирован на основе сульфоизофталевой кислоты и гидрохинона (ДАДСИ). При подогреве до 30-40 °С ЭД-20 хорошо совмещается с ДАДСИ, но отверждение протекает при относительно высокой температуре (170 °С). Такой высокотемпературный режим не желателен, так как с ростом температуры отверждения возрастает внутреннее напряжение, что ведет к растрескиванию композиции. С целью снижения температуры отверждения в состав ЭК вводили промышленный ускоритель отверждения УП 606/2 (2, 4, 6-трис) диметиламинометилфенол в количестве 1 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20. В этом случае, как показали результаты испытаний, ускоритель сдвигает температурную область отверждения в сторону более низких температур, экзотермический пик отверждения по данным ДТА проходит через температуру 110 °С. Опытным путем было установлено, что оптимальным количеством отвердителя ДАДСИ является 20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы ЭД-20. При этом соотношении достигается высокая термостойкость эпоксидной композиции и ее физико-механические показатели. Поскольку ЭК на основе ЭД-20 отвержденные ангидридными отвердителями обладают невысокими термическими показателями, в этой связи синтезированный ДАДСИ был апробирован в качестве модификатора ЭК. Введение его в состав эпоксидного компаунда в количестве до 5 вес. ч. повышает не только термические показатели, но и физико-механические характеристики отвержденной композиции.

В работе [28] в качестве отвердителей ЭС марки ЭД-20 применяли изометилтетрагидрофталевый и янтарный ангидриды. Массовое соотношение ЭС – отвердитель составляло 1:0,8. В качестве ускорителя отверждения были выбраны комплексы трифторида бора с рядом аминов [29], содержание которых составляет 3% от массы композиции. Процесс отверждения проводили в температурном интервале 30-120 °С. Таким образом, скорость каталитического кислотного отверждения ЭД-20 и свойства полимерных композиций на его основе зависят от структуры компаундов (катализатор, ангидрид), температуры отверждения. Определяющим фактором при подборе композиций «холодного отверждения» является степень диссоциации комплекса амина с  $BF_3$  и природа отвердителя. Приведенный ряд комплексов аминов с  $BF_3$  позволяет подобрать катализатор реакции «холодного» ангидридного отверждения для создания композитов с заданным комплексом свойств, соответствующий определенной технологической схеме.

**Применение материалов на основе ЭС.** Материалы на основе ЭС обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств [3-5, 30]. Их основными достоинствами являются: высокая адгезия ко многим материалам; отсутствие выделения побочных веществ при отверждении; способность отверждаться в широком диапазоне температур; малая усадка в процессе отверждения; хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства; химическая стойкость; малая ползучесть под нагрузкой; универсальность процессов переработки. ЭС могут быть переработаны методами литья и заливки в формы, намотки и др.

На протяжении десятилетий уникальные свойства ЭС обеспечивают их успешное использование в различных отраслях промышленности, включающих аэрокосмическую, автомобильную, химическую, электронную, отрасли гражданского строительства и многие другие, в качестве полифункциональных материалов [3-5, 8-12]. По технологическим признакам: составу, реологии, способу переработки в изделия, ЭК разделяются на [13]: компаунды (жидкие смеси для литья, заливки, пропитки, обволакивания); связующие для армированных и слоистых пластиков; клеи (жидкие, твердые: пленочные и порошкообразные); лакокрасочные материалы (жидкие пленкообразующие без растворителей; лаки, краски, эмали на основе растворов ЭС; водные дисперсии эпоксидных смол; порошкообразные пленкообразующие).

На основе ЭС изготавливаются различные лаки, компаунды и эмали горячей и воздушной сушки. Широкое применение получил эпоксидно-полиэфирный пропиточный лак ПЭ-933 на основе продукта сополимеризации терефталевого и адипинового полиэфиров и

эпоксидной смолы Э-40. В готовый лак вводится бутоксикрезолоформальдегидная смола РБ в количестве 5%. Свойства этого лака позволяют применять его в качестве пропиточного для обмоток машин с изоляцией класса F [31].

В пропиточном эпоксидном лаке на основе смолы ЭД-6 и отвердителя малеинового ангидрида в качестве растворителя служит толуол. Лак этот применяется для пропитки плетеных стержней турбогенераторов с целью цементирования витковой изоляции. Малеиновый ангидрид может быть заменен на метилтетрагидрофталевый ангидрид – менее летучий и менее токсичный материал. Время отверждения этого лака при этом несколько увеличивается. На основе этого же лака изготавливают обмазочный компаунд путем введения наполнителя - мелковолокнистого асбеста. Этот компаунд в виде изоляционной замазки применяется для выравнивания переходов при изготовлении плетеных стержней турбогенераторов и других целей.

В качестве покровных лаков разработан лак ЭП-96 на основе эпоксидной смолы Э-40 в композиции с адипиновой кислотой и крезолоформальдегидной смолой. На основе этого лака и пигментов изготавливается эмаль ЭП-91 темно-зеленого цвета. Эмаль предназначена для покрытий различных электротехнических и радиотехнических конструкций и приборов. Она обладает хорошими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами. Пленка ЭП-91 после сушки устойчива к воздействию воды, масла, ароматических растворителей и тропического климата.

Основой эмали ЭП-92 является композиция из эпоксидной смолы Э-41 с меламиноформальдегидной и алкидной смолами [32].

В качестве клеящего лака для изготовления теплостойкого и высокопрочного стеклотекстолита (СТЭФ), а также клеящего состава при изготовлении изоляции роторных катушек турбогенераторов применяется лак, разработанный на основе эпоксидной и фенолоформальдегидной смолы (лак ИФ/ЭП-70) [7, 33].

На основе ЭС разработано большое количество клеев горячего и холодного отверждения с различными наполнителями и без них [8].

Эпоксидные смолы в сочетании с полиэфирными и мономерными соединениями (стирол), а также эпоксидно-полиэфирные композиции в сочетании с полиэфиракрилатами находят применение в качестве пропиточных составов при изготовлении высоковольтной изоляции обмоток стержней турбогенераторов.

Эпоксидно-полиэфирные композиции с введением наполнителей широко применяются для изготовления заливочных компаундов для литой изоляции обмоток электрических машин, аппаратов, трансформаторов. На основе эпоксидно-полиэфирных композиций с введением наполнителей изготавливаются обмазочные компаунды горячего и холодного отверждения, обладающие высокой механической прочностью.

ЭС входят в состав пресс-материалов (твердые, перерабатываемые литьем под давлением и горячим прессованием материалы), полимербетонов (высоконаполненные вязкие композиции с грубозернистыми наполнителями из песка, щебня и др.), а также пенопластов.

Обеспечение высокого уровня технических свойств эпоксидных материалов обусловлено следующими технологическими факторами [15,30]: вязкость (желательно ее снижение, которое может достигаться путем нагревания или введением в компаунд разбавителей, пластификаторов); жизнеспособность (повышение времени жизнеспособности обеспечивается выбором типа и количества отвердителя, а также нагреванием, изменением объема отливки); экзотермичность (уменьшение экзотермического эффекта возможно путем теплоотвода, изменения объема отливки и подбором соответствующего отвердителя); усадка (необходимо уменьшение химической и температурной усадки для уменьшения уровня внутренних напряжений и предотвращения трещинообразования в отвержденных материалах) [2,4]; коэффициент теплового расширения (снижают путем введения наполнителей с меньшим КТР, чем у эпоксидного связующего); нагревостойкость и стойкость к термоудару (можно повысить используя термостойкие ЭС и модификаторы, а

также путем наполнения эпоксидных композиций термостойкими наполнителями).

Эпоксидиановые смолы, находящиеся при нормальных условиях в жидком агрегатном состоянии, применяются, главным образом, при производстве клеев, заливочных компаундов, покрытий, связующих для армированных пластиков и других композиционных материалов. Это объясняется тем, что, благодаря низкой вязкости, они легко смешиваются с наполнителями и другими добавками, а их высокая реакционная способность приводит к получению густосшитой полимерной матрицы, обеспечивающей высокую термо-, химическую стойкость и устойчивость к растворителям отвержденных материалов [34, 35]. Смолы средней молекулярной массы применяют для изготовления эмалей, лаков, шпаклевок и клеев. Смолы с большой молекулярной массой используются там, где требуются высокие вязкость и адгезия. Твердые ЭС используют в виде растворов для антикоррозионных составов и лакокрасочных материалов, защитных лаков для консервной тары и листового металла, а также в составе порошковых красок и пресс-порошков [4, 19].

**Заключение.** Уникальный комплекс свойств ЭС позволяет рассматривать их как перспективную полимерную матрицу при разработке композиционных материалов полифункционального назначения, в том числе ремонтных и герметизирующих составов, эксплуатирующихся в жестких условиях. Наиболее универсальными отвердителями ЭС являются аминопроизводные, позволяющие проводить процесс как «холодного», так и «горячего» отверждения с образованием сшитых продуктов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, которые широко используются в строительстве. Для варьирования этих свойств под конкретные задачи широкую возможность представляют методы физической и химической модификации эпоксидных композиций различными добавками.

### Список литературы

1. Кислова Ю. Российский рынок эпоксидных смол. // Композитный мир. 2009. №12. С. 20–21.
2. Мийченко И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии. 2012. 374 с.
3. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 230 с.
4. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Аркадия пресс Лтд, Тель-Авив, 1995. 370 с.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев. Наукова думка, 1990. 198 с.
6. Edward M. Petrie. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006. 536 p.
7. Благодарова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.
8. Клеящие материалы. Справочник. / А.П. Петрова М.: Каучук и резина, 2002. 196 с.
9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
10. Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы // Композитный мир. 2006. № 6. С. 14-17.
11. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. Эпоксидные материалы // Композитный мир. 2006. № 7. С. 16–17.
12. Амирова Л.М. Ганиев М.М., Амиров Р.Р. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров: учеб. пособие. Казань: ЗАО "Новое знание", 2002. 167 с.
13. Кочнова З.А., Жаворонюк Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт-Медия». 2006. 200 с.
14. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. № 4. С. 20-24.

15. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. B. Ellis (ed.). Chapman&Hall. 1993. P. 325.
16. Плакунова Е.В., Пинкас М.В., Мызникова О.А., Панова Л.Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения // Пластические массы, 2009. №1. С. 9-11.
17. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Оптимизация состава полимерных композитов на основе эпоксидных смол // Пластические массы. 2006. № 12. С.30-32.
18. Садыгов Ш.Ф., Ищенко Н.Я. Покрытия на основе модифицированной смолы ЭД 20 // Пластические массы. 2006. № 6. С. 34-36.
19. Бабаханов А.К., Негматов С.С., Адылова М.К. Структура и свойства композиционных полимерных покрытий, эксплуатирующийся в агрессивных средах // Пластические массы. – 2005. № 9. С. 16- 17.
20. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы. 2011. №4. С. 3-5.
21. Игнатъев В.А. Эпоксидные композиции, модифицированные гидроксилзамещенными мочевинами // Пластические массы. 2003. №7. С. 35-36.
22. Кондратьев В.В., Бобырь О.В. Новый отвердитель эпоксидных смол // Пластические массы. 2007. №5. С. 42-43.
23. Бобыршев А.Н. Новый отвердитель эпоксидных смол // Пластические массы. 1998. № 2. С.30-32.
24. Асланов Т.А. Отверждение эпоксидных смол дигидразином // Пластические массы. – 1989. № 5. С. 48-49.
25. Чуваев В.Ф., Бараш А.Б., Ярославцева Е.М. Отверждение эпоксидианового олигомера ЭД-20 12- вольфрамфосфатами кобальта и меди // Пластические массы. 1989. № 9. С. 71-75.
26. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я., Гулиев А.М. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 диэфиродисульфимидом сульфоизофталевой кислоты // Пластические массы. 2011. №12. С. 41-42.
27. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я. Диамидодисульфимид – отвердитель эпоксидной смолы для ЭД-20 // Пластические массы. 2012. № 6. С. 35-36.
28. Швед Е.Н. Эпоксидные композиции «холодного» ангидридного отверждения на основе ЭД-20 // Пластические массы. 2011. № 10. с. 8-10.
29. Швед Е.Н. [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. 2009. №1. С. 63-66.
30. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.
31. Электроизоляционный лак. Пат. 2111994 РФ, заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98, Бюл. № 6.
32. Кириллов А.Н., Гарипов Р.М., Дебердеев Р. Я. Влияние эпоксиуретановых модификаторов на свойства эпоксидных лаковых покрытий. Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик. 2002. Т. 1. С. 236-239.
33. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Под ред. Р. Ламбурна. – СПб.: Химия, 1991. 512 с.
34. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», – 2004. – 446 с.
35. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2-8.
36. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Чан Хай Данг, Хорохордин А.М. Определение бисфенола А в эпоксидной смоле методом тонкослойной хроматографии// Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 9. С.94-99.

---

**Хорохордин Алексей Митрофанович** – аспирант кафедры химии ВГТУ. E-mail: a\_horohordin@mail.ru  
**Хорохордина Елена Алексеевна** – к.х.н., доцент кафедры химии ВГТУ. E-mail: chorochordina@mail.ru  
**Рудаков Олег Борисович** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии ВГТУ. E-mail: robi57@mail.ru.

УДК 691.3

В.Н. Моргун, Д.А. Вотрин

## О БЕТОНЕ ДЛЯ АНТИРИКОШЕТНОЙ ОБЛИЦОВКИ

*Показано, что самыми эффективными материалами, применяемыми для устройства антирикошетных облицовок и пулеулавливающих щитов, являются негорючие и обладающие высокой вязкостью разрушения, например, фибропенобетон, изготавливаемый с применением полипропиленовых, полиамидных и полиакрилонитрильных волокон. Показано, что применение фибропенобетона для реализации выше указанных целей может стать технически и экономически эффективным решением.*

**Ключевые слова:** фибропенобетон, фибра, пулеулавливающие щиты.

V.N. Morgun, D.A. Votrin

## ABOUT CONCRETE FOR ANTERIORITY FACING

*Analysis of the properties of materials used for the device anteriority facing and bullet absorbing shields, shows that the most effective for these purposes are those non-combustible and with high fracture toughness. Such materials include fiber-foam concrete, which can be made with the use of polypropylene, polyamide and acrylic fibers. It is shown that application of fiber foam concrete, has a complex of necessary properties for the implementation of the above goals that can become technically and economically effective solution.*

**Keywords:** fiber foam concrete, fiber, bullet absorbing shields.

### Введение

В XXI веке мера концентрации капитала, высокоинтеллектуальных технологий и образовательного потенциала в различных странах несут в себе опасность нарушения сложившихся взаимоотношений между природой и обществом. В условиях глобализации надежды на построение порядка, при котором устраняются угрозы войн, и обеспечивается безопасность личности, резко снижаются. Поэтому в государствах системно осуществляется подготовка спортсменов и специалистов, способных успешно владеть стрелковым оружием.

Современные строительные объекты, предназначенные для тренировок с применением различных видов стрелкового оружия, обязательно оснащаются помещениями тиров, внутри которых размещаются конструкции броневой защиты [1] и пулеулавливатели, предназначенные для поглощения кинетической энергии элементов, метаемых при стрельбе [2]. Перечисленные разновидности специальных конструкций изготавливают многослойными потому, что для них одним из важнейших эксплуатационных свойств является энергоемкость потребления [3], и чем она выше у применяемых материалов, тем продолжительнее величина периода их эксплуатации.

**1. Обоснование выбора направления исследования.** Анализ специальных литературных источников, размещенных в открытой печати и посвященных затронутой проблеме [1-4] показывает, что распространенные на практике конструкции броневой защиты тиров и открытых стрельбищ обладают следующими недостатками:

- процесс изготовления многослойных щитов характеризуется высокой трудоемкостью;
- для обеспечения безопасности их эксплуатации требуется регулярная замена лицевых фрагментов покрытий [1];
- в ходе эксплуатации тиров или открытых стрельбищ их необходимо оснащать пулеприёмными валами. Такой элемент конструкции предназначен для улавливания пуль, отраженных щитами. Пули из пулеприемного вала периодически необходимо извлекать.

Процедура извлечения предопределяет необходимость устройства нового пулеприемного вала;

- пули, оставшиеся в грунте, корродируют под действием атмосферных факторов, что влечет за собой нанесение вреда экологическому равновесию окружающей среды.

**2. Научное обоснование и экспериментальная оценка свойств бетонов.** Отсюда следует, что рациональная конструкция щитов военно-спортивного назначения должна содержать в своей структуре материалы, важнейшими свойствами которых является их способность поглощать и рассеивать по своему объему значительное количество кинетической энергии.

Бетоны изготавливаются из широко распространенных сырьевых материалов, а после исчерпания своих эксплуатационных свойств могут утилизироваться с целью повторного использования [5]. Анализ физико-механических свойств различных видов бетонов [6-8,10,11] показывает, что такой искусственный газонаполненный каменный материал, изготавливаемый из песка, цемента, воды, пенообразователя, синтетических волокон и называющийся фибропенобетоном, обладает свойствами, проявление которых в конструкциях щитов и пулеуловителей может оказаться чрезвычайно эффективным.

Фибропенобетон, в зависимости от величины проектной плотности, обладает замкнутой пористостью в диапазоне 20...90% от занимаемого объема. Его межпоровые перегородки содержат волокна синтетической арматуры, предельная деформативность ( $\epsilon_{\text{фибры}} = 20...45\%$  или 200...450 мм/м) которой более чем на три-четыре порядка превышает предельную деформативность бетона ( $\epsilon_{\text{бетона при растяжении}} = 0,015\%$  или 0,15 мм/м). Между прочностью на растяжение у сочетаемых в композите сырьевых материалов, так же имеется важное для проявления синергетического эффекта различие. Прочность на растяжение синтетических волокон, применяемых для дисперсного армирования пенобетонов, составляет (8...10)·10<sup>3</sup> Мпа, а у пенобетонов 0,1...2,0 Мпа [7, 13].

Такое сочетание свойств матрицы и армирующего компонента в газонаполненном композиционном материале повышает энергоемкость разрушения фибропенобетона по сравнению с пенобетоном почти на два порядка. По данным Моргун Л.В. вравноплотных конструкционно-теплоизоляционных пено- и фибропенобетоне средней плотности 750 кг/м<sup>3</sup> рост энергоемкости разрушения при испытаниях на растяжение при изгибе превысил 80 раз [7].

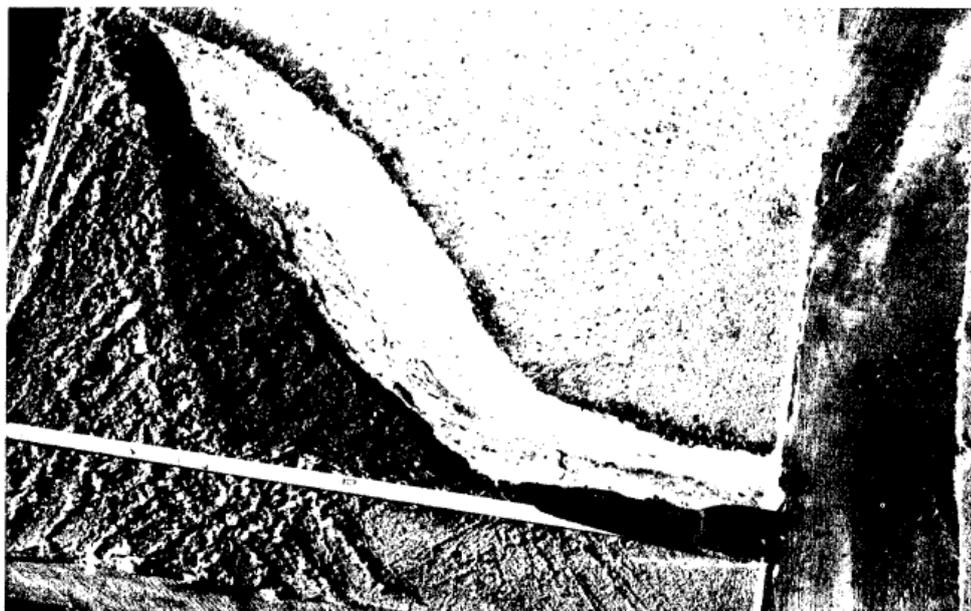
Анализ результатов, полученных в работах выше перечисленных авторов, позволяет утверждать, что энергоемкость разрушения эксплуатируемого материала является важнейшим свойством, предопределяющим эксплуатационную эффективность пулеулавливающих щитов и валов. Любой пулеулавливатель работает в условиях постоянного воздействия местных динамических нагрузок. Поэтому материал, из которого он выполнен, должен эффективно поглощать и рассеивать энергию удара пули.

Дисперсная синтетическая арматура, расположенная в межпоровых перегородках бетонного материала и связанная с ним силами поверхностного сцепления за счет своей высокой деформативности способствует эффективному рассеиванию энергии удара по объему фибропенобетона. Релаксация напряжений от ударной нагрузки позволяет успешно гасить кинетическую энергию пули, попавшей в щит или пулеприемный вал. Вязкость разрушения, характерная для фибропенобетонов, способствует снижению числа рикошетов и разделению пули на осколки.

Известно, что бетоны, содержащие в своем составе портландцементное связующее, имеют высокую щелочность ( $\text{pH} > 7$ ). При таком уровне щелочности среды практически исключается коррозия металла даже при эксплуатации военно-спортивных щитов и пулеулавливателей на открытых полигонах. Горючесть материала особенно важна при тренировочном процессе, использующем трассирующие пули. Фибропенобетоны

биологически стойки и не горючи, что выгодно их отличает от фанеры, которую традиционно используют при изготовлении щитов и пулеулавливателей [3,9].

Зарубежные исследования свойств тяжелых пенобетонов (плотностью более  $1,2 \text{ т/м}^3$ ) дисперсноармированных полипропиленовой фиброй при испытаниях показали высокую эффективность применения в конструкциях подверженных воздействию динамических нагрузок [8]. В ходе экспериментальных исследований ими установлено, что при прицельной стрельбе пули и их осколки сосредотачиваются в одной зоне щита, отражаясь в верх, от ранее попавших (рисунок). Рикошетов и вылетов не наблюдалось. Разрушение блока носило местный характер и располагалось в его верхней части.



**Рисунок.** Разрез фибропенобетонного блока, подвергшегося прицельному обстрелу (5800 метательных элементов). Перед разрезом полость была заполнена монтажной пеной. Точка проникновения пуля находится в нижнем правом углу. Темно-серая зона слева, является оставшимися в теле фибропенобетона пулями [8].

В свою очередь, одиночный обстрел блоков из фибропенобетона с расстояния 6 м показал, что глубина проникновения метательных элементов варьировалась от 25 до 71 мм (табл. 1).

Таблица 1

Средняя глубина проникновения пуль в пенобетон плотностью  $1441 \text{ кг/м}^3$ , армированный полипропиленовым волокном [8]

Вид оружия	Средняя глубина проникновения, мм
Пистолет калибра 0,38 дюйма	25
Пистолет калибра 0,45 дюйма	32
Пистолет калибра 9 мм	60
Винтовка М16 А2 (патрон 5,56 мм массой 3,62 г)	64
Винтовка М16 А2 (патрон 5,56 мм массой 4,01 г)	71

Отсюда следует, что если тренировочный щит изготавливать из сборных фибропенобетонных элементов пазо-гребневой формы, то возникают ресурсоэффективные технологические условия для мобильного восстановления конструкций, частично утративших свои эксплуатационные свойства.

В Российской Федерации дисперсное армирование пенобетонов осуществляют не только полипропиленовыми, но и полиамидными (ПА), полиакрилонитрильными (ПАН) волокнами [6,7,10,11]. Причиной применения ПА или ПАН в пенобетонах плотностью более 700 кг/м<sup>3</sup> являются результаты исследований, учитывающие фундаментальные закономерности механики композиционных материалов состоящих из дисперсных частиц зернистой и волокнистой формы. Эти закономерности отражают тот факт, что эффект комплексного улучшения свойств бетона наблюдается только при определенных соотношениях между модулем упругости матрицы и волокна. Отсюда следует, что мера влияния полипропиленовых, полиамидных или полиакрилонитрильных волокон на энергоемкость разрушения при одинаковом их содержании в бетоне будет различной. Причем, чем выше модуль упругости волокон, тем лучшими свойствами должен обладать дисперсно армированный бетон [6].

### **Выводы**

Опираясь на российскую практику применения синтетических волокон для повышения энергоемкости разрушения пенобетонов можно утверждать, что применение высокомодульных волокон полиамида или полиакрилонитрила для изготовления пулеулавливающих конструкций, применяемых в тирах и настрелковых полигонах, позволит не только комплексно улучшить их эксплуатационные качества, но и будет способствовать:

- снижению материальных затрат [14] на их устройство и эксплуатацию;
- сохранению экологического благополучия окружающей среды;
- расширению номенклатуры производства изделий из фибропенобетона;
- повышению уровня сборности и универсальности конструкций военно-спортивного назначения.

### **Список литературы**

1. Нечипоренко В.В., Георгиади В.В., Лукашвили В.А. Патент на изобретение №2279032 “Пулеулавливающая антирикошетная облицовка состоящая из нескольких слоев”, Зарегистрирован в государственном реестре РФ 27.06.2006.
2. ГОСТ Р 52212 – 2004. Тир стрелковые закрытые. Защита броневая и техническая укрепленность. Общие технические требования, М.: Издательство стандартов, 2004 г. – 12 с.
3. Лившиц А.Г. Патент на изобретение № 2060440 “Пулеуловитель”, Зарегистрирован в Государственном реестре РФ 12.03.1992.
4. Приказ МВД России (ред. от 30.12.2014) "О мерах по реализации Постановления Правительства Российской Федерации от 21 июля 1998 г. N 814 от 12.04.1999 N 288.
5. Романенко И.А., Романенко М.И., Петровнина И.Н., Пинт Э.М., Еличев К.А. Вторичное использование в дорожном строительстве щебня полученного из дробленого бетона // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №1 (2015) <http://naukovedenie.ru>
6. Богатина А.Ю. Конструкционные фибропенобетоны для зданий гражданского типа: дисс. канд. техн. наук: 05.23.05. Ростов-на-Дону, РГСУ, 2005. 267 с.
7. Моргун Л.В., Моргун В.Н. Свойства и конструкционные возможности фибропенобетона // Бетон и железобетон, выпуск 2012-2. изд. “Славутич”. 2012. С. 45-49.
8. Gene L. Fabian, Richard H. O'Donnell. “Use of Shock-Absorbing Concrete [SACON] as an Environmentally Compatible Bullet-Trapping Medium on Small-Arms Training Ranges”, Proceedings of the Tri-Service Environmental Technology Workshop "Enhancing Readiness Through Environmental Quality Technology", Hershey, 1996. P. 187-196.

9. Mydin Md A.O., Soleimanzadeh S. "Effect of Polypropylene Fiber Content on Flexural Strength of Lightweight Foamed Concrete at Ambient and Elevated Temperatures", *Advances in Applied Science Research Journal*, Pelagia Research Library, Vol. 3, Issue 5, 2012. P. 2837-2846.

10. Моргун В.Н., Пушенко О.В. О структуре фибропенобетонов // *Инженерный вестник Дона*, Выпуск № 3, 2012.- С. 619-622.

11. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Heat insulating reinforced airhardened foamed concrete, *Vestnik TSUAB*, 2013. – № 4. - P. 60-65.

12. Кнунянц И.Л., Зефиоров Н.С. *Химическая энциклопедия*. 1989 г. 3 том. 458с.

13. Жмыхов И.Н., Рогова Е.А. «История развития химических волокон: прошлое, настоящее, будущее. К 80-летию химических волокон Беларуси». Могилев: МГУП, 2010. 157 с.

14. Касторных Л.И., Трищенко И.В., Гикало М.А. Актуализация рекомендаций по составлению технологических карт на изготовление сборных железобетонных изделий // *Жилищное строительство*. 2014. № 1 - 2. С. 7 - 10.

---

**Моргун Владимир Николаевич** – к.т.н., доцент кафедры «Инженерные дисциплины» ФГБОУ ВО «Южный Федеральный университет», Email: morgun\_vlad@bk.ru

**Вотрин Д.А.** – аспирант кафедры «Строительные материалы» ФГБОУ ВО «Южный Федеральный университет»

УДК 691.539.216

В.В. Белов, Т.Б. Новиченкова, В.Б. Петропавловская

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТАВА СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

*Методами компьютерного моделирования разработана математическая модель процесса формирования оптимальной структуры гипса. Экспериментально получен оптимальный состав сырьевой смеси и обнаружен экстремум прочности образцов гипса, соответствующий модели.*

**Ключевые слова:** оптимальная кристаллизационная структура, координационное число, дисперсный материал, трехмерная реконструкция.

V.V. Belov, T.B. Novichenkova, V.B. Petropavlovskaja

## GETTING HIGH-STRENGTH ROASTING FREE GYPSUM MATERIALS ON THE BASIS OF INDUSTRIAL WASTES USING MATHEMATICAL MODELING OF THE RAW MIX

*By computer simulation methods developed a mathematical model of the process of optimal structure formation of gypsum. Experimentally obtained optimum composition of feed mixture and detected extremum strength gypsum samples corresponding to the model.*

**Keywords:** optimal crystallization structure, coordination number, the disperse material, three-dimensional reconstruction.

В настоящее время одной из новых и перспективных областей строительного материаловедения являются задачи исследования структуры дисперсных систем. При создании материалов на стадии их разработки требуется проведение большого объема дорогостоящих лабораторных исследований. В связи с этим изучение структуры дисперсных систем вызывает необходимость применения современных методов математического моделирования, создания вычислительных моделей с использованием компьютерных технологий. Разработка математической модели, позволяющей комплексно описать процесс структурообразования данных систем, является актуальной, современной и необходимой задачей.

Системы негидратационного твердения – системы «двуводный гипс–вода», образуемые формированием первичной кристаллизационной структуры за счет искусственного сближения крупных и мелких частиц двуводрата на расстояния межмолекулярного взаимодействия, при котором и возникают контакты. Дисперсионная среда присутствует в виде тончайших пленок на поверхности твердой фазы. Формирование фазовых контактов может происходить за счет достижения пересыщения в результате перекрывания приповерхностных слоев частиц двуводного гипса разных размеров, который лежит в основе образования первичной структуры.

Вопросы структурообразования, уровни организации структур топологического беспорядка в дисперсных системах рассмотрены в работах А.Н. Хархардина [1], В.А. Вальцифера, В.В. Белова [2]. Исследования показывают, что для грубодисперсных частиц оптимальность структуры определяется плотностью упаковки кристаллов. Физика поведения тонкодисперсных частиц носит другой характер и обусловлена в основном силами поверхностного взаимодействия частиц.

В данном случае в качестве критерия оптимальности может выступать количество «эффективных» кристаллизационных контактов, образующих кристаллическую структуру гипса. Получение более плотной упаковки кристаллов гипса связано с использованием смесей разных фракций, что позволяет повысить прочность получаемого материала. Установлено, что прочность дисперсных систем определяется прочностью частиц материала, числом контактов между частицами твердой фазы и прочностью каждого отдельного контакта. Число контактов, в свою очередь, зависит от размера частиц и способа их упаковки [3, 4].

Распространенным подходом к исследованию дисперсных материалов является трехмерная реконструкция их свойств и структуры с помощью системы твердых сфер. В рамках такой модели задача нахождения состава заполнителя композиционного материала, обладающего наибольшей плотностью, сводится к задаче о плотной пространственной упаковке сферических частиц. Наибольшая плотность укладки частиц сферической формы будет достигаться при определенном упорядоченном расположении сфер в масштабах всего заполняемого объема. Максимальная плотность упаковки достигается при расположении центров сфер в узлах гранцентрированной кубической решетки (рис. 1) или при плотной гексагональной укладке [5].

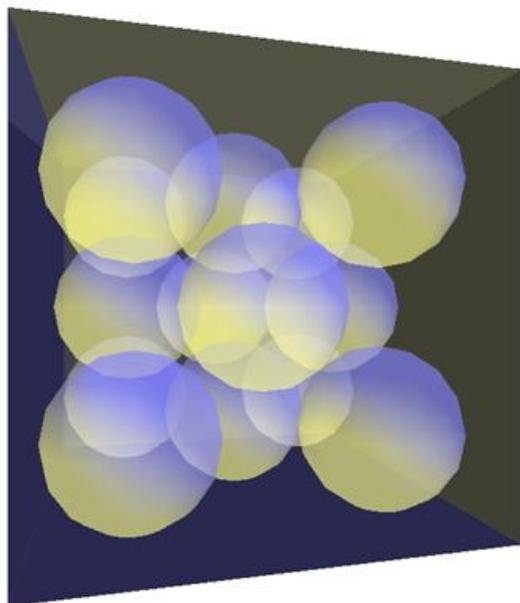


Рис. 1. Гранцентрированная кубическая упаковка

Структурная топология определяет координацию ближайшего окружения частицы в трехмерном пространстве координационным числом и плотностью их упаковки в системе [1]. Координационное число определяется количеством зерен (частиц) вокруг центрального зерна, соприкасающихся с ним. Исследования в данной работе проводились с использованием двухводного техногенного гипса. Все контакты между частицами двухводного техногенного гипса образуют кристаллическую структуру, т.е. являются «эффективными», количество «эффективных» кристаллизационных контактов определяется соотношением размеров сблизившихся частиц и количественным содержанием частиц разного размера в составе дисперсной системы. Необходимо использовать бинарные смеси определенного типа, позволяющие получать максимальное количество контактов крупных и мелких частиц в упаковке [6].

Задача решалась путем создания математической модели, описывающей распределение твердых частиц в единице объема (элементарной ячейке) при условии образования максимального количества «эффективных» контактов. Так, согласно механизму негидратационного твердения — мелкая частица должна располагаться в промежутке между двумя крупными частицами. Для формулировки алгоритма были рассмотрены основные принципы упаковки твердых сфер (рис. 2).

Количество контактов, образующихся на поверхности крупной частицы (см. рис. 3):

$$B = \frac{S_{\text{пов.кр.ч}}}{d_{\text{мал.ч}}^2} = \frac{4\pi \cdot R_{\text{кр.ч}}^2}{d_{\text{мал.ч}}^2}$$

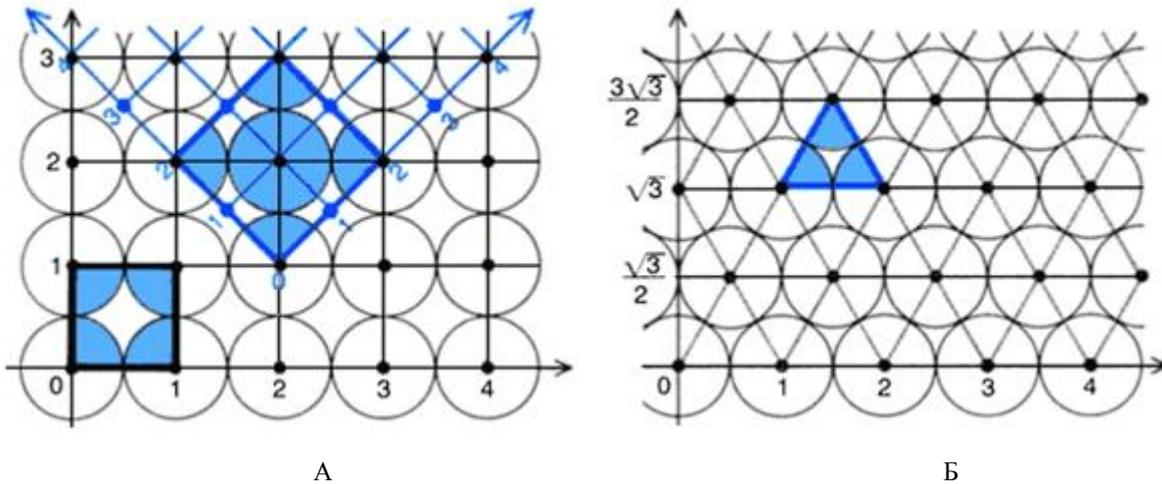


Рис. 2. Плотные упаковки шарообразных частиц: при кубической упаковке (А); при гексагональной упаковке (Б)

Количество контактов мелких частиц на единичной поверхности крупной частицы и соотношение диаметров частиц:

$$F = \frac{l_{\text{кр.ч}}}{2r_{\text{мал.ч}}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{кр.ч}}}{d_{\text{мал.ч}}} = \frac{\pi(m \cdot d_{\text{мал.ч}} + d_{\text{мал.ч}})}{d_{\text{мал.ч}}}, m = \frac{D_{\text{кр.ч}}}{d_{\text{мал.ч}}},$$

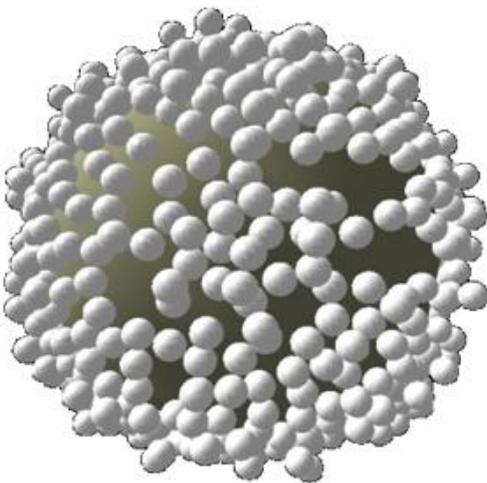


Рис. 3. К расчету числа контактов частиц

С помощью разработанной модели дисперсной системы была выведена математические зависимости суммы координационных чисел от соотношений объемных наполнений и диаметров частиц бимодальной смеси:

$$\sum B = f(\phi_1/\phi_2) \quad y = 43,982x^2 + 791,69x + 34786$$

$$\sum B = f(D_{\text{кр.ч}}/d_{\text{мал.ч}})$$

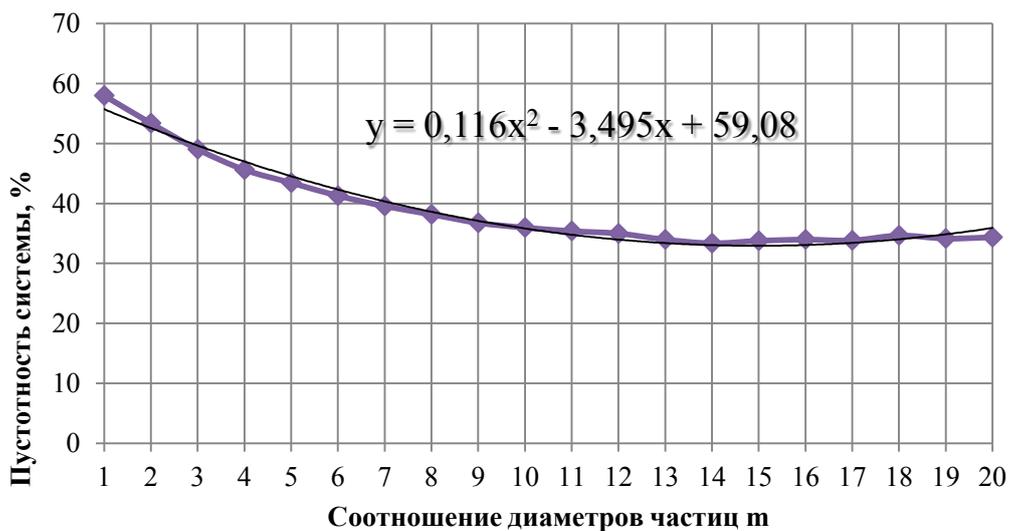
$$y = 43,98x^2 + 0,015x - 84,11,$$

с помощью которых были получены аналитические зависимости плотности упаковки от соотношения диаметров частиц и суммарного координационного числа от объемной доли крупных частиц в системе (рис. 4).

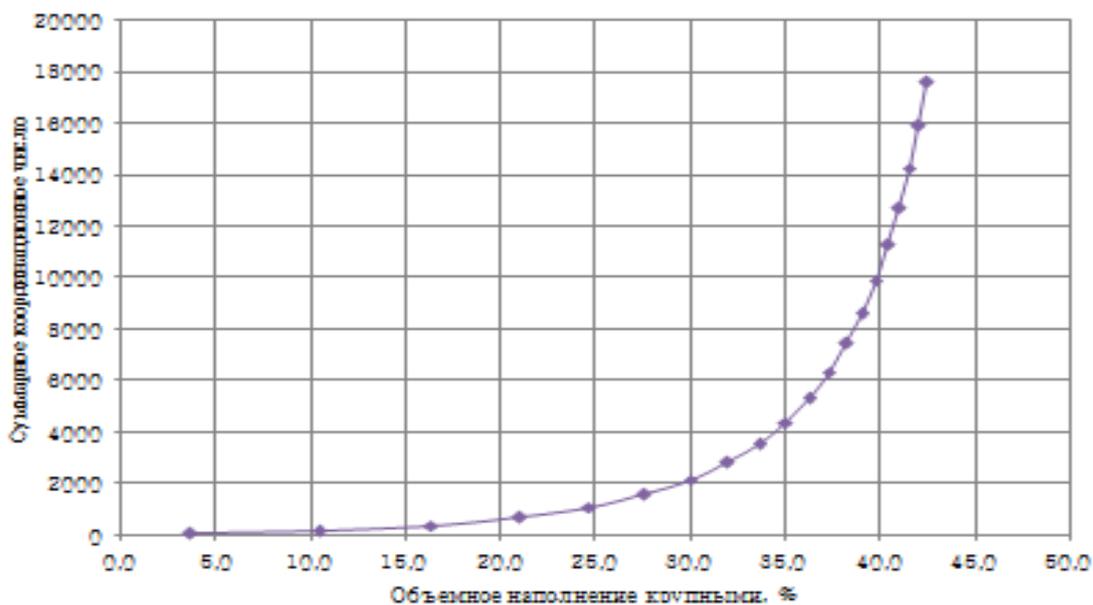
В работе использовался двуводный техногенный гипс – отработанные формы Конаковского фаянсового завода Тверской области.

Применялись сырьевые смеси, приготовленные из порошков дигидрата сульфата кальция разной степени измельчения. Зерновой состав порошков двуводного техногенного гипса оценивали по результатам дисперсионного анализа с помощью лазерного анализатора типа Fritsch Particle Sizer ‘analysette 22’ на базе МГСУ. Порошки были получены дроблением на щековой дробилке отработанных форм для литья с последующим помолотом в лабораторной шаровой мельнице. Удельную поверхность порошков двуводного техногенного гипса оценивали фильтрационным методом на приборе ПСХ-11.

Перемешивание порошков при приготовлении бинарных сырьевых смесей производилось вручную.



А



Б

Рис. 4. Аналитические зависимости: плотности упаковки от соотношения диаметров частиц (А); суммарного координационного числа от объемной доли крупных частиц в системе (Б)

Установлено, что распределение частиц в составе порошков отвечает нормальному закону распределения (рис. 5). Кроме того, гипсовые порошки могут состоять не только из отдельных минеральных исходных частиц, но и агрегатов, образующихся в процессе помола. Влияние таких агрегатов и собственно частиц на свойства порошков, в том числе и способности к уплотнению далеко не одинаково. Эти различия еще более отчетливо проявляются при многофракционности системы, получаемой при смешивании порошков с различной удельной поверхностью для получения наиболее плотной упаковки материала после прессования.

Зерна, образующих гранулу, достаточно сильно отличаются по размерам. Располагаются зерна отдельно друг от друга, незначительная часть из них соединена в цепочки. Контакт крупных зерен между собой происходит только через слой мелких частиц. Очень небольшая часть зерен наиболее мелких фракций образует агрегаты монодисперсного состава. В водной среде гранулы разрушаются и хорошо видны отдельные зерна. Они имеют как призматическую, так и таблитчатую форму. Проведенные исследования показывают, что система имеет резерв с точки зрения плотности упаковки.

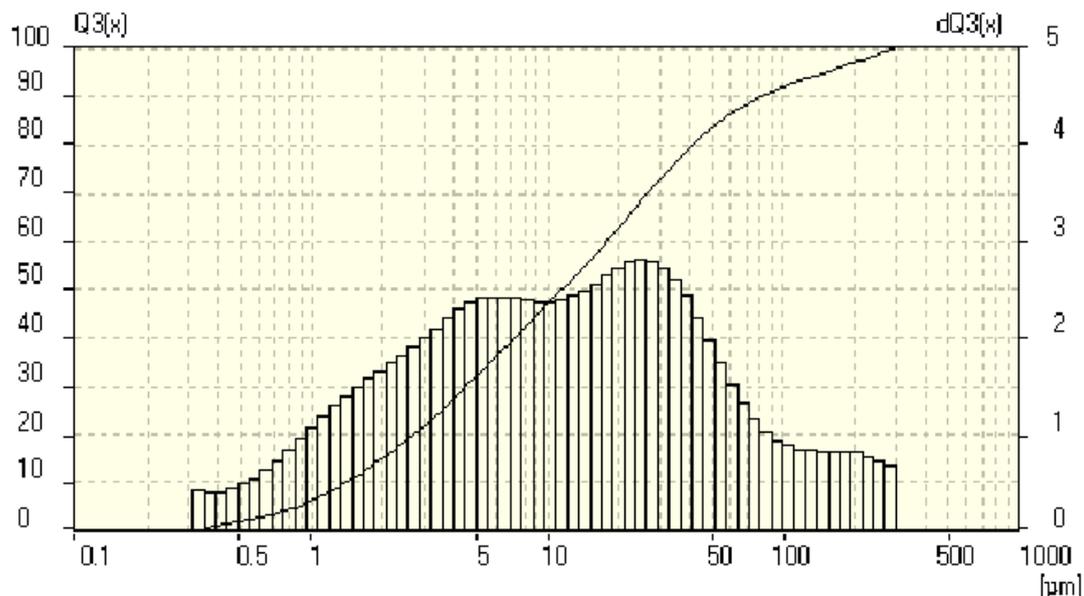


Рис. 5. Гранулометрический состав смеси порошков техногенного двухводного гипса

Направленный подбор зернового состава бинарной смеси в сочетании с введением наполнителей в составы гипсовых композитов, определяющих не только механические, но и физико-химические аспекты твердения системы, являются перспективными методами повышения эксплуатационных параметров безобжиговых материалов: прочности, плотности, водостойкости и др. [7].

Наиболее эффективными добавками, повышающими механические характеристики гипсового композита, являются наполнители различной дисперсности, являющиеся побочными продуктами промышленности. Минеральные добавки, обладающие высокой гидравлической активностью и имеющие относительно постоянный химический состав, позволяют получать плотноупакованную структуру, обладающую высокой прочностью и водостойкостью.

В качестве основного сырьевого компонента в работе применяли двухводный техногенный гипс в виде отработанных форм для литья Конаковского фаянсового завода. Исследования проводились с использованием бинарных сырьевых смесей двухводного гипса со средним размером частиц в составе порошков грубого и тонкого помола 4,18 и 2,8 мкм соответственно.

По содержанию дигидрата сульфата кальция, согласно проведенному химическому анализу, гипсосодержащий отход относится к первому сорту и практически не содержит примесей, содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  в составе отхода – 98,54 %. Присутствие полугидрата сульфата кальция в составе техногенного отхода после его помола не обнаружено. По результатам радиационного контроля (ГОСТ 30108–84) гипс имеет низкую удельную эффективную активность ЕРН и относится к первому классу, что гарантирует его экологическую безопасность при применении в строительной индустрии.

В качестве добавок были использованы микрокремнезем – отход Челябинского производства ферросилиция и микрокальцит Еленинского месторождения. Средний диаметр частиц микрокремнезема составляет 100  $\mu\text{m}$ . Гранулометрический состав микрокальцита РМ-60 характеризуется максимальным размером частиц 100  $\mu\text{m}$  и средним размером частиц 22  $\mu\text{m}$ . Согласно проведенного химического анализа микрокальцит имеет в своем составе 98 %  $\text{CaCO}_3$  и 0,05 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Оценку совместного влияния добавок и водотвердого отношения на свойства гипсовых систем негидратационного твердения проводили на образцах-цилиндрах с высотой и диаметром 50 мм, изготовленных методом полусухого прессования с использованием давления 30 МПа и испытанных на 7 сутки. Твердение образцов осуществлялось в эксикаторе над водой. Содержание добавок микрокремнезема и микрокальцита варьировалось от 0 до 20 % от массы двуводного техногенного гипса, водотвердое отношение (В/Т) в пределах 0,06...0,24. Критерием оценки влияния добавок на свойства гипсового композита была принята прочность и плотность материала.

Введение добавки микрокремнезема позволяет повысить прочность гипсового безобжигового композита в среднем на 40-50 % в зависимости от принятого водотвердого отношения (рис. 6). При этом плотность материала монотонно возрастает в среднем на 5-8 %. Максимальную прочность 26 МПа имеют образцы, полученные при использовании водотвердого отношения равного 0,06, что возможно объясняется пластифицирующим действием добавки.

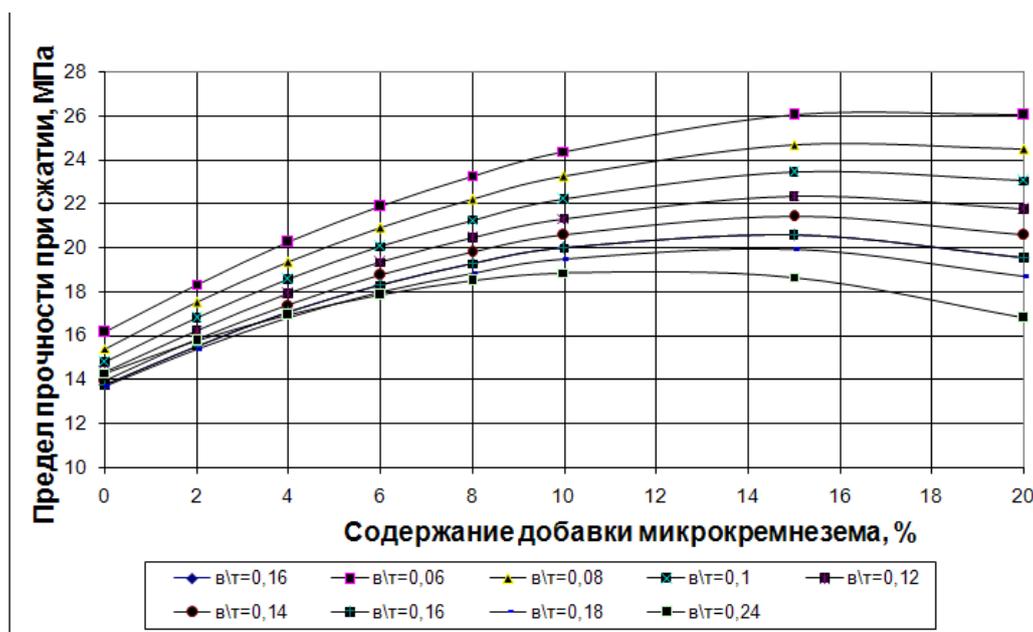


Рис. 6. Зависимость прочности прессованного композита на основе двуводного техногенного гипса от содержания добавки микрокремнезема и водотвердого отношения на 28 сутки твердения

При использовании в качестве добавки отходов мрамора характер зависимости прочности прессованного гипсового материала от процентного содержания добавки сохраняется. Согласно проведенным исследованиям происходит повышение механических характеристик модифицированного композиционного материала с увеличением содержания нанодисперсной добавки мрамора (рис. 7).

Установлено, что зависимость прочности гипсовых композиций от содержания карбонатной добавки, как и от водотвердого отношения, носит параболический характер для всех исследованных составов, как на 7-ые, так и на 28-ые сутки твердения. При этом

прочность материала увеличивается в среднем на 50 % при увеличении средней плотности на 4 % на 28 сутки твердения при всех значениях водотвердого отношения.

Микрокремнезем в составе изделий на основе двухводного гипса играет роль инертной добавки, позволяющей получать уплотненную структуру гипсового камня. Карбонатный наполнитель участвует в процессе образования структуры и определяет механические, физические и химические условия твердения системы негидратационного твердения. Его использование в составе вяжущего и подобранный состав смеси по размерам частиц позволяет получать более прочную и упорядоченную структуру гипсового камня.

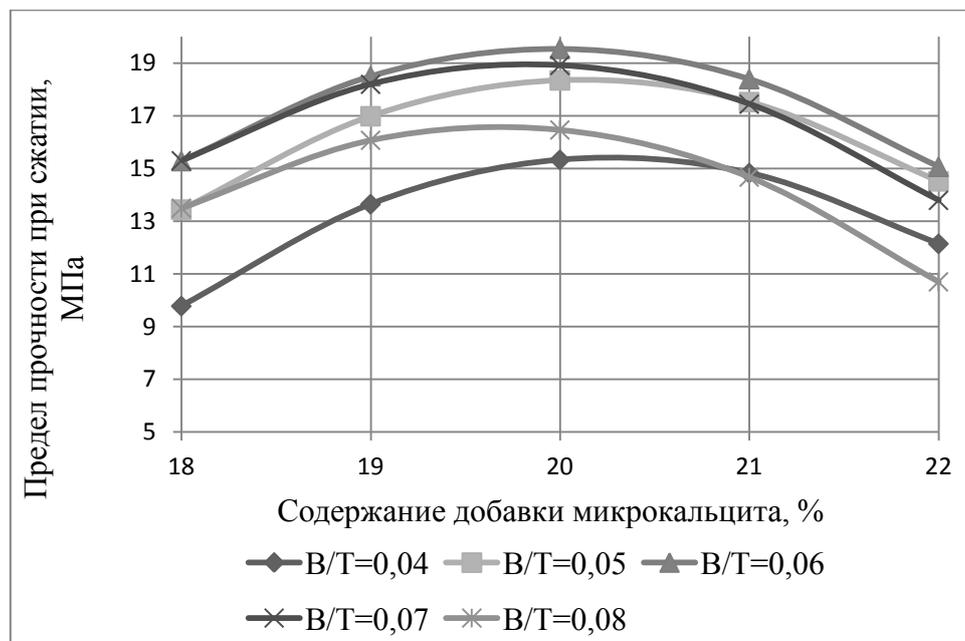


Рис. 7. Зависимость прочности прессованного композита на основе двухводного техногенного гипса от содержания добавки микрокальцита и водотвердого отношения на 7 сутки твердения

Данные рис. 7 показывают, что оптимальное содержание добавки микрокремнезема в составе безобжигового материала составляет 16 %, микрокальцита – 20 %. Средняя плотность образцов с добавкой микрокальцита выше по сравнению с аналогичными образцами с добавкой микрокремнезема на 5-7 % в ранние сроки твердения. В дальнейшем (после 14 суток), как показали эксперименты, прирост прочности композиционного материала с добавкой микрокальцита не наблюдается.

Таким образом, регулирование зернового состава и модифицирование состава прессованного материала на основе двухводного гипса является одним из основных факторов получения высокопрочного гипсового камня негидратационного твердения.

### Список литературы

1. Хархардин А.Н. Уравнения для координационного числа в неупорядоченных системах // Успехи современного естествознания. 2003. № 9. С. 47–53.
2. Белов В.В. Оптимизация гранулометрического состава композиций для изготовления безобжиговых строительных конгломератов // Вестник МГСУ. 2009. № 3. С. 117–125.
3. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б. Регулирование свойств безобжиговых гипсовых материалов // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 14–15.

4. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков двухводного гипса // Строительные материалы. 2007. № 12. С. 46–47.

5. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композиционных строительных материалах // Современные проблемы науки и образования. 2007. № 6. С. 18–20.

6. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Оптимизация внутренней структуры дисперсных систем // Строительные материалы. № 6. 2010. С. 22–23.

7. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачюлайтис Р. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы, 2010. № 7. С. 25–27.

---

**Белов Владимир Владимирович:** ТвГТУ, проректор по инновационному развитию, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, E-mail: vladim-bel@yandex.ru.

**Новиченкова Татьяна Борисовна:** ТвГТУ, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, E-mail: tanovi.69@mail.ru.

**Петропавловская Виктория Борисовна:** ТвГТУ, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, E-mail: victoria\_petrov@mail.ru.

Тел. каф. ПСК – (4822)78-81-55

## ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 691.263.5:666.961

С.П. Козодаев, Т.Ф. Ткаченко

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ И ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Дана оценка состояния мировой и отечественной цементной промышленности и предложены пути развития цементной промышленности в России*

**Ключевые слова:** цемент, "сухой" и "мокрый" способ производства, импорт, экспорт, потребление

S.P. Kozodaev, T.F. Tkachenko

### MODERN STATE AND TRENDS OF DEVELOPMENT WORLD AND DOMESTIC CEMENT INDUSTRY

*The estimation of the condition of the world and domestic cement industry is given and ways of development of the cement industry in Russia are designated*

**Keywords:** cement, "dry" and "wet" way of production, import, export, consumption

**Введение.** Как известно, цемент является самым используемым после воды сырьевым ресурсом на нашей планете. Ежегодное потребление цемента в мире в среднем составляет около 0,433 тонны на человека. Цементная промышленность имеет ключевое значение для экономического развития стран, поскольку обеспечивает производство основного вида строительных материалов для жилищного, промышленного строительства и для строительства объектов инфраструктуры. Это ведущая отрасль производства строительных материалов, в рамках которой выпускаются различные виды цемента, такие как портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, специальные цементы (декоративные, тампонажный, глинозёмистый, сульфатостойкий, цемент для гидротехнических сооружений, быстротвердеющий цемент и др.).

**Состояние вопроса.** Темпы развития цементной промышленности в 1,5 - 2 раза превышают темпы роста мирового ВВП [1]. Цемент производится в 156 странах мира, однако 70 % мирового производства цемента сосредоточено лишь в 10 странах, в которых проживает 70 % населения земли (табл. 1).

Таблица 1

Производство цемента в ведущих странах мира, млн. т

Страна	Год		Страна	Год	
	2005	2010		2005	2010
Китай	1038	1800	Япония	69	56
Индия	217	220	Иран	65	55
США	100	92	Испания	48	50
Турция	42	60	Вьетнам	29	50
Бразилия	36	59	Россия	48	49
Всего				2310	3413

За последние 20 лет произошла существенная трансформация цементной промышленности.

Она стала по-настоящему глобальной. На рынке появилось несколько транснациональных корпораций, на долю которых в 2010 г. приходилось около 30 % мирового производства цемента. В настоящее время на мировом рынке цемента доминирует ряд крупных компаний, на долю которых приходится свыше 1/3 совокупного мирового производства цемента и 2/3 его продаж. Общий объем производства трех крупнейших компаний в 2010 г. составил почти 11 % мирового производства цемента (табл. 2).

Таблица 2

Основные транснациональные цементные корпорации (по итогам 2010 г.)

Страна	Компания	Производственные мощности, млн.т	Объем производства, млн. т	Уровень загрузки мощностей, %
Швейцария	Holcim	211,5	136,7	65
Франция	Lafarge	217	135,7	63
Германия	Heidelberg Cement	116,5	78,7	68

Транснациональные цементные корпорации активно перемещают свои мощности и строят новые заводы в развитых странах, где наблюдаются самые высокие темпы спроса на строительные материалы (табл. 3).

Таблица 3

Доля развитых стран в совокупных мощностях ведущих цементных компаний мира, %

Страна	Компания	Год	
		2001	2010
Франция	Lafarge	59	71
Швейцария	Holcim	53	67
Германия	Heidelberg cement	38	56
Италия	Italcementi	36	50

Сегодня как в производстве, так и потреблении цемента существенно вырос удельный вес развивающихся стран, доля которых в мировом потреблении цемента к 2010 г. достигла 90 % [2]. Этому способствовали благоприятная демография, растущая урбанизация населения, все возрастающий спрос на жилье и объекты инфраструктуры. Развивающиеся страны в списке мировых лидеров цементной промышленности представлены лишь одной мексиканской компанией Cemex. Это четвертая по объемам производства цемента корпорация в мире. В 2010 г. она выпустила 74 млн. т цемента на 66 заводах в 50 странах мира.

Международная торговля цементом постоянно растет. Однако доля экспортно-импортных операций в общих объемах производства цемента все еще незначительна и составляет от 5 до 7 %. Это обусловлено тем, что производство цемента существует, прежде всего, для удовлетворения внутренних локальных потребностей.

Среди стран-экспортеров цемента первое место с большим отрывом занимает Китай (табл. 4), что не удивительно, принимая во внимание долю этой страны в мировом производстве.

Таблица 4

Ведущие страны-экспортеры цемента (2010 г.).

Страна	Доля в мировом экспорте, %	Страна	Доля в мировом экспорте, %
Китай	37,9	Канада	5,2
Таиланд	15,7	Индия	5,0
Япония	10,6	Турция	4,0
Германия	7,6	Малайзия	3,9
Южная Корея	6,5	Греция	3,5

Необходимо отметить, что больше половины стран-экспортеров, представленных в табл. 4, не являются ведущими производителями цемента. Например, США, Россия и Испания, являясь ключевыми производителями, не попадают в десятку главных экспортеров. Это объясняется тем, что многие ведущие производители используют цемент на своем растущем внутреннем рынке. Примечательно, что среди 10 ключевых стран-экспортеров 7 из них представляют азиатский континент. Это свидетельствует о значительных конкурентных преимуществах азиатских стран в производстве строительных материалов.

Статистические данные свидетельствуют, что крупнейшим импортером цемента в мире являются США (табл. 5).

Таблица 5

Ведущие страны-импортеры цемента (2010 г.).

Страна	Доля в мировом импорте, %	Страна	Доля в мировом импорте, %
США	33,1	Южная Корея	3,0
Испания	11,4	Гана	3,0
Италия	4,3	Сингапур	2,8
Голландия	3,6	Сирия	2,6
Франция	3,4	Казахстан	2,4

Первые пять стран, потребляющие около 55 % всего импортируемого в мире цемента, расположены в Западной Европе и Северной Америке. Анализ структуры экспорта и импорта цемента странами позволяет сделать вывод, что ведущими производителями цемента являются, как правило, развивающиеся, а его потребителями – развитые страны. Единственным исключением оказывается Южная Корея, которая присутствует в обоих списках.

Касаясь тенденций развития мировой цементной промышленности, следует отметить следующее.

1. До 2020 г. ожидается расширение мирового спроса на цемент: в частности, в странах Юго-Восточной Азии – на 90 %, Юго-Западной Азии – на 70 %. в то время как в США прогнозируется снижение спроса на 4 – 6 %.

2. Ежегодный прирост объема внутреннего рынка Китая, в связи с ожидаемыми высокими темпами роста экономики страны, оценивается на уровне 8 %. Это сохранит за КНР статус крупнейшего и наиболее перспективного рынка цемента.

3. В странах ЕС рост спроса на цемент будет ниже среднемирового уровня.

Выявленные тенденции объясняются, в частности, жестким экологическим регулированием в развитых странах, заставляющим переводить производственные цементные мощности в страны третьего мира, где издержки производства ниже, а экологические требования гораздо мягче.

Сокращение спроса на цемент в России было вызвано снижением строительной активности в стране вследствие остановки многих инфраструктурных проектов из-за кризиса ликвидности. После финансово-экономического кризиса 2009 года цементная промышленность России постепенно восстанавливается [3]. По состоянию на 1 января 2015 г. в

России функционировали 63 цементных предприятия, в том числе 57 заводов полного цикла производства общей мощностью 101,3 млн. т. [4]. Коэффициент использования мощностей составил 68 %. Удовлетворение спроса на цемент в отдельных регионах России обеспечивается за счет межрегиональных поставок цемента и его импорта (табл. 6).

Таблица 6

Баланс производства и потребления цемента в России  
в 2014 году, тыс. т

Регион	Производство	Импорт	Экспорт	Потребление	Баланс (+/-)
Всего по РФ, в том числе:	68 424	4799	1752	71 470	-3046
Европейская часть РФ	50564	4169	1460	53606	-3042
ЦФО	17731	1207	539	22632	-4900
СЗФО	4496	1668	4	6691	-2195
ПФО	16381	656	657	12597	3783
ЮФО	9560	975	182	8003	1557
СКФО	2396	319	78	3683	-1287
Азиатская часть РФ	17860	630	292	17864	-4
УФО	6767	0	96	7142	-375
СФО	8729	246	195	8103	626
ДВФО	2364	384	1	2618	-254

При наличии уникальной минерально-сырьевой базы цементного производства (табл.7) в стране остро ощущается потребность в модернизации и замене около 70 % устаревших цементных предприятий. На заводах страны существует 177 технологических линий, оснащённых вращающимися печами. При этом продолжительность эксплуатации 75 линий составляет 50 и более лет, 95 линий находятся в эксплуатации более 30 лет.

Таблица 7

Запасы цементного сырья в Российской Федерации, млн. т

Федеральный округ, субъект РФ	Количество месторождений	Балансовые запасы на 1 января 2015 г.	
		A + B + C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
ЦФО	37	4652	2113
СЗФО	13	671	585
ПФО	40	2099	1241
ЮФО (в том числе СКФО)	25	4114	2362
УФО	15	851	863
СФО	43	2507	2111
ДВФО	35	2027	1216
Всего по РФ	208	16 922	10 490

Абсолютным лидером по производству цемента в России является компания «Евроцемент груп». На второе место вышла компания «Новоросцемент». Несмотря на меньшую по сравнению с «Сибирским цементом» производственную мощность, удачное расположение «Новоросцемента» вблизи строительства олимпийских объектов позволило компании произвести и реализовать 3,8 млн. т при 93 % загрузке мощностей (табл. 8).

Таблица 8

Крупнейшие производители цемента в России ( 2010 г.)

Компания	Мощность заводов, млн. т	Производство, млн. т	Доля рынка, %
Евроцемент групп	28,7	19,4	38,5
Сибирский цемент	5,5	3,2	6,4
Мордовцемент	4,2	3,8	7,5
Новоросцемент	4,1	3,8	7,5
Holcim/Альфа-цемент	4,1	2,1	4,2
Dyckerhoff AG/Суходоложскцемент	3,7	1,8	3,6
Lafarge	3,6	2,5	5,0
Серебряковцемент	3,4	3,3	6,6
Горнозаводскцемент	2,2	0,9	1,9
Искитимцемент	1,6	1,4	2,8
Прочие	19,4	8,1	16,0
ИТОГО	80,5	50,4	
Импорт		1,8	
Экспорт		3,3	

Главным фактором развития отрасли является выбор эффективных способов производства цемента – «сухого» или «мокрого» - на основе свойств сырьевых материалов -: природных мергелей или другого исходного сырья.

В основном при выборе способа производства цемента внимание уделяется затратам при расходе энергоресурсов для его выпуска.

В отличие от других стран, в России цементные заводы обычно работают с использованием «мокрого» способа производства. Основной источник тепловой энергии, используемый в производстве – природный газ. Средний удельный расход электроэнергии в цементной промышленности Российской Федерации за 2014 год составил 124,3 кВт·ч/т (табл. 9).

Немаловажную роль играет несовершенство автомобильных дорог в России, что обуславливает преимущественное использование железнодорожных перевозок цемента (до 85% всех перевозок), в результате чего расходы на транспортировку цемента за последнее время увеличили его продажную стоимость в среднем на 18 %.

Таблица 9

Удельный расход топлива на 1 т клинкера

Процесс (способ) производства	Удельный расход, кг у.т./т
Сухой способ, многостадийный (от трех до шести), циклонные теплообменники и печи декарбонизации	102,4-136,5
Роторные печи сухого способа с циклонными теплообменниками	105,8-143,3
Комбинированный (полусухой-полумокрый) способ	112,6-184,3
Сухой способ – длинные печи	До 170,6
Мокрый способ – длинные печи	170,6-210
Шахтные печи и производство особых видов цементов	105-221,8 и выше

Для повышения производительности цементной промышленности России необходимо реализовать следующие основные тенденции ее развития.

1. Переход на «сухой» способ производства при использовании немергелистого сырья. Доведение доли "сухого" способа производства цемента до 80 - 85 %. Техническое перевооружение и реконструкция заводов с целью обновления основных фондов.

2. Разработка и внедрение высокоэффективных энергосберегающих технологий, удовлетворение потребностей строительного комплекса в ассортименте и строительнотехнических свойствах цемента.

3. Реконструкция и развитие упаковочных подразделений, позволяющих существенно нарастить мощности по выпуску тарированного цемента.

4. Широкое вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства смежных отраслей промышленности. Подготовка предприятий к переходу на использование в качестве топлива угля и топливосодержащих отходов промышленности

5. Уменьшение вредных выбросов в атмосферу и улучшение условий труда.

6. Подготовка и повышение квалификации производственных и научных кадров.

7. Укрепление экспортного потенциала.

8. Переоснащение машиностроительной базы страны и организация массового выпуска цементного оборудования нового поколения.

9. Совершенствование размещения производства цемента по субъектам РФ.

10. Интенсификация производственных процессов на действующих цементных предприятиях как "мокрого", так и "сухого" способа производства, включающая в себя:

- внедрение на заводах "сухого" способа производства цемента;

- усреднение сырья в потоке на предприятиях "мокрого" способа производства;

- установка струйных мельниц для измельчения, осушения и активации сырья с естественной влажностью до 25 %;

- применение валковых мельниц и пресс-валковых измельчителей для дробления и осушения сырья с влажностью до 25 %;

- снижение влажности на предприятиях мокрого способа производства химическими методами, механическим обезвоживанием с помощью пресс-фильтров, а также путем введения в поток шлама или непосредственно в печь сухих техногенных материалов - золошлаковых отходов ТЭС, отходов обогащения угля, граншлаков черной и цветной металлургии и т. п.;

- использование мельниц самоизмельчения и гидроклассификаторов сырьевого шлама;

- применение комбинированных горелочных устройств, рассчитанных на одновременную подачу в печи основного топлива и топливосодержащих отходов, твердых бытовых отходов, нефтеотходов и углесодержащих пород;

- совершенствование действующих и разработка новых клинкерных холодильников;

- использование комплекса встроенных теплообменных устройств, изготовленных из легированной стали, замена цепей с овальными звеньями на цепи с круглыми звеньями;

- внедрение автоматизированной системы учета расхода топлива и электроэнергии по всему технологическому циклу цементных предприятий;

- интенсификация процесса помола цементной шихты на мельницах всех типоразмеров с помощью поверхностно-активных веществ - технических лигносульфонатов, триэтаноламина, С-3; организация промышленного производства кристаллизационных добавок - модификаторов цемента (крентов) на базе отходов химической промышленности;

- внедрение помола цементной шихты в замкнутом цикле с применением сепараторов;

- замена пневмотранспорта на механический с использованием различных видов транспортеров и элеваторов;

- замена отечественных мелющих тел из обычной стали на легированные, использование в камерах мельниц тонкого измельчения вместо крупных шаров и конических цилиндров легированных мелких шариков диаметром 15 -20 мм;

- производство новых видов цемента с учетом современных требований строительного комплекса России.

**Заключение.** Количество выпускаемого цемента повсеместно возрастает. За рубежом преимущественно используется «сухой» способ производства цемента как более экономичный, в то же время в России преобладает «мокрый» способ его производства, от которого в перспективе следует дифференцированно отказываться.

### Список литературы

1. Кондратьев В.Б. Мировая цементная промышленность // [www.perspektivy.info](http://www.perspektivy.info).
2. Cementing growth // Ernst & Young. - 2011.
3. Лебедева А.В. Состояние и перспективы развития цементной промышленности России // [www.cyberleninka.ru](http://www.cyberleninka.ru).
4. ИТС 6-2015. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента / Дата введения 2016-07-01.- М.: Бюро НДТ. - 2015. - 288 с.

---

**Козодаев Сергей Петрович** - к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ВГТУ. Тел.: (473) 271-52-35. E-mail: [kozodaev.s@mail.ru](mailto:kozodaev.s@mail.ru).

**Ткаченко Татьяна Федоровна** - к.т.н., зав.лабораториями кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ВГТУ. Тел.: (473) 271-52-35.

УДК 691.32

В.П. Ярцев, Е.И. Репина, П.В. Хворов, Я.И. Фидоренко

## ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ АСБОЦЕМЕНТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИПСОБЕТОНА

*Изучено влияние асбоцементных отходов на основные эксплуатационные параметры гипсобетона. Установлены оптимальные концентрации и размер зерен наполнителей. Определены значения долговечности гипсобетона при заданных параметрах эксплуатации.*

**Ключевые слова:** гипсобетон, асбоцементные отходы, оптимальная концентрация, керамзитовая крошка, размер зерен наполнителя, долговечность.

V.P. Yartsev, E.I. Repina, P.V. Khvorov, J.I. Fedorenko

## THE IMPACT OF WASTE ASBESTOS CEMENT BUILDING PRODUCTS ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF GYPSUM CONCRETE

*The influence of asbestos waste on the main operational parameters of the gypsum concrete was studied. The optimal concentration and the grain size of the fillers are established. The values of durability of gypsum concrete at specified operating parameters.*

**Keywords:** gypsum concrete, asbestos-cement waste, optimal concentration, expanded clay grit, the grain size of the filler durability.

Вопросам утилизации асбестоцементных отходов (АЦО) в настоящее время уделяется большое внимание, что объясняется, прежде всего, нехваткой практически повсеместно сырьевых ресурсов и их удорожанием. В то же время асбестоцементные отходы в своем составе имеют компоненты, пригодные для получения на их основе строительных материалов различного назначения. Проблема утилизации асбестоцементных отходов актуальна и потому, что с ее решением уменьшается загрязнение окружающей среды.

По данным асбестоцементной промышленности, количество сухих отходов (брак и бой асбестоцементных изделий, обрезки, стружка от обточки труб, пыль от резки и шлифовки листов) составляет 2,6-4 % массы выпускаемых изделий. Объем влажных отходов, являющихся осадком сточных вод, в пересчете на сухое вещество достигает 1,5-2,0 % массы сырья. Это обязывает нас, как можно скорее, пересмотреть наши приемы управления отходами.

В процессе ремонта или сноса различных зданий и сооружений также возникает проблема утилизации строительных асбоцементных изделий (кровельных, ограждающих, санитарно-технических).

Объектом исследования был выбран гипсобетон. В качестве вяжущего использовали строительный гипс марки Г4, воду для затворения бетонной смеси по ГОСТ 23732-79 [1], наполнитель из отходов асбестоцементных листов с размером зерен 5...10 мм.

Укладку и уплотнение бетонной смеси проводили сразу после изготовления бетонной смеси. Формы заполняли бетонной смесью слоями не более 1 см. Каждый слой уплотняли штыкованием стальным стержнем – диаметром 16 мм с закругленным концом. Число нажимов стержня рассчитывали из условия, чтобы один нажим приходился на 10 мм<sup>2</sup> верхней открытой поверхности образца, штыкование выполняли равномерно по спирали от краев формы к ее середине. После окончания укладки и уплотнения бетонной смеси в форме верхнюю поверхность образца заглаживали шпателем.

Образцы изготовляли в виде балочек с размерами 20×20×100 мм, для испытаний на поперечный изгиб, а после разрушения их нарезали кубиками с размером ребра 20 мм для испытаний на центральное сжатие.

Для длительных механических испытаний использовали многопозиционные стенды [2].

Водопоглощение определяли на электронных весах с точностью 0,001 г при замачивании в течение 2-х и 24-х часов.

Все полученные экспериментальные данные подвергали статистической обработке по программе «Excel 2007», согласно ГОСТ 14359-69\*.

Кратковременные механические испытания гипсобетона с добавкой АЦО проводили в режиме заданной скорости нагружения при сжатии и изгибе на лабораторном рычажном стенде [2] и гидравлическом прессе ИП-500. По результатам испытаний построены зависимости прочности от содержания АЦО. Пример показан на рис.1

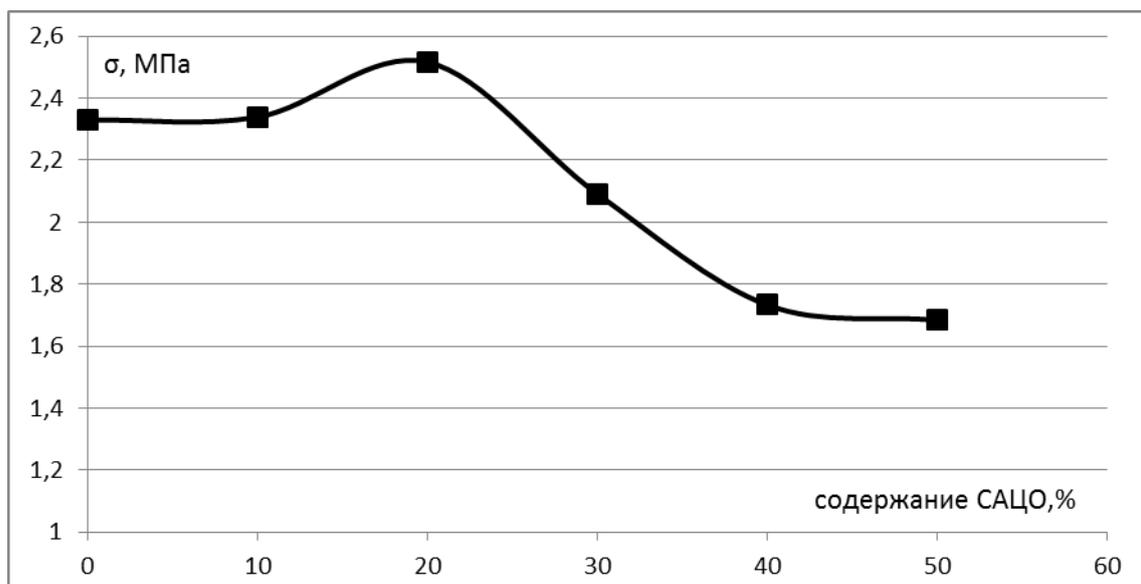


Рис. 1. Зависимость прочности гипсобетона от содержания АЦО при изгибе.

Зависимость прочности при изгибе и сжатии от содержания АЦО носят экстремальный характер. Своего максимума она достигает при введении 20 % АЦО по массе.

Введение АЦО уменьшает водопоглощение, причем минимума оно достигает при содержании АЦО 20% и при последующем увеличении количества АЦО практически не изменяется. Таким образом, оптимальным является состав с 20 % АЦО.

Водопоглощение отрицательно влияет на основные свойства материала: увеличивается плотность, материал набухает, его теплопроводность возрастает, а прочность и морозостойкость понижаются.

Было установлено, что водопоглощение наполненного гипсобетона увеличивается с увеличением длительности замачивания. Повышение температуры способствует усилению этого процесса. В течение первых двух минут процесс протекает интенсивно, а после стабилизируется, так как вода заполняет в основном только открытые поры.

Для определения морозостойкости бетона применялся метод попеременного замораживания и оттаивания [3]. После 35 циклов «замораживания-оттаивания» прочность материала уменьшилась в 2 раза. Прочность бетона с добавкой 20% АЦО уменьшилась на 25% уже при 15 циклах, что соответствует марке по морозостойкости [3].

Реальные конструкции часто подвергаются термо- и фотостарению. В работе также была исследована зависимость прочности гипсобетона с АЦО от времени УФ-облучения и теплового старения. Полученные результаты представлены на рис.2.

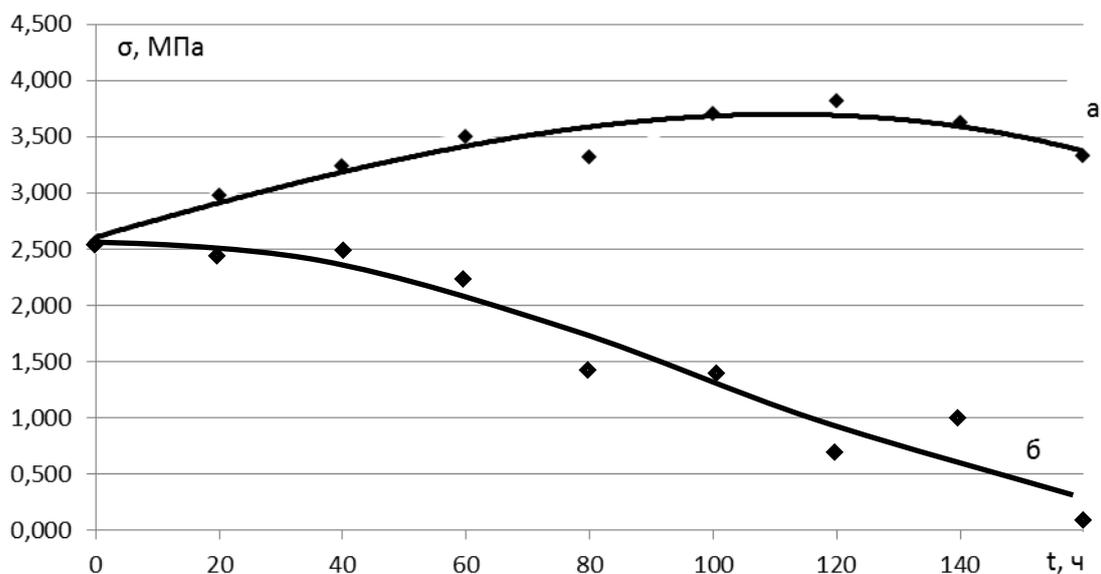


Рис. 2. Зависимость прочности гипсобетона с 20% АЦО от времени воздействия УФ облучения (а) и повышенных температур (б).

Из рис.2а видно, что зависимость прочности при изгибе от времени облучения имеет экстремальный характер и достигает максимального значения при 120 часах. Воздействие ультрафиолета, очевидно, послужило катализатором процессов, приводящих к повышению прочности. Однако, наряду с этим в материале происходит и процесс деструкции. С накоплением необратимых изменений прочность начала снижаться.

При тепловом старении происходят необратимые изменения в гипсовой матрице, что приводит к снижению прочности, однако на начальном этапе снижения прочности не наблюдается, а сама зависимость имеет линейный характер (рис.2б).

Для изучения влияния добавки керамзита на прочностные характеристики бетона, в исходный материал с содержанием 20 % АЦО, вводили керамзитовую крошку (КК) в количестве 25%, 50% и 75% от массы АЦО с различным размером зерен наполнителя [4]. Результаты исследования представлены на рис.3.

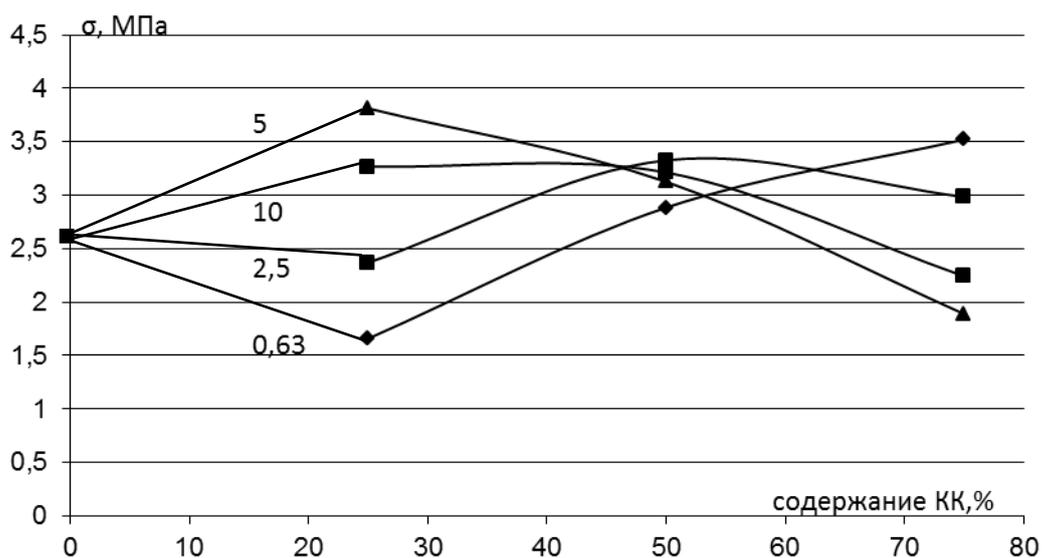


Рис. 3. Зависимость прочности гипсобетона при изгибе от процентного содержания керамзитовой крошки различных фракций.

Из рисунка видно, что введение керамзитовой крошки фракции 0,63мм, приводит к увеличению прочности при максимальном ее содержании 75% от массы АЦО. Фракции 5 и 10мм приводят к увеличению прочности при содержании 50% и 75%. Фракция 5мм увеличивает прочность бетона при содержании 25% и 50%. Введение керамзитовой крошки по массе АЦО 25% фракции 0,63мм, приводит к заметному снижению прочности.

Таким образом увеличение прочности при введении исследованных фракций наблюдается при максимальном их содержании. Для крупных фракций, прочность увеличивается при введении минимального количества керамзитовой крошки. Это обусловлено тем, что при введении большого количества керамзитовой крошки фракции 5мм и 10мм не хватает вяжущего для обволакивания наполнителя. При содержании 75% КК фракции 0,63мм, керамзит заполняет промежутки между более крупным наполнителем – АЦО, что и приводит к увеличению прочности.

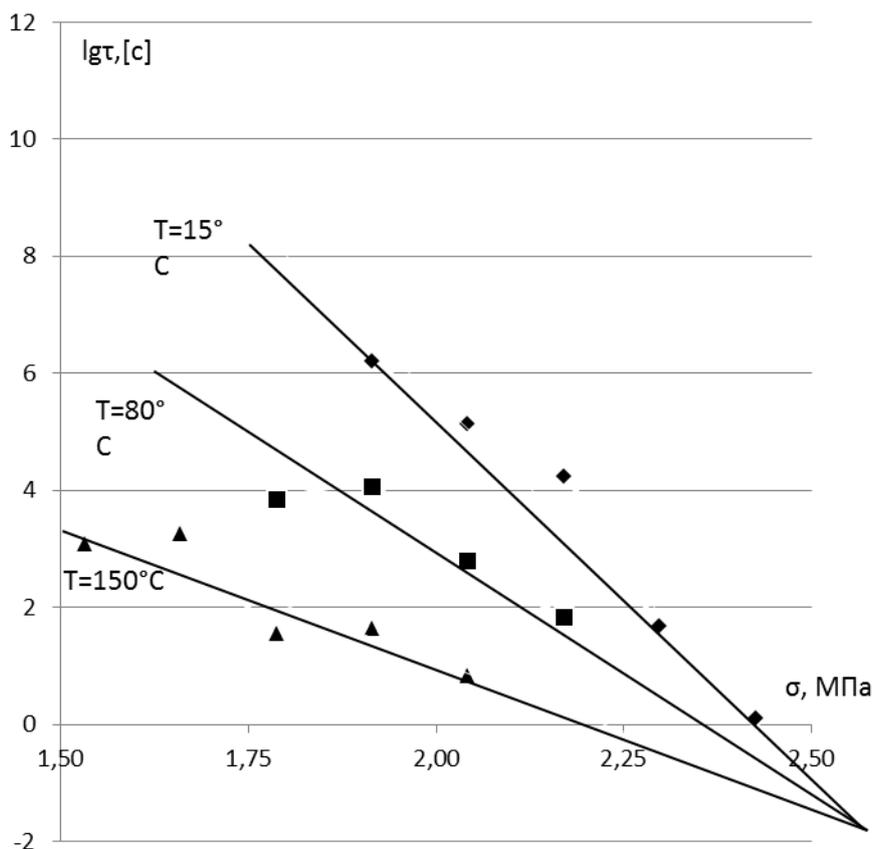


Рис. 4. Зависимость времени до разрушения от напряжения изгиба гипсобетона с добавкой 20% АЦО.

Длительные испытания проводили при поперечном изгибе в режиме заданных постоянных напряжений ( $\sigma$ ) и температур ( $T$ ) до разрушения, фиксируя время от момента нагружения до разрушения образца ( $\tau$ ). Результаты испытаний обрабатывали в координатах  $\lg \tau - \sigma$  при указанных температурах (см. рис. 4). Из рисунка видно, что полученные зависимости представляют собой семейства веерообразных прямых и описываются уравнением [5]:

$$\tau = \tau_m \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \sigma}{R} (T^{-1} - T_m^{-1}) \right], \quad (1)$$

где  $\gamma$ ,  $\tau_m$ ,  $U_0$ , и  $T_m$  – физические константы ( $\gamma$  – структурно-механическая константа,  $\tau_m$  – период колебания кинетических единиц,  $U_0$  – максимальная энергия активации разрушения,

$T_m$  – предельная температура существования материала),  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для определения физических констант зависимость  $\lg \tau - \sigma$  перестраивали в координаты  $\lg \tau - 10^3/T$  [2]. По формуле  $U = 2,3 \times 8,4 \times \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta (10^3/T)}$  рассчитали значения эффективных энергий активации и в координатах  $U - \sigma$  экстраполяцией на  $\sigma=0$  определили  $U_0$ , а по тангенсу угла наклона этой прямой –  $\gamma$ .

Значения физических констант, рассчитанных графоаналитическим методом [2] представлены в табл.1.

Таблица 1

Значения физических констант уравнения (1) для гипсобетона с 20% АЦО

Состав композиции	Вид нагружения	$U_0$ , кДж/моль	$T_m$ , К	$\tau_m$	$\gamma$ , кДж/(моль×МПа)
Бетон с В:Г=0,5. АЦО:Г=0,2	Поперечный изгиб	319	645,16	0,0178	142,75
Бетон с В:Г=0,5. АЦО:Г=0,2 КК:АЦО=0,75	Поперечный изгиб	364	546,45	0,0063	107,76

В:Г – водогипсовое отношение

Из таблицы видно, что величины физических констант отражают структуру и состав исследуемых бетонов [5]. Подставив значения констант в формулу (1) можно рассчитать долговечность бетона в широком диапазоне основных эксплуатационных параметров – нагрузок и температур.

### Выводы:

1. Разработан композитный материал с использованием в качестве наполнителя сухих асбестоцементных отходов.
2. Изучена, зависимость прочности от количества наполнителя. Выявлено, что оптимальным являются составы с содержанием 20% сухих асбестоцементных отходов по массе.
3. Исследовано влияние теплового и ультрафиолетового старения на прочностные свойства материала. Установлено, что при воздействии УФ облучения в материале протекают процессы, приводящие к незначительному увеличению прочности. Максимальный эффект достигается при 120 часах облучения
4. Исследовано влияние климатических факторов (циклов «замораживания-оттаивания») на прочностные свойства гипсобетона. Установлено, что прочность бетона уменьшается на 25% при 15 циклах замораживания-оттаивания.
5. Исследовано влияние керамзитовой крошки на прочностные характеристики материала. Оптимальным является состав с содержанием 75% от массы АЦО керамзитовой крошки с размером частиц 0,63мм.
6. Изучены закономерности разрушения гипсобетона с добавкой АЦО в широком диапазоне заданных постоянных напряжений и температур с позиции кинетической (термофлуктуационной) концепции прочности. Выявлена аналитическая зависимость для расчета долговечности гипсобетона.

### Список литературы

1. ГОСТ 23732-79 (1993) Вода для бетонов и растворов. Технические условия
2. Ярцев В.П. Прогнозирование работоспособности полимерных материалов в деталях и конструкциях зданий и сооружений. печ. Учебное пособие, Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Рекомендовано УМО РФ. 2001. 149 с.
3. Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов./ учебное пособие для вузов // М.: Стройиздат, 1974. 560 с.
4. Ефремов И.В. Влияние керамзитовой крошки на прочность гипсобетона с заполнителем из САЦО/ Ефремов И.В., Ярцев В.П.// Проблемы ноосферной безопасности и устойчивого развития, Тамбов 2010. С. 180 - 182.
5. Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? - М.: Химия, 1992. 320 с.

---

**Ярцев Виктор Петрович** – д.т.н., заведующий кафедрой «Конструкции зданий и сооружений» Тамбовского государственного технического университета. E-mail: Jarcev21@rambler.ru. Тел.8(4752)63-03-80

**Репина Елена Ивановна** – аспирант кафедры «Конструкции зданий и сооружений» Тамбовского государственного технического университета. E-mail: rep-ka@yandex.ru. Тел.8(4752)63-03-80

**Хворов Павел Викторович** – магистрант кафедры «Конструкции зданий и сооружений» Тамбовского государственного технического университета

**Фидоренко Ярослав Игоревич** – магистрант кафедры «Конструкции зданий и сооружений» Тамбовского государственного технического университета

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 666.94.002.35

О.Б. Кукина, А.Ю. Вязов, А.М. Черепяхин

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНО-МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ

*В работе описываются результаты предварительных исследований влияния полимерно-минеральной добавки на прочность глинистого грунта; показано, что комплексный стабилизатор на основе водной дисперсии ПВА может быть использован как стабилизатор глинистых грунтов.*

**Ключевые слова:** полимерно-минеральная добавка, глинистый грунт.

O.B. Kukina, A.J. Viazov, A.M. Cherepahin

### INVESTIGATION OF THE IMPACT OF POLYMER-MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CLAY PRIMES

*The paper describes the results of preliminary studies of the effect of a polymer-mineral additive on the strength of clay prime; It is shown that a complex stabilizer based on an aqueous dispersion of PVA can be used as a stabilizer for clay soils.*

**Keywords:** polymer-mineral additive, clay soil.

**Введение.** Грунт – горные породы, почвы, техногенные образования, представляющие собой многокомпонентную и многообразную геологическую систему и являющиеся объектом инженерно-хозяйственной деятельности человека.

Грунты могут служить:

- 1) материалом оснований зданий и сооружений;
- 2) средой для размещения в них сооружений;
- 3) материалом самого сооружения.

Глинистые грунты относятся к группе связных. Они являются продуктом механического распада и химического разложения горных пород. Глинистые грунты представляют собой агрегаты мельчайших глинистых частиц чешуйчатого строения (слюда, хлорит и др.) размером менее 0,005 мм и песчаных - зернистых частиц разных размеров.

Капиллярные каналы способствуют проникновению воды во все поры материала, при этом образуются тонкие водокolloидные пленки, которые в свою очередь обволакивают частицы остова грунта. Это придает глине необходимую для строительства вязкость. Но с другой стороны, наличие в порах глины капелек воды при промерзании увеличивает ее объем, что влечет за собой процесс вспучивания.

Глинистые грунты характеризуются высоким сжатием (по сравнению, например, с песчаными грунтами), хотя под воздействием нагрузок скорость осадки гораздо ниже, чем у песков. Поэтому, если основанием для здания служит глина, его осадка продолжается достаточно долго.

Влажность глины влияет на ее несущую способность. Например, несущая способность глины в пластичном и разжиженном состоянии очень низка, в то время, как сухая глина может выдерживать относительно большие нагрузки.

Существуют также и ленточные глины, то есть глины, в которых присутствуют песчаные прослойки. Несущая способность таких глин крайне низка, так как они подвержены быстрому разжижению [1].

Проблема подготовки глинистых грунтов к строительству зданий, устройства нижних и верхних слоев оснований на дорогах с интенсивным движением, где сооружаются покрытия капитального типа, устройства несущих слоев на местах с относительно малой интенсивностью движения и использовании в качестве оснований является актуальной.

В качестве добавки, улучшающей свойства глинистых грунтов, нами предлагается использовать разрабатываемый на кафедре химии ВГТУ дешевый и доступный вариант комплексного стабилизатора 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 [2, 3].

**Экспериментальная часть.** В данной работе в качестве материалов для формирования образцов использовался глинистый грунт и разрабатываемая на кафедре химии ВГТУ полимерно-минеральная добавка.

Образцы изготавливались цилиндрической формы  $3 \times 3$  см составами, представленными в таблице. Формование производилось на универсальной испытательной машине УММ-20 при нагрузке 10 МПа. Отформованные образцы выдерживались в эксикаторе при комнатной температуре в течение 28 суток.

Таблица

Характеристика систем прессованных образцов глинистого грунта

Номер серии	Массовая доля комплексного стабилизатора, %	Предел прочности при сжатии, МПа			
		1сутки	3сутки	14сутки	28сутки
1	0,00	0,85	1,12	1,36	3,57
2	0,05	1,33	1,24	1,90	2,90
3	1,00	1,33	2,50	3,50	5,62
4	2,00	1,07	1,90	2,50	3,12

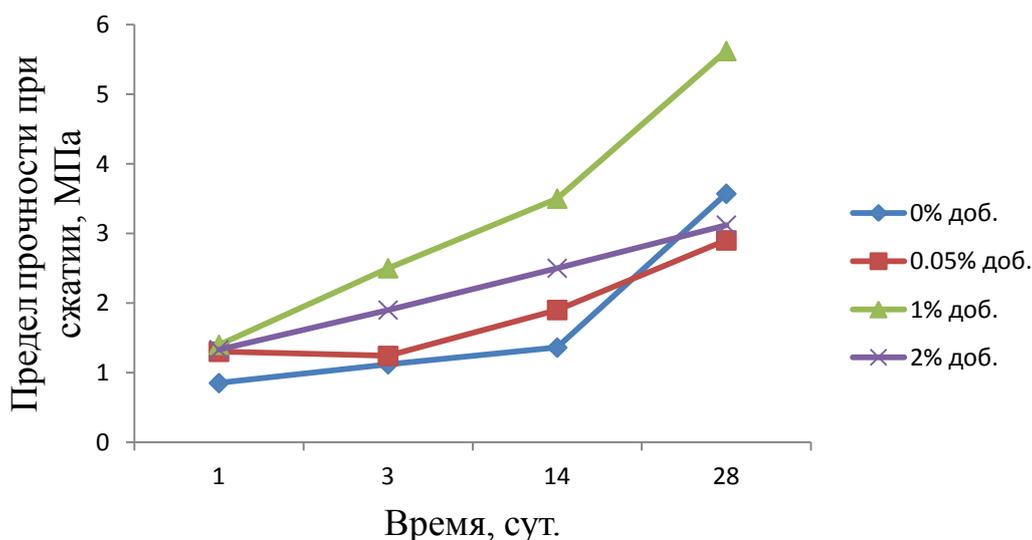


Рис. 1. Кинетика набора прочности глинистого грунта с содержанием воды 17% отформованных при нагрузке 10 МПа.

**Обсуждение результатов исследований.** Результаты кинетических исследований набора прочности прессованных образцов глинистого грунта с содержанием воды 17% отформованных при нагрузке 10 МПа показывают, что введение в воду затвердения комплексного стабилизатора на основе водной дисперсии ПВА в целом увеличивает предел прочности при сжатии прессованных образцов. При введении 0,05 % комплексного стабилизатора в глинистый грунт к 28 суткам твердения прочность падает на 18,8 %. Добавление 2 % комплексного стабилизатора понижает прочность к 28 суткам на 12,6 %. Наилучшие результаты прочности получаются с введением 1 % комплексного стабилизатора. Уже на 3-и сутки предел прочности стабилизированного глинистого грунта повышается на 44,8 % от предела прочности при сжатии прессованного нестабилизированного глинистого грунта. К 14-ым суткам предел прочности при сжатии стабилизированного глинистого грунта увеличивается на 38,9 % по сравнению с таким показателем на 14-ые сутки у нестабилизированного глинистого грунта. А к 28-ым суткам предел прочности при сжатии стабилизированного глинистого грунта достигает значения 5,62 МПа, что на 36,5 % больше, чем у затвердевших нестабилизированных прессованных образцов глинистого грунта.

Увеличение предела прочности при сжатии образцов глинистого грунта при их стабилизации полимерно-минеральной добавкой, разрабатываемой на кафедре химии ВГТУ, можно объяснить тем, что через функциональные группы добавки и минералов глины происходит образование мостиков связей, за счет которых происходит структурирование прессованного композита.

Так, например, в результате полимеризации геля кремниевой кислоты (рис. 2), через гидроксидные группы  $\text{OH}^-$  коллоидные частицы глины (рис. 3) могут образовывать новые полиструктуры комбинированного типа (рис. 4).

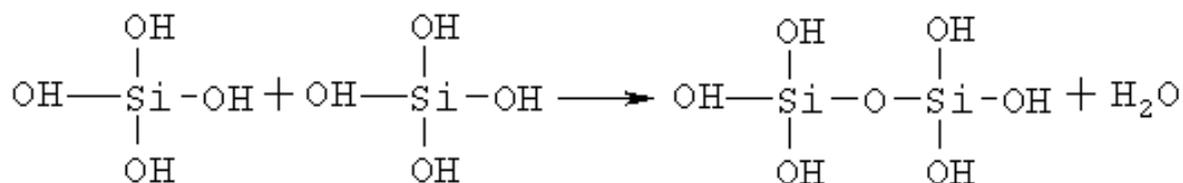


Рис. 2. Процесс полимеризации геля кремниевой кислоты

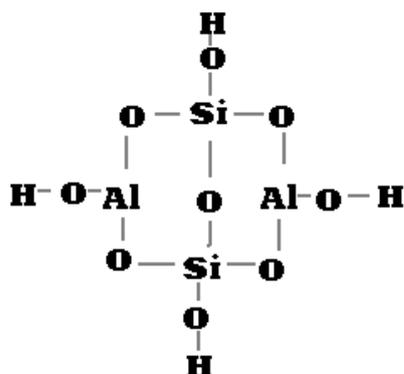


Рис. 3. Фрагмент структуры глины

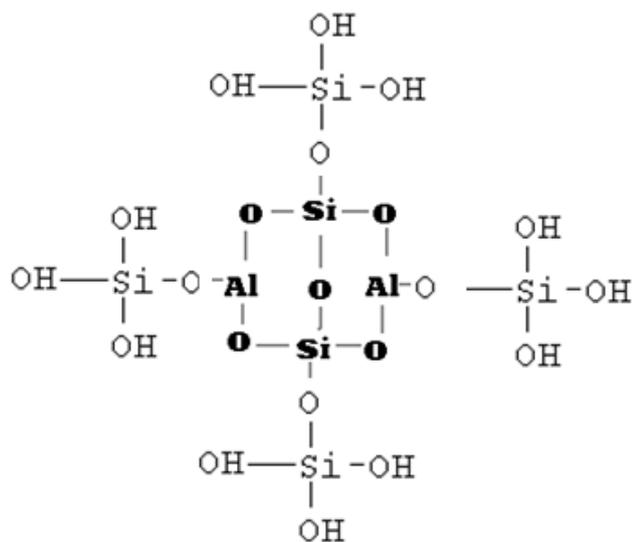


Рис. 4. Фрагмент комбинированной полиструктуры минерала глины и геля кремниевой кислоты

**Заключение.** Разрабатываемый на кафедре химии ВГТУ комплексный стабилизатор на основе ПВА может использоваться для стабилизации глинистых грунтов. При этом к 28-ым суткам предел прочности при сжатии стабилизированного глинистого грунта достигает значения 5,62 МПа, что на 36,5 % больше, чем у затвердевших нестабилизированных прессованных образцов глинистого грунта. Данный комплексный стабилизатор является дешевым средством, стоимость которого составляет 30 р/кг, что в 2 раза дешевле ПВА, в 1,5 раза дешевле жидкого стекла и в 24,4 раза дешевле стабилизатора LBS.

#### Список литературы

1. Загородных К.С., Кукина О.Б. Анализ проблемы укрепления глинистых грунтов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Студент и наука. 2016. № 9. С. 55 – 63.
2. Кукина О.Б., Глазков С.С., Загородных К.С. Синтез стабилизатора с наноразмерными частицами и влияние их на свойства цементогрунта // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 20 – 24.
3. Загородных К.С., Кукина О.Б., Глазков С.С., Черепяхин А.М. исследование возможности применения комплексной добавки к цементу при стабилизации грунтов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 1 (12). С. 20 – 24.

**Кукина Ольга Борисовна**, к.т.н., доцент кафедры химии ВГТУ. E-mail: [lgkkn@rambler.ru](mailto:lgkkn@rambler.ru). Тел. 89103452888

**Вязов Александр Юрьевич**, аспирант кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова ВГТУ. E-mail: [vjaza1992@mail.ru](mailto:vjaza1992@mail.ru)

**Черепяхин Александр Михайлович**, ведущий инженер, заместитель начальника отдела искусственных сооружений Воронежского филиала ФГБУ РОСДОРНИИ. E-mail: [russian\\_86@bk.ru](mailto:russian_86@bk.ru). Тел.: (473) 271-86-54.

УДК 666.972.16

**В.Т. Перцев, А.А. Леденев, В.Б. Ноаров, Я.З. Халилбеков**

## **СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ И МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ**

*Представлены результаты исследований влияния минеральных и химических добавок различного вида и механизма действия на свойства цементного теста и цементного камня. Определена эффективность и оптимальная дозировка минеральных и химических добавок.*

**Ключевые слова:** химические добавки для бетона, минеральные добавки для бетона, цементный камень.

**V.T. Pertsev, A.A. Ledenev, V.B. Noarov, Y.Z. Halilbekov**

## **PROPERTIES OF CEMENT SYSTEMS MODIFIED BY CHEMICAL AND MINERAL ADDITIVES**

*Results of researches of influence of mineral and chemical additives of a various kind and the action mechanism on properties of the cement dough and a cement stone are presented. Efficiency and an optimum dosage of mineral and chemical additives is defined.*

**Keywords:** chemical additives for concrete, mineral additives for concrete, a cement stone.

**Введение.** В настоящее время используется широкий ассортимент добавок, позволяющих регулировать свойства бетонных смесей и бетонов [1 – 4]. Известно, что использование комплексных органоминеральных добавок (ОМД), содержащих минеральные и химические компоненты, позволяет получать высококачественные бетоны с улучшенными свойствами. При этом важным и актуальным направлением является расширение сырьевой базы минеральных компонентов и химических добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Целью работы является исследование влияние минеральных и химических добавок различного механизма действия на свойства цементного теста и камня.

**Экспериментальная часть.** В качестве исследуемых ПАВ, применяли представители пластифицирующе-водоредуцирующих добавок по ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия». Использовались добавки фирмы ПАО «Пигмент», г. Тамбов, которая представляет торговую марку добавок в бетоны «КРАТАСОЛ». Применяли следующие виды добавок: «Кратасол ПФМ», «Кратасол р. 0», «Кратасол р. 2», «Кратасол р. 4». Данные добавки на основе полиметилена- $\beta$ -нафталинсульфонатов и их компонентов, позволяют улучшить эксплуатационные свойства бетонов и строительных растворов.

Исследуемыми минеральными компонентами являлись материалы на основе вулканогенно-осадочных горных пород: вулканический пепел (двух месторождений), вулканический туф (отходы камнедробления), вулканический туф (в кусках), молотый известняк, молотый кварцевый песок. Удельная площадь поверхности минеральных компонентов составляла 700 м<sup>2</sup>/кг. Исследования проводили на цементном тесте и камне, дозировка минеральных добавок составляла 5...15 % от массы цемента.

На первом этапе исследований были проведены испытания по определению рациональной дозировки минеральных добавок. Испытания по определению прочности цементного камня проводили на образцах размером  $2 \times 2 \times 2$  см. Результаты испытаний представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние вида и дозировки минеральных добавок на свойства цементного теста и камня (образцы  $2 \times 2 \times 2$  см)

Состав	Вид минеральной добавки	Дозировка минеральной добавки, %	Свойства цементного теста		Свойства цементного камня, 28 суток	
			В/Ц-отношение	распływ цилиндра, см	плотность, $\text{кг/м}^3$	предел прочности на сжатие, МПа
1. Контрольный	-	-	0,37	14	2098	57,7
2.	вулканический пепел № 1	5		10	2064	71,6
		10		8	2071	71,8
		15		0	2135	79,6
3.	вулканический пепел № 2	5		0	2163	65,8
		10		0	2131	67,9
		15		0	2123	90,1
4.	вулканический туф № 1 (отход камнедробления)	5		0	2092	77,2
		10		0	2172	87,6
		15		0	2104	87,9
5.	вулканический туф № 2 (в кусках)	5		0	2132	63,3
		10		0	2141	81,2
		15		0	2181	91,8
6.	молотый известняк	5		0	2040	68,3
		10		0	2177	79,0
		15		0	2187	60,3
7.	молотый песок	5		10	2112	83,0
		10		9	2173	87,6
		15		7	2134	82,9

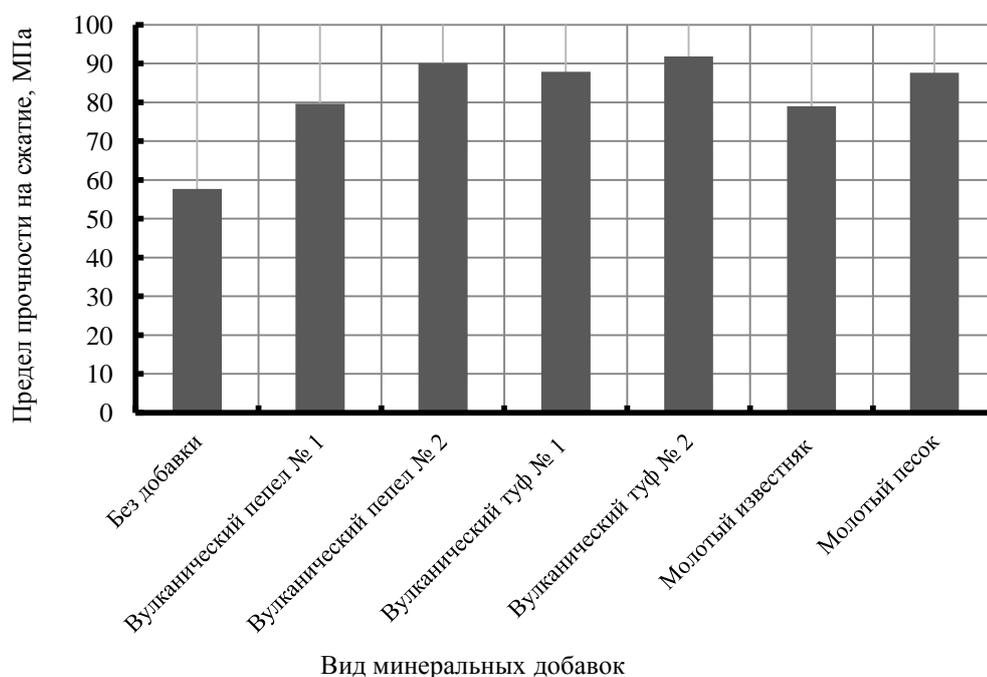


Рис. 1. Влияние вида минеральных добавок на прочность цементного камня

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие обобщения. Все испытанные минеральные добавки способствуют повышению прочностных показателей цементного камня (табл. 1, рис. 1). При их введении формируются структуры цементного камня повышенной плотности и прочности, за счет образования более плотных упаковок и химического взаимодействия с продуктами гидратации цемента. Следует отметить, что на прочностные характеристики цементного камня значительное влияние оказывает вид минеральной добавки. Частицы молотого вулканического туфа № 2 позволяют получить более высокую прочность цементного камня по сравнению с другими видами минеральных добавок. Эффективность минеральных добавок зависит от их дозировки: при использовании вулканического пепла и туфа наибольшая прочность цементного камня была достигнута при их введении в количестве 15 % от массы цемента, при использовании молотого известняка и молотого песка рациональная дозировка составила 10 % от массы цемента. Следует отметить, что при использовании минеральных добавок отмечается повышенная водопотребность цементного теста, проявляющаяся в существенном снижении расплыва цементного теста. Высокая водопотребность, по-видимому, обусловлена свойствами поверхности частиц твердой фазы минеральных добавок, шероховатостью, формой частиц.

На следующем этапе работы проведены исследования влияния химических добавок ПАВ на свойства цементного теста и камня. Испытания по определению прочности цементного камня проводили на образцах размером  $5 \times 5 \times 5$  см. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Влияние вида химических добавок на свойства цементного теста и камня  
(образцы  $5 \times 5 \times 5$  см)

Состав	Вид химической добавки (дозировка 0,8 % от массы цемента)	Свойства цементного теста			Свойства цементного камня			
		расплы в цилиндра, см	В/Ц	$\Delta V_{\text{водоредуцирующ.}}$ действие, %	14 суток		28 суток	
					плотность, $\text{кг/м}^3$	предел прочности, МПа	плотность, $\text{кг/м}^3$	предел прочности, МПа
1. Контрольный	-	14	0,37	-	2086	48,5	2100	50,1
2.	Кратасол р. 0		0,258	30,27	2179	59,2	2263	61,9
3.	Кратасол р. 2		0,255	31,08	2072	56,2	2287	60,2
4.	Кратасол р. 4		0,255	31,08	2154	65,0	2297	67,6
5.	<b>Кратасол ПФМ</b>		<b>0,253</b>	<b>31,62</b>	<b>2204</b>	<b>64,3</b>	<b>2294</b>	<b>73,9</b>

Из представленных данных (табл. 2, рис. 2) видно, что, как и ожидалось, использование всех исследуемых добавок ПАВ позволяет улучшить физико-механические характеристики цементного камня. Наибольшие значения прочности были зафиксированы при применении добавки Кратасол ПФМ: прочность цементного камня на сжатие через 28 суток твердения составила  $R_{сж} = 73,9$  МПа, что в 1,4 раза больше прочности цементного камня без добавок. Полученные результаты обеспечиваются за счет высокого водоредуцирующего действия добавки ( $\Delta V_{\text{д}} = 31,62$  %) и соответственно формирования более плотной структуры цементного камня.

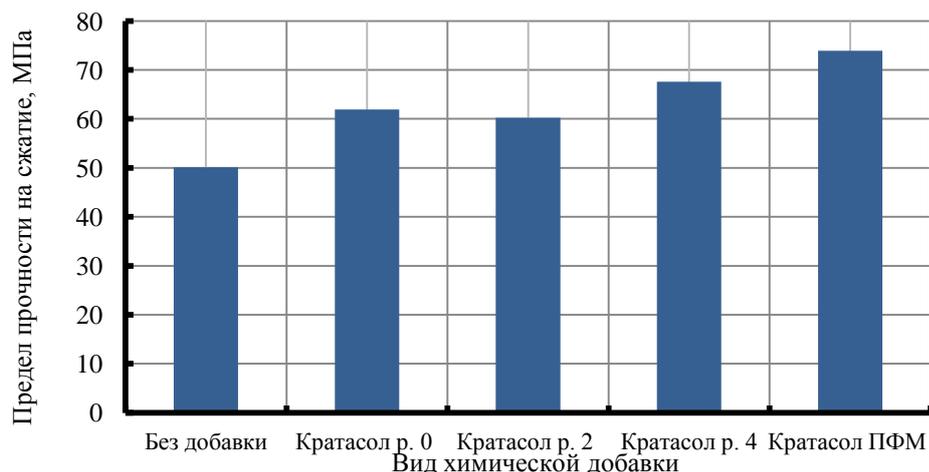


Рис. 2. Влияние вида химических добавок на прочность цементного камня

**Заключение.** Таким образом, использование исследованных минеральных химических добавок способствует улучшению физико-механических характеристик цементного камня. При их введении формируются структуры цементного камня повышенной плотности и прочности. На прочностные характеристики цементного камня оказывает влияние вид минеральной и химической добавки. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности их эффективного использования в качестве компонентов комплексных органоминеральных добавок для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов.

### Список литературы

1. Несветаев Г.В. Гиперпластификаторы «Melflux» для сухих строительных смесей и бетонов // Строительные материалы. 2010. С. 38 – 39.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны: учеб. – М.: АСВ, 2006. 368 с.
3. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние новой комплексной добавки на основные свойства цементных композиций // Строительные материалы. 2012. С. 65 – 67.
4. Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2012. 136 с.

**Перцев Виктор Тихонович** – д-р техн. наук, проф., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», тел. 8-908-141-95-55; e-mail: peres\_v@mail.ru.

**Леденев Андрей Александрович** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник Федерального государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж) Министерства обороны Российской Федерации, тел. 8-908-141-85-39, e-mail: ledenoff@mail.ru.

**Ноаров Владимир Борисович** – генеральный директор ООО «НИПТ», тел. 8-920-002-33-11, e-mail: noarov@nipt.ru.

**Халилбеков Ясин Зиятханович** – магистрант ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», тел. 8-929-009-89-64; e-mail: 111yasin@mail.ru.

УДК 691.54:666.971.16

Г.Ю. Вострикова, И.В. Останкова, А.Г. Востриков, С.С. Никулин

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОПИТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА

*В работе изучены физико-механические показатели водных растворов, которые могут быть использованы в качестве пропиточных растворов или модификаторов в древесных и цементных композициях. Растворы были приготовлены на основе вторичного сырья полиметилметакрилата (ПММА) стабилизированные различными поверхностно-активными веществами (ПАВ).*

**Ключевые слова:** физико-механические показатели, модификатор, пропиточные растворы, поливиниловый спирт (ПВС), полиметилметакрилат (ПММА), поверхностно-активные вещества (ПАВ), композиционные материалы.

G.Y. Vostrikova, I.V. Ostankova, A.G. Vostrikov, S.S. Nikulin

## STUDY OF PHYSICAL and MECHANICAL INDICATORS OF IMPREGNATION SOLUTIONS FOR CONSTRUCTION

*In the work, physical and mechanical indices of aqueous solutions that can be used as impregnating solutions or modifiers in wood and cement compositions have been studied. The solutions were prepared on the basis of secondary raw polymethylmethacrylate (PMMA) stabilized with various surfactants.*

**Keywords:** physical and mechanical properties, modifier, impregnating solutions, polyvinyl alcohol (PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), various surfactants, composite materials.

**Введение.** В настоящее время в строительстве предпочитают использовать высококачественные материалы, полученные из недорогого или вторичного сырья. Однако, на пути разработки таких материалов возникает множество проблем, которые затрудняют получение различных композиционных строительных материалов отвечающих основным требованиям качества.

Для защиты бетонных, железобетонных и каменных строительных конструкций эффективны материалы на цементной основе, позволяющие влиять на структурные дефекты изолируемой поверхности (трещины, поры и т.п.) и способные наноситься на влажную основу. В целом повышение стойкости цементных покрытий связано с увеличением трещиностойкости, паропроницаемости и водозащитных свойств, что можно обеспечить путём модифицирования цементных систем водорастворимыми полимерами (ВРП).

В ряду ВРП поливиниловый спирт (ПВС) - является одним из самых перспективных полимеров, что объясняется его доступной сырьевой базой и широкими возможностями модификации структуры и свойств. В отличие от большинства полимеров на основе виниловых мономеров, ПВС не может быть получен непосредственно из соответствующего мономера – винилового спирта (ВС). За многие десятки лет исследований накоплен достаточно большой экспериментальный материал по проблеме получения ПВС. Большинство научных работ относится только к одной разновидности процесса синтеза ПВС – каталитической переэтерификации поливинилацетата (ПВА) в среде осушенного метилового спирта - метанолизу, в присутствии катализаторов кислот и щелочей.

Характерным недостатком процесса метанолиза ПВА является резкое изменение фазового состояния системы, что приводит к образованию геля во всем объеме реактора при конверсии порядка 50%. Следствием этого нежелательного явления являются снижение скорости процесса и трудности на стадии выделения полимера [1].

Необходимо отметить, что наряду с ПВА в строительстве, сантехнике, транспорте, авиастроении и приборостроении наблюдается бурный рост потребления полиметилметакрилата (ПММА), который является синтетическим полярным термопластичным полимером, твердым, жестким и прозрачным веществом, представляет собой гранулы 3-5 мм в диаметре. ПММА экологически чистый материал, не продуцирует никаких токсических веществ и абсолютно безопасен, может быть полностью использован после его переработки [2-4]. Однако из литературных данных ПММА используют только в твердой фазе, по вопросу использования ПММА в жидкой фазе данные практически отсутствуют, поэтому такое состояние полимера вызывает большой интерес.

Из выше сказанного актуальным является перевести твердое состояние ПММА (в частности материалы на его основе, которые были уже в эксплуатации и утратили свои первоначальные свойства) в жидкое. Раствор полимера должен обладать высокой проникающей способностью, что позволило бы в дальнейшем использовать его в качестве пропиточного состава или модификатора для улучшения свойств различных строительных материалов. Например, область применения цементов с минеральными и полимерными добавками в зависимости от физико-химических свойств распространяется на строительномонтажные, ремонтно-восстановительные, отделочные и специальные работы. Это связано, как с физическим эффектом, который проявляется в том, что частицы минеральных добавок могут улучшать гранулометрический состав цемента, структуру цементного камня в растворе и бетоне, так и с реакциями активных гидравлических составляющих [5]. Поэтому наиболее важно получить водные растворы с такими физико-химическими свойствами, которые позволят получить композиционные материалы отвечающие основным требованиям качества.

**Экспериментальная часть.** На первом этапе работы была приготовлена целая серия насыщенных и ненасыщенных растворов, где в качестве растворителя выступал ацетон, а в качестве растворенного вещества использовали вторичное сырье (оргстекло) ПММА. Для дальнейшей работы были выбраны системы, в которых массовая доля полимера составляла от 2,5 до 4,0 %. Приготовленные растворы полимера интенсивно смешивали с различными водными растворами ПАВ (добавку ПАВ рассчитывали - 6% на массу полимера). Затем после отгонки ацетона были получены водные эмульсии полимера. В них были определены некоторые физико-химические характеристики (водородный показатель, поверхностное натяжение, вязкость), которые позволили выбрать растворы для дальнейшего исследования (табл.1). За образцы с наилучшими показателями выступили водные эмульсии ПММА с массовой долей 4 % стабилизированные различными анионными ПАВ.

Таблица 1

Физико-химические характеристики водных растворов на основе ПММА стабилизированных различными анионными ПАВ

Анионные ПАВ	Водородный показатель	Поверхностное натяжение (н/м)	Вязкость (мПа·с)
Сульфанол натрия	5,92	46,73	1,0623
Калия лаурат	7,93	55,64	0,9782

Для подтверждения, что полученные растворы является низкомолекулярными и могут быть в дальнейшем использованы в качестве модификаторов в различных цементных композициях или в качестве пропитки различного рода древесноволокнистых плит, был проведен дополнительный анализ исследуемых водорастворимых полимеров на определение размера частиц. На спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex, который

предназначен для измерения размеров наночастиц, коэффициентов диффузии и молекулярного веса полимеров, был получен ряд результатов по размеру частиц дисперсной фазы различных веществ. К исследованию были представлены следующие образцы: эталонный образец ПВС и два исследуемых модификатора, стабилизированные разными анионными ПАВ. Сравнительную характеристику по размерам частиц дисперсной фазы проводили по полученным результатам, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика водных растворов полимеров по размеру частиц дисперсной фазы

Растворы полимеров	Пик	Область	Значение
ПВС (промышленный)	1	0,099	47,18
	2	<b>0,648</b>	<b>355,4</b>
	3	0,229	5894
ПММА стабилизированного сульфано́лом натрия	1	<b>0,925</b>	<b>158.5</b>
	2	0,075	2.8e+4
ПММА стабилизированного лауратом калия	1	<b>0,903</b>	<b>151.5</b>
	2	0,097	2580.

Из представленных данных видно, что средний радиус наночастиц модификатора полученного на основе ПММА стабилизированного сульфано́лом натрия составляет 158,5 нм, на основе ПММА стабилизированного лауратом калия 151,5 нм, а средний радиус наночастиц промышленного ПВС – 355,4 нм. Такие результаты позволяют судить о том, что размеры частиц дисперсной фазы исследуемых образцов и промышленного ПВС находятся в одном порядке, а следовательно можно говорить, что на основе ПММА получены низкомолекулярные коллоидные растворы.

Водный раствор ПММА стабилизированный сульфано́лом натрия был дополнительно исследован на гранулометрическом лазерном анализаторе FRITSCН дополнительно снабженным программой на определение формы частиц. Лазерный анализатор в настоящий момент может быть единственным в мире прибором, при помощи которого распределение частиц по размерам и их форма анализируются в ходе одного измерения. Преимущества нижний предел измерений 0,01 мкм; продолжительность измерения < 2 мин.; полностью автоматизированная смена модулей диспергирования; простое управление. Конструктивные особенности измерения в жидкой и сухой средах в одном приборе. Результаты представлены на рисунке.

Судя по всем показателям встроенной программы и рисунку видно, что частицы растворенного полимера в виде сферы. Такие данные позволяют предположить, что контакт на границе раздела двух различных поверхностей в присутствии водного раствора ПММА должен быть усиленным, что возможно увеличит прочностные показатели различных материалов на его основе.

Вторым этапом данной работы являлось получение цементных композиций на основе модификатора (водного раствора ПММА стабилизированного сульфано́лом натрия). Из литературных данных известно, что цементные растворы в ряде случаев готовятся по стандартной методике, которая представлена в ГОСТе 31108-2003. Опираясь на ГОСТ, были приготовлены модифицированные цементные композиции. Модификатор вводили по отношению к цементу в массовых частях как 1:0,25. Готовый раствор формовали в специальных строительных формах, по 2 образца, размером 2х2 см<sup>2</sup>. Время выдержки было выбрано 7 суток. Определение предела прочности при сжатии цементных композиций

проводили в центре коллективного пользования ВГТУ в лаборатории строительных материалов и технологий. Использовали универсальную напольную электромеханическую испытательную систему Инстрон модель 5982, 100 кН, которая снабжена специальной программой автоматической выдачей кривых зависимости предела прочности напряжения при сжатии от деформации при сжатии. Полученные результаты представлены в табл. 3

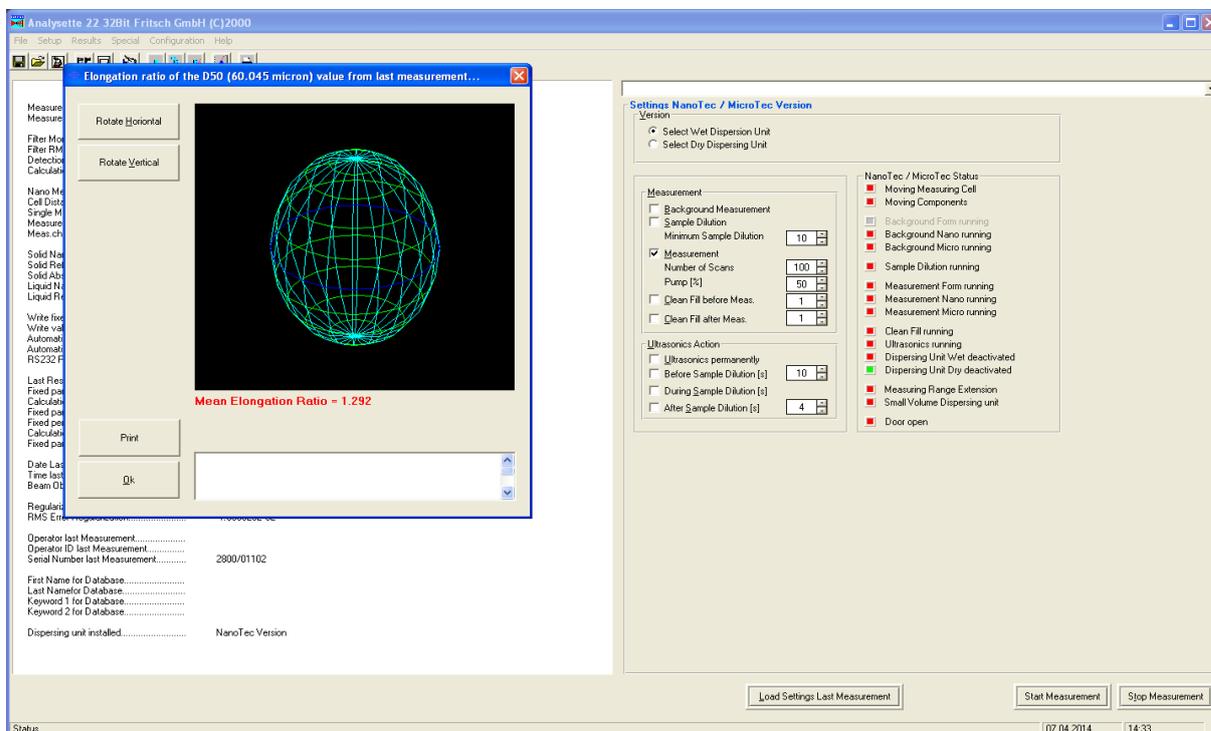


Рисунок. Форма частиц растворенного полимера ПММА стабилизированного анионным ПАВ

Таблица 3

Зависимость напряжения при сжатии от деформации при сжатии водного раствора ПММА стабилизированного анионным ПАВ

Образцы	Напряжения при сжатии МПа	Деформации при сжатии, %
Холостая проба	1,4	3,6
В присутствии модификатора	3,8	1,2

Полученные результаты указывают на то, что модифицированные цементные композиции низкомолекулярной водной эмульсией ПММА оказались прочнее при сжатии приблизительно в 2,5 раза по отношению к цементному раствору, приготовленного по технологии без введения модификаторов (холостой пробы). На основании полученных данных эксперимент принимает широкие масштабы и с каждым этапом требует новых исследований и дополнительных разъяснений.

**Выводы.** В ходе исследований были получены водные растворы на основе ПММА стабилизированные различными анионными ПАВ. Проведена идентификация полученных растворов с эталонным образцом низкомолекулярным поливиниловым спиртом. Обнаружено, что в модифицированных цементных композициях увеличиваются прочность при сжатии 2,5 раза, что позволяет судить о том, что данный модификатор может быть использован в строительстве.

## Список литературы

1. Бойко В.В. Синтез поливинилового спирта в водно-спиртовых средах: Дис. канд. хим. наук: 02.00.06: Москва, 2004 112 с. РГБ ОД, 61:04-2/321
2. 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.
3. Вавренюк С.В. Отделочные композиции на основе местного сырья и отходов./ Развитие технологии и повышение качества строительных материалов. Сб. трудов всесоюз. научн.-техн. конф. Киев, 1988, с. 15-17.
4. Рабинович Ф.Н., Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции [Текст] . - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: АСВ, 2004. - 559 с.
5. Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренков А.И., Востриков А.Г., Филимонова О.Н. Защитная обработка древесины нефтеполимерной смолой модифицированной вторичным полиметилметакрилатом. / Наука и образование в XXI веке. Сбор. научных трудов по материалам. Международной научн.-практ. конф. Тамбов, 2013, с. 97-98

---

**Вострикова Галина Юрьевна** - канд. хим. наук, доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: [vost76-08@live.ru](mailto:vost76-08@live.ru), тел.: 8 (473) 2-71-76-17.

**Востриков Александр Геннадьевич** – студент 541 группы ДТИ Воронежского государственного технического университета. E-mail: [vost95@mail.ru](mailto:vost95@mail.ru), тел.: 8 (951) 863-22-64.

**Останкова Ирина Валерьевна** – ассистент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Воронежского государственного университета. E-mail: [deanery@chem.vsu.ru](mailto:deanery@chem.vsu.ru) тел.: 8 (473) 220-87-97

**Никулин Сергей Саввович** - д-р. техн. наук, профессор кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений Воронежского государственного университета инженерных технологий. E-mail: [Nikulin\\_sergey48@mail.ru](mailto:Nikulin_sergey48@mail.ru), тел.: 8(473) 249-60-24.

УДК 539.2:548.52

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

## ОСОБЕННОСТИ РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСКИРУЮЩЕЙ МАТРИЦЫ ИЗ НАНОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

*Показано, что нанесенные на поверхность титановой подложки электрохимическим методом никель и серебро формируют каталитически активные участки для последующего роста нитевидных кристаллов (ННК) твердого раствора  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  по схеме пар - жидкая капля - кристалл. Установлено, заметное влияние металлов-катализаторов - никеля и серебра на характер роста ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в порах диоксида титана, полученных, анодным окислением титана в этиленгликолевом электролите.*

**Ключевые слова:** никель, серебро, катализатор, нитевидные нанокристаллы, анодирование, нанопористый диоксид титана, электролит, рост кристаллов.

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

## PECULIARITIES OF THE GROWTH OF NITVIDE CRYSTALS OF SOLID MIXTURE $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ USING A MASKING MATRIX FROM NANOPOROUS TITANIUM DIOXIDE.

*It is shown that nickel and silver deposited on the surface of the titanium substrate by electrochemical method form catalytically active sites for the subsequent growth of whiskers (NNCs) of the solid solution  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  in the steam-liquid drop-crystal scheme. It has been established that the catalytic metals, nickel and silver, have a noticeable effect on the growth pattern of NNCs  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  in the pores of titanium dioxide obtained by anodic oxidation of titanium in ethylene glycol electrolyte.*

**Keywords:** nickel, silver, catalyst, filamentary nanocrystals, anodizing, nanoporous titanium dioxide, electrolyte, crystal growth.

**Введение** Известно, что нитевидные нанокристаллы (ННК) кремния и других полупроводниковых материалов, получаемые эпитаксиальным синтезом по схеме пар - капельная жидкость - кристалл (ПЖК), обладают специфическими физическими свойствами и могут найти применение в качестве материалов для создания электронных приборов нового поколения, а также для получения необходимой текстуры на поверхности полупроводников [1].

Выращивание нитевидных кристаллов кремния чаще всего осуществляют на подложках из монокристаллического кремния электронной чистоты в виде полированных пластин с кристаллографической ориентацией {111}. В качестве катализаторов процесса ПЖК роста НК используют различные металлы, например Zn, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd и др. [2, 3]. Основными требованиями, предъявляемыми к металлам-катализаторам, являются устойчивость их к окислению, неспособность образовывать силициды и соединения с компонентами газовой среды, в которой проводится синтез ННК.

Ранее проведенными исследованиями было установлено [4], что наиболее стабильный, одномерный ориентированный рост кристаллов на кремниевой подложке обеспечивают жидкие частицы расплавов никеля и серебра. В присутствии этих металлов образующиеся кристаллы ориентированы вертикально к подложке, имеют цилиндрическую форму, постоянное по длине поперечное сечение, совершенную кристаллическую структуру [5,6].

Изучение кинетики процесса ПЖК позволило установить, что из металлов Ni и Ag и наибольшая скорость (V) осевого роста НК кремния достигается в присутствии Ag – катализатора ( $V = 1,5 \cdot 10^{-4}$  см/с), а наименьшая – с участием Ni ( $V = 0,23 \cdot 10^{-4}$  см/с). Эти данные согласуются с растворимостью кремния в изучаемых металлах: отношение кремния к серебру в расплаве составляет (атомн.) 0,57 а к никелю – 1,94 [7]. Из этих данных следует, что при переходе от системы Si – Ag к системе Si – Ni равновесная растворимость кремния в металле-катализаторе возрастает, одновременно уменьшается пересыщение в каплях расплава, вследствие этого скорость роста НК кремния снижается.

Из анализа литературных данных можно заключить, что продолжают поиски эффективных катализаторов процесса роста ННК, поскольку не установлены рекомендации по их применению. Следует отметить, что представляет интерес применить процесс синтеза ННК кремния и на других подложках, например на титане.

Последние годы проводятся интенсивные исследования по анодированию титана в режимах, позволяющих создавать высокоупорядоченную структуру в виде нанотрубок TiO<sub>2</sub>, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. Достоинством таких структур является открытая пористость и достаточно плотное распределение пор по размерам. Пленки пористого оксида титана используют, например, в качестве газоселективных мембран и носителей для катализаторов. Возможно и другое применение нанотрубок TiO<sub>2</sub> - использование в качестве подложки для выращивания НК кремния с регулярной структурой и наноразмеров.

Цель работы – изучить возможность выращивания НК кремния и германия на подложках из титана и диоксида титана при участии каталитических частиц никеля и серебра.

**Методика эксперимента.** Выращивание ННК кремния и германия проводили по методике [8] из газовой фазы в хлоридно-водородной проточной системе с горизонтальным расположением кварцевого реактора. Парогазовая смесь состояла из хлоридов кремния SiCl<sub>4</sub> и германия GeCl<sub>4</sub> с концентрацией от 0,005 до 0,01 моль/л. Процесс проводили в водороде при T = 1273-1420 K в течение 15 мин. В качестве подложки использовали титановую фольгу толщиной 100 мкм. В качестве металлов-катализаторов использовали мелкодисперсные частицы никеля, серебра и палладия, которые наносили на поверхность титана электрохимическим методом [9].

Предварительно образцы из титана (2x1 см<sup>2</sup>) механически полировали до зеркального блеска, обезжиривали, а затем на их поверхность осаждали Ni и Ag и при комнатной температуре из электролитов, состав которых и режим электролиза указаны в таблице.

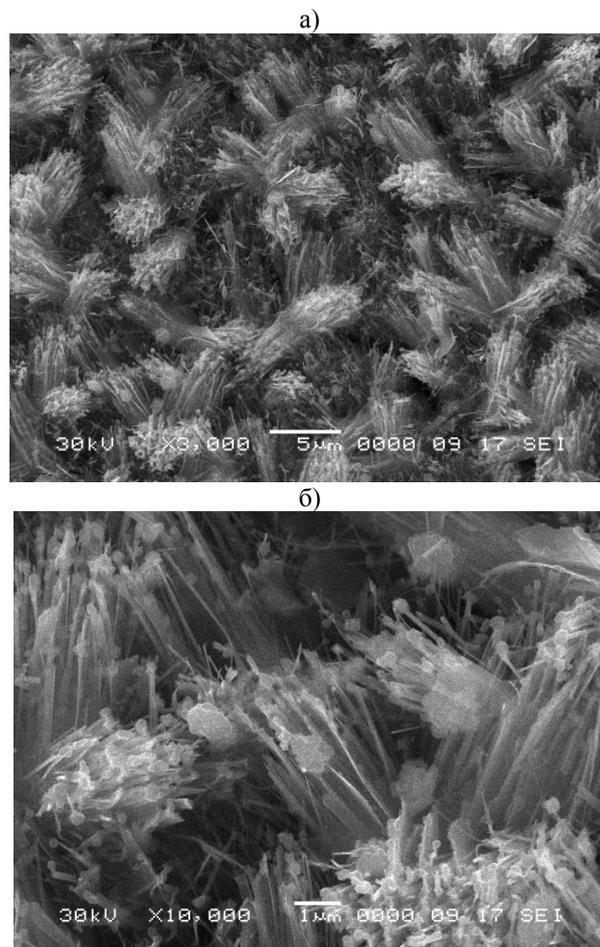
Исследование структуры ННК Si и Ge и элементный состав проводили на растровом электронном микроскопе GEO GSM-6380.

Таблица

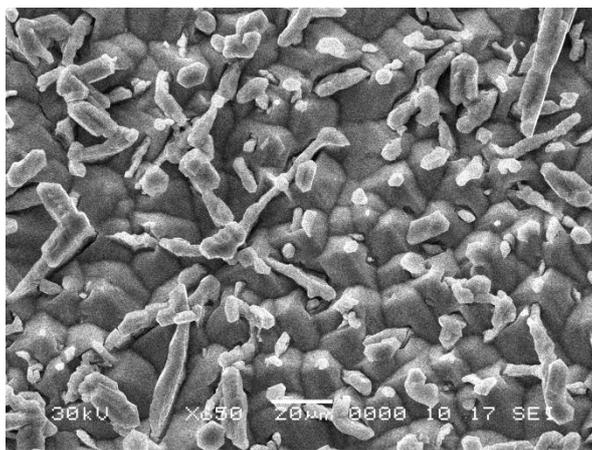
Составы электролитов и режимы электроосаждения металлов-катализаторов на титан

Номер электролита	Гальванопокрытие	Компоненты электролита	Состав, г/л	Режим электролиза	
				Катодная плотность тока ( $i_k$ ), А/дм <sup>2</sup>	Время электролиза ( $\tau_{эл}$ ), сек.
1	Никелевое	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	40	4	10
		NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	10	4	20
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20	4	30
2	Серебряное	AgNO <sub>3</sub>	20	0,15	5
		K <sub>3</sub> Fe (CN) <sub>6</sub>	50	0,15	10
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20		

**Результаты и их обсуждение.** НК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , выращенные на поверхности титана, представлены на рисунках 1-6. Видно, что на поверхности титана с никелевым гальванопокрытием, осажденного из электролита 1 при продолжительности электролиза  $\tau_{\text{эл}}=10$  сек., в условиях роста НК образуются хаотически расположенные пучки кристаллов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  различной пространственной ориентации (рис.1а), каждый из которых представляет собой совокупность отдельных нитей или проволок наноразмеров (100-150 нм). Более отчетливо они видны при большем увеличении ( $\times 10000$ ) (рис.1б). На вершине большинства нанопроволок имеется утолщение (“шапочка”), что, очевидно, обусловлено наличием капли катализатора, покрытой осадком из газовой фазы. Поскольку время осаждения гальванического никеля составляло всего 10 секунд, поэтому на поверхности титана формировалось не сплошное Ni- покрытие, а островки пленки на отдельных локальных участках Ni подложки. При увеличении продолжительности электролиза  $\tau_{\text{эл}}$  до 20 сек. на поверхности титана образуется сплошное никелевое гальванопокрытие и характер роста НК изменяется. Число активных центров катализа уменьшается, одновременно происходит увеличение размеров каталитических частиц Ni, что приводит к образованию кристаллов октаэдрической формы в виде остроконечных холмиков в форме четырехгранных пирамид, в вершинах которых расположены капли катализатора, а длина сторон основания составляет примерно 10-20 мкм (рис. 2). Октаэдрическая форма кристаллов соответствует ориентации  $\{111\}$  Si и Ge. В ряде случаев пирамиды не образуются, а формируются выступы удлиненной балочной формы.

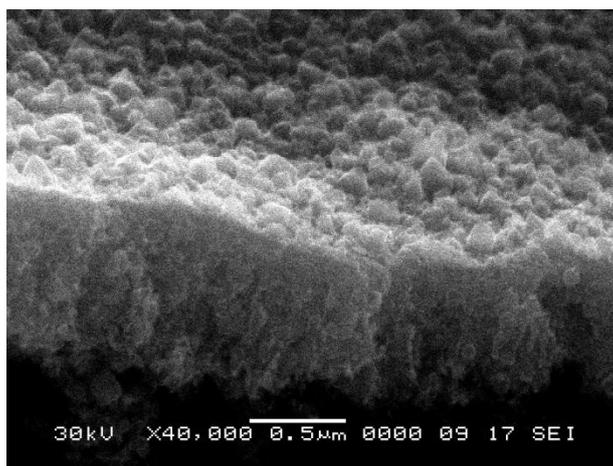


**Рис. 1.** РЭМ – изображение нитевидных кристаллов кремния и германия, выращенных на подложке из титана с покрытием из гальванического никеля. Режим электролиза:  $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$ , продолжительность никелирования  $\tau_{\text{эл}} = 10$  сек.



**Рис. 2.** РЭМ – изображение ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , выращенных на подложке титана с покрытием из гальванического никеля. Режим электролиза:  $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$  продолжительность никелирования  $\tau_{\text{эл.}} = 20 \text{ сек.}$

При нанесении на поверхность титана серебряного гальванопокрытия (электролит 2,  $i_k = 0,15 \text{ A/дм}^2$ ,  $\tau_{\text{эл.}} = 5 \text{ сек.}$ ) и последующего осаждения Si и Ge в газофазовом эпитаксиальном процессе, существенно изменяется характер образующегося осадка. (Рис. 3). На активных участках гальванического серебряного покрытия видно образование сплошного аморфно-кристаллического слоя  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в виде пленки, в состав которой входит 20,09% кремния и 5,4 % германия, что следует из полученных спектров (Рис. 4) и элементного анализа.



**Рис. 3.** РЭМ – изображение осажденного слоя  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  на подложке титана с покрытием гальванического серебра. Режим электролиза:  $i_k = 0,15 \text{ A/дм}^2$ , продолжительность серебрения  $\tau_{\text{эл.}} = 5 \text{ сек.}$

Из полученных данных можно заключить, что на титановой подложке с осажденными на поверхности гальванических никелевых и серебряных покрытий, выбранных в качестве металлов-катализаторов, можно выращивать ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . При этом характер роста ННК заметно зависит от природы исследуемых металлов.

В дальнейшем ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  выращивались в нанопорах диоксида титана (рис. 5) при  $i_a = 10 \text{ мА/см}^2$  и  $\tau_{\text{эл.}} = 45 \text{ мин.}$  в электролите состава: электролите состава: 1%  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 %  $\text{H}_2\text{O}$  и растворитель – этиленгликоль.

Для выращивания ННК в нанопорах диоксида титана в качестве катализатора использовали никель. Для нанесения Ni в поры  $\text{TiO}_2$  исследуемые образцы после анодирования погружали в 0,1М раствор нитрата никеля и проводили насыщение нанопор в ультразвуковом режиме ( $U = 60 \text{ В}$ ,  $\tau = 100 \text{ с}$ ) с последующей отмывкой в дистиллированной воде и сушкой.

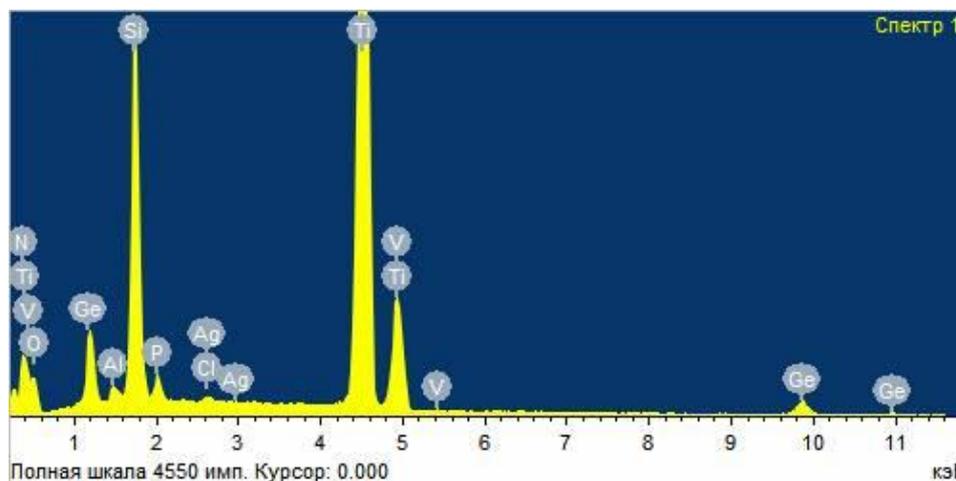


Рис. 4. Рентгеновский спектр слоя осадка  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , полученного на титане с осажденным на его поверхность гальванического серебра

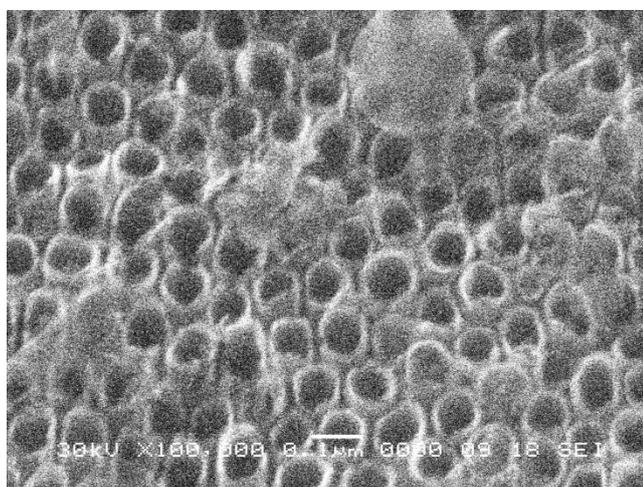


Рис. 5. РЭМ – изображение поверхности оксида титана, полученного из электролита состава: 1%  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2%  $\text{H}_2\text{O}$  и остальное – этиленгликоль. Режим электролиза:  $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{эл}} = 45 \text{ мин}$ .

Выращивание ННК осуществляли по вышеуказанной методике. Следует отметить, что процессу выращивания ННК при достаточно высокой температуре предшествует реакция разложения  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  с образованием оксида никеля и чистого никеля. Таким образом, в порах  $\text{TiO}_2$  формируются каталитически активные для последующего роста ННК частицы двухвалентного металла.

На рис. 6 показано, что рост ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в нанопорах  $\text{TiO}_2$  приобретает более упорядоченную структуру в сравнении с ростом ННК на не анодированной поверхности титана (рис.1). На основании полученных экспериментальных результатов можно сказать, что рост ННК на анодированном титане происходит в нанопорах диоксида титана, т.е. “наследует” структуру подложки.

Таким образом, в качестве матрицы для выращивания упорядоченных систем ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , очевидно, можно использовать анодированный титан, диоксид которого имеет упорядоченную нанопористую поверхностную структуру, что может найти применение в технологиях управляемого выращивания ННК как перспективных материалов для реализации электронных схем нового поколения.

Заметно отличается рост ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , если в качестве катализатора использовано серебро (рис. 7). При малом времени анодирования (5 мин.) происходит начальный рост ННК, имеющих неупорядоченную структуру. С увеличением  $\tau$ , до 10 мин. вырастают ННК с относительно регулярной структурой (рис.7 а), очевидно, наследующей структуру анодных

нанотрубок диоксида титана. При  $\tau_{\text{эл.}} = 15$  мин. на вершинах НК формируются “шапочки”, которые плотно прилегают друг к другу, имеют примерно одинаковые размеры (рис.7 б).

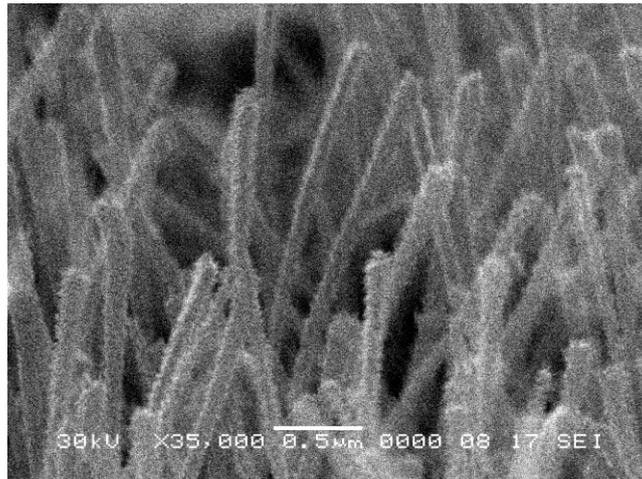
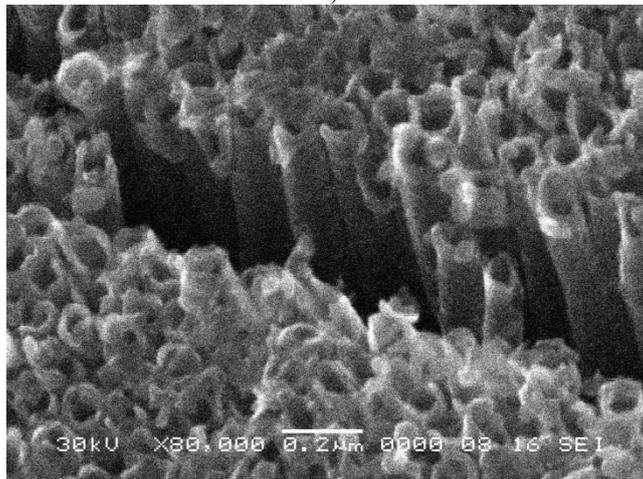


Рис. 6. РЭМ – микрофотографии роста ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в нанопорах  $\text{TiO}_2$  с участием частиц никеля. Режим анодирования:  $i_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{эл.}} = 5$  мин

а)



б)

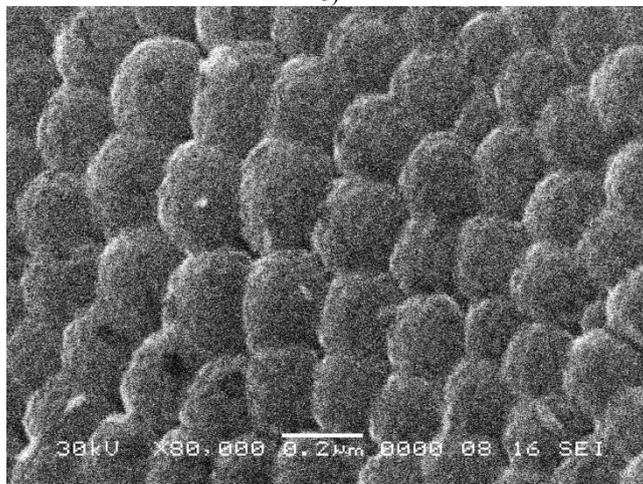


Рис. 7. РЭМ – микрофотографии роста ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в нанопорах  $\text{TiO}_2$  с участием частиц серебра. Режим анодирования:  $i_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{эл.}} = 10$  мин (а) и 15 мин (б)

**Заклучение.** На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Показана принципиальная возможность выращивания упорядоченных систем ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  с использованием маскирующей матрицы из нанопористого диоксида титана и частиц Ni в качестве катализатора процесса роста.

2) На характер роста ННК  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  на титановой подложке существенное влияние оказывает природа металла-катализатора.

#### Список литературы

1. Гиваргизов Е.Н. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара – М.: Наука, 1977. 304 с.

2. Thelander C. et al. Nanowire-based one-dimensional electronics // *Materials today*, 2006. V.9. N.10. P. 28-35.

3. Nebol'sin V.A., Dunaev A.I., Tatarenkov A.F., Shmakova S.S. Scenarios of stable VapourLiquid DropletSolid Nanowire Growth // *J. Cryst. Growth*, 2016. N.450. PP. 207-214.

4. Schwarz K.V. Tersoff J. From droplets to Nanowires: Dinamics of Vapor-Liquid-solid Growth // *Phus. Rev. Lett.*, 2009. N.102. P. 206101.

5. Небольсин В.А., Иевлева Е.В., Шмакова С.С., Горшунова В.П. О взаимосвязи электронного строения и каталитических свойств металлов - катализаторов роста нитевидных кристаллов кремния // *Неорган. матер.*, 2011. Т.47. №12. С.1-6.

6. Небольсин В.А., Долгачев А.А., Дунаев А.И., Завалишин М.А. Об общих закономерностях роста микро- и наноразмерных нитевидных кристаллов кремния // *Известия РАН. Сер. физич.*, 2008. Т.72. № 9. С. 1285-1288.

7. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Механизм квазиодномерного роста нитевидных кристаллов Si и GaP из газовой фазы // *Неорган. матер.*, 2008. Т.44. № 10. С. 1159-1167.

8. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства применения // *ФТП*. 2009. Т.43 Вып. 12. С.1585-1628.

9. Nebol'sin, V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. Variation in silicon whisker radius during unsteady-state growth. *Inorganic Materials*, 1998. V.34. N.2. P. 87-89.

---

**Небольсин Валерий Александрович** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского государственного технического университета. [vcmsao13@mail.ru](mailto:vcmsao13@mail.ru), 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.

## МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ УДК 331.45: 574

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

### РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПЫЛИ В РЕШЕНИЯХ ЗАДАЧИ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

*Представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа выделяемых в производственной зоне асфальтобетонных заводов пыли и минерального порошка. Метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа использован для измерения весовой концентрации химических элементов в микрообъемах твердых неорганических материалов и образцов асфальтобетона и необходим для решения задачи безопасности труда.*

**Ключевые слова:** асфальтобетонные заводы, рентгеноспектральный микроанализ, пыль, безопасность труда.

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

### X-RAY DIFFRACTION MICROANALYSIS OF DUST FOR THE SOLUTION OF THE PROBLEM OF LABOR SAFETY IN ASPHALT-CONCRETE PLANTS

*The results of X-ray spectral microanalysis of dust and mineral powder released in the production area of asphalt concrete plants are presented. The method of electron-probe x-ray spectral microanalysis is used to measure the weight concentration of chemical elements in micro volumes of solid inorganic materials and asphalt concrete samples and is necessary for solving the problem of labor safety.*

**Keywords:** asphalt-concrete plants, X-ray microanalysis, dust, labor safety.

Рентгеноспектральный микроанализ был проведен с целями визуализации уловленной пыли на асфальтобетонных заводах (АБЗ) и для определения ее химического состава. Задачу обеспечения требуемого уровня безопасности труда [1, 2, 3, 4, 5, 6] на опасных и вредных производствах, сопровождаемых интенсивным выделением пылей, необходимо будет рассматривать с учетом полученных результатов рентгеноспектрального микроанализа.

Для решения поставленной задачи в качестве средства измерений использовался сканирующий электронный микроскоп с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа и кристаллдифракционным спектрометрами.

Метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа основан на регистрации и изменении рентгеновского излучения, испускаемого поверхностью образца под действием облучения пучком электронов с энергией 10-40 кэВ. Настоящая методика предназначена для измерения весовой концентрации химических элементов в микрообъемах твердых неорганических материалов (пыли АБЗ) и образцов асфальтобетона [7]. Результаты рентгеноспектрального микроанализа пыли и минерального порошка представлены в табл. 1.

Анализ данных показывает наличие в пыли значительного количества Si (36,00-36,36%), а в минеральном порошке Ca (40,28-41,28%). В пыли так же присутствует значительное количество металлов Al (10,25 – 11,25%), K (4,00 – 4,14%), Fe (3,80 – 4,00%) в отличии от минерального порошка, где содержание металлов незначительно (0 – 0,90%). Все химические элементы связаны кислородом: кислородная матрица пыли составляет 35,00 – 37,02%, минерального порошка 53,00 – 55,16%.

На рис. 1 представлена фотография утилизованной пыли смесителя, подтверждающая наличие значительного количества пыли менее 50мкм.

Результаты химического анализа пыли.

Составные компоненты	Взвешенные вещества	
	Пыль, %	Минер. порошок, %
Na	1,4-1,6	0
Mg	3,5-4,5	0,7-0,9
Al	10,25-11,25	0,7-0,76
Si	36,0-36,36	2,4-2,52
S	0,24-0,32	0,12-0,14
K	4,0-4,14	0,25-0,35
Ca	2,2-2,38	40,28-41,28
Ti	0,84-0,82	0,7-0,86
Mn	0,22-0,26	0,14-0,18
Fe	3,8-4,0	0,-0,58
Кислородная матрица	35-37,02	53-55,16
Итого:	100%	100%

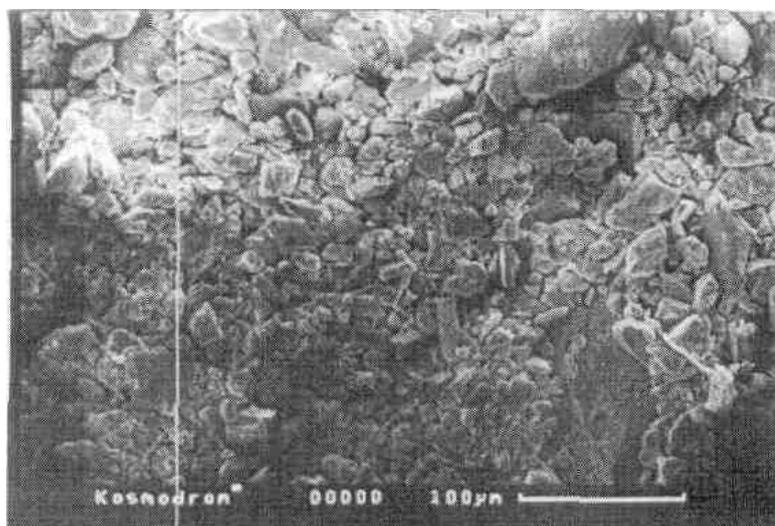


Рис. 1. Утилизованная пыль из ПУ смесителя

На рис. 2 представлена фотография показывающая что фракции минерального порошка несколько меньше по размеру, чем уловленная пыль.

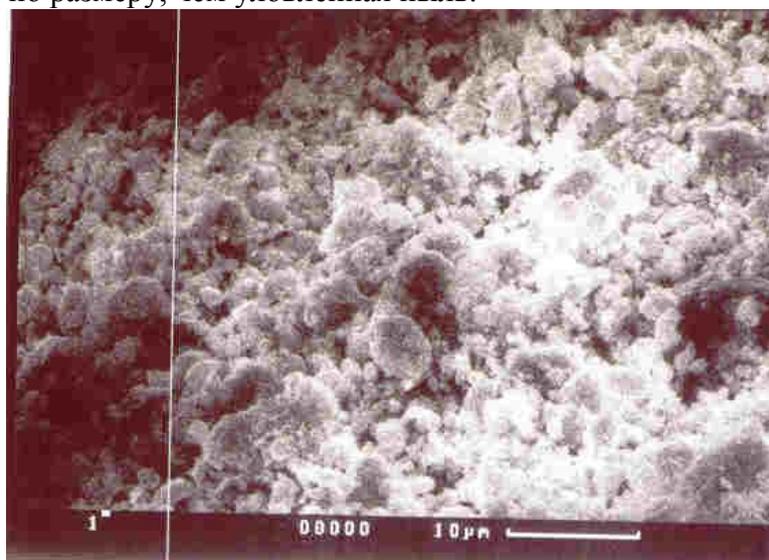


Рис. 2. Минеральный порошок

Полученные при исследовании гравия, Краснодарского карьера результаты сведены в таблицу 3. На рис. 3 представлена фотография гравия.

Таблица 3

Результаты химического анализа гравия

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$
%	%	%	%	%	%	%
41,78-	43,09-	0,61-	1,83-	0,16-	0,28-	3,4-
39,53	52,01	0,73	2,28	0,52	0,45	11,57

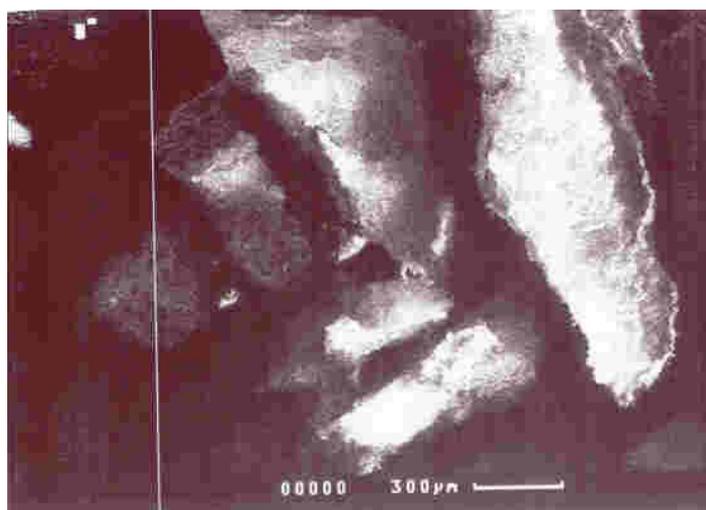


Рис. 3. Гравий краснодарский

Аналогичные исследования были проведены по щебню гранитному (Павловский ГОК Воронежской области) (рис. 4) и песку (рис. 5).

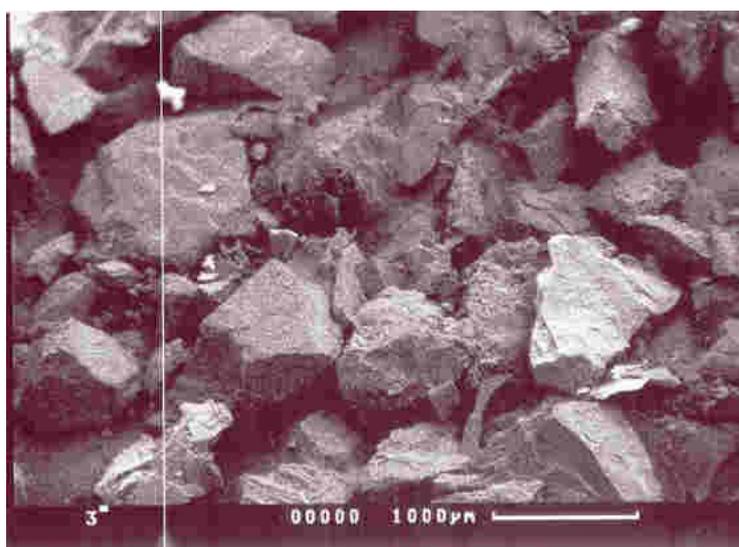


Рис. 4. Щебень гранитный

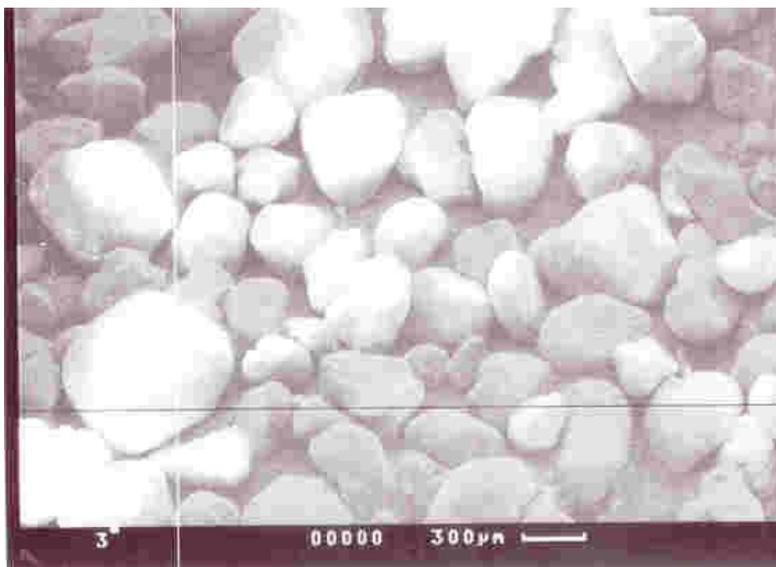


Рис. 5. Песок

Все вышеуказанные компоненты использовались в образцах асфальтобетона на основе утилизованной пыли и с использованием минерального порошка.

Практика эксплуатации АБЗ в России часто предполагает возврат уловленной в технологический процесс в качестве заменителя минерального порошка (частично или полностью). В связи с этим утилизация пыли АБЗ проблема экологически и экономически очевидная, существенно влияющая на уровень безопасности труда [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Авторы работ [14, 15, 16] рассматривали теоретические основы проектирования и конструкции жидкостных пылеулавливающих устройств, применимые к рассматриваемой в рамках данной работы задаче.

В табл. 4 представлены основные показатели плотной мелкозернистой смеси марки 1 типа А для устройства верхнего слоя покрытия (4 дорожно-климатическая зона) магистраль «Дон» (591-595 км, техническая категория – 1 – б).

Таблица 4

Основные показатели плотной мелкозернистой смеси

Наименование показателей	ГОСТ 9128-97	Фактические показатели
Плотность, г/см <sup>3</sup>		2,39
Пористость минеральной части % по объёму не более	19,0	14,61
Остаточная плотность % по объёму	2,5-5,0	3,24
Водонасыщение % по объёму не более	2-5	2,14
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре		
20 С не менее	2,5	3,08
50 С не менее	1,1	1,48
0 С не менее	13	5,94
Коэффициент водостойкости не менее	0,85	0,95
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении не менее	0,75	0,87
Сцепление битума с минеральной частью асфальтобетонной смеси		Выдерживает

В колонке фактических показателей представлены данные, полученные по образцам на основе утилизированной пыли. Исследование образцов из утилизированной пыли подтверждает возможность использования ее вместо минерального порошка в чем убеждают данные стандартных испытаний. По плотности, пористости, остаточной пористости, водонасыщению, пределу прочности и сцеплению фактические показатели смеси соответствуют ГОСТ-9128-97. Однако, требуются дополнительные исследования с целью оценки прочности образцов при отрицательных температурах (менее 0<sup>0</sup>С).

### Список литературы

1. Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин М.В. Защита атмосферного воздуха с целью обеспечения безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 66-75.
2. Сазонова С.А., Манохин М.В., Манохин В.Я. Расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на промышленной площадке и выбор эффективных мер по обеспечению безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 51-54.
3. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А. Защита атмосферы от выбросов и оценка условий труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 42-45.
4. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Особенности обеспечения безопасности труда и охрана окружающей среды на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 49-52.
5. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Разработка конструктивных решений по охране труда обеспечивающих обеспыливание выбросов на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 60-65.
6. Манохин, М.В. Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин В.Я. Безопасность труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 76-82.
7. 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.
8. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В. Создание безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 83-88.
9. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение пожаровзрывобезопасности и безопасности труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 54-57.
10. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Николенко С.Д. Требования к безопасности труда на асфальтобетонных заводах при погрузочно-разгрузочных работах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 57-60.
11. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение безопасности труда на асфальтобетонных и цементобетонных заводах при эксплуатации машин и оборудования // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 63-66.

12. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д. Экономическая эффективность мероприятий по безопасности труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 89-93.

13. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Влияние запыленности рабочей зоны операторов смесителей асфальтобетонных заводов на оценку безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 53-56.

14. Жидко Е.А., Колотушкин В.В., Соловьева Э.В. Теоретические основы проектирования и конструкции жидкостных пылеулавливающих устройств // Безопасность труда в промышленности. 2004. № 2. С.8 –11.

15. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов // Инженерные системы и сооружения. 2013. № 4 (13). С. 53-60.

16. 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.

---

**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

**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: nikolenkorp1@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

УДК 666.972.16

В.Т. Перцев, А.А. Леденев

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

*Приведены результаты анализа методов экспериментальной оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей. Представлены методологические подходы к исследованию реологических свойств, позволяющие описать процессы, протекающие в микроструктуре смесей при внешних механических воздействиях.*

**Ключевые слова:** реологические свойства, бетонные смеси, растворные смеси.

V.T. Pertsev, A.A. Ledenev

## METHODOLOGICAL APPROACHES TO RESEARCH RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BUILDING MIXES

*Results of the analysis of methods of an experimental estimation rheological properties concrete and mortar mixes are resulted. Methodological approaches to research rheological the properties are presented, allowing to describe the processes proceeding in a microstructure of mixes at external mechanical influences.*

**Keywords:** rheological properties, concrete mixes, mortar mixes.

**Введение.** Актуальность разработки методологических подходов к исследованию реологических свойств строительных смесей предопределяется расширением в практике строительства смесей, имеющих широкий диапазон свойств: от жестких и малоподвижных, до высокоподвижных и самоуплотняющихся, в том числе модифицированных различными видами добавок. Применяемые на практике методы с использованием стандартных технических характеристик, не всегда позволяют адекватно оценить проявление реологических свойств строительных смесей, что может привести к получению ошибочных оценок их реологического поведения при внешних механических воздействиях, происходящих при реализации технологических процессов перемешивания, транспортирования, формования и др.

**Теоретическая часть.** Согласно существующим представлениям, для описания реологического поведения строительных смесей, как многофазных структурированных систем, используют классические модели, основанные на представлении о непрерывности упруго-вязко-пластичной среды. В данном случае процессы деформации и течения описывают уравнениями механики сплошной среды с использованием моделей выражающих обобщенные законы: модель упругого поведения Гука; модель вязкого течения Ньютона; модель пластичности Сен-Венана [1, 2]. Для описания более сложных систем: растворных, бетонных и других строительных смесей могут быть использованы различные комбинации простых тел.

В классической реологии представление о поведении растворных и бетонных смесей при воздействии на них внешних сил дают реологические кривые (рис. 1) [1 – 3].

Условно на кривой могут быть выделены три основные области (рис. 1). В первой области при напряжениях сдвига от нуля до предельного напряжения сдвига  $\tau_0$  смесь проявляет упругие свойства. Во второй, лежащей в диапазоне  $\tau_0 - \tau_1$  система обладает структурой с практически не нарушенными связями с максимальной эффективной вязкостью  $\eta_{max}$ .

В третьей, при напряжениях  $\tau \geq \tau_1$  происходит полный разрыв связей и разрушение структуры с достижением при определенных величинах  $\tau > \tau_2$  минимальных величин эффективной вязкости  $\eta_{min}$ .

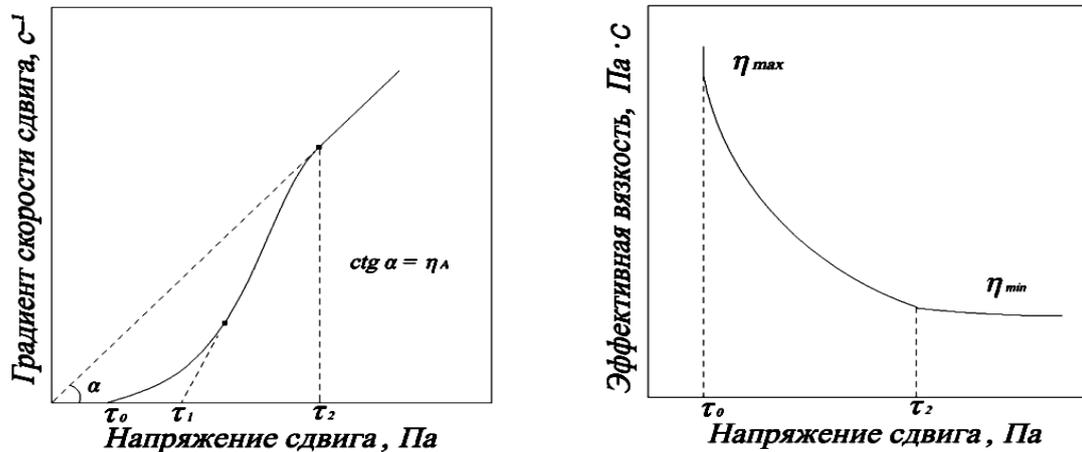


Рис. 1. Реологические кривые течения бетонной смеси:  $\eta_A$  – эффективная вязкость;  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига;  $\tau_1$  – напряжение сдвига, соответствующее разрушению структуры;  $\tau_2$  – напряжение сдвига, соответствующее предельно разрушенной структуре

В общем случае течение растворных и бетонных смесей может быть описано уравнением Балкли-Гершеля [4]

$$\tau = \tau_0 + \eta_n \cdot \dot{\epsilon}^n,$$

где  $\tau_0$  – предел текучести или предельное напряжение сдвига;  $\eta_n$  – эффективная вязкость;  $\dot{\epsilon}^n$  – градиент скорости сдвига;  $n$  – показатель псевдопластичности, при  $n > 1$  уравнение описывает дилатантные жидкости; при  $n < 1$  – неньютоновские жидкости.

Из рассмотренных положений следует, что для оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей важно знать такие характеристики, как  $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \eta_{max}, \eta_{min}$ .

На практике в качестве основных характеристик используют технические показатели, позволяющие оценить реологические свойства смесей применительно к условиям их использования в строительстве. В этом случае определяют не фундаментальные реологические характеристики в физических единицах: напряжение сдвига, предельное напряжение сдвига, эффективная вязкость, а их обобщенные показатели, такие как консистенцию вяжущего теста, удобоукладываемость растворной или бетонной смеси и т.п. При этом важное научно-практическое значение имеет соответствие показателей реологических характеристик в физических единицах с их техническими показателями, определяемыми эмпирическими методами.

Анализ существующих методов экспериментальной оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей показал, что большинство из используемых методов, характеризуют только один параметр, который соотносится либо с предельным напряжением сдвига, либо с вязкостью или некоторой плохо определенной комбинацией обеих величин (табл. 1 – 3). Оставшийся неизмеренным реологический параметр не может быть рассчитан на основании измеренного параметра, то есть может быть скорее оценен, чем вычислен. Используя два экспериментальных метода, один из которых связан с предельным напряжением сдвига, а другой с вязкостью, можно получить лучшее описание течения бетонной смеси [5].

Таблица 1

Методы оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей, связанные с определением предельного напряжения сдвига

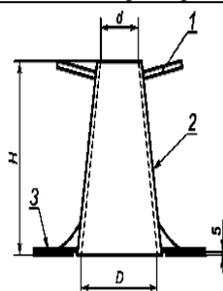
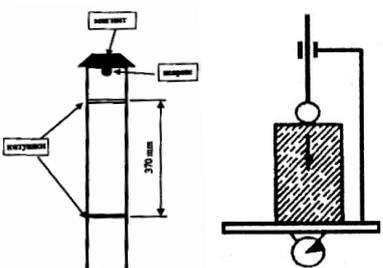
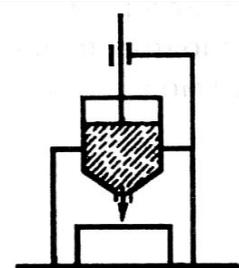
Вид метода	Тип прибора, характеристика метода	Схема приборов
метод измерения оползания	конус Абрамса по ГОСТ 10181-2000; определяется начало течения смесей; измеряемый параметр – осадка или расплыв конуса	
метод измерения погружения (пенетрация, пластометрия)	методы проникающего прута: Келли-Бола, Виката, Вигмора; конический пластометр МГУ, конус СТРОЙЦНИЛа; измеряемый параметр – глубина проникновения объекта	

Таблица 2

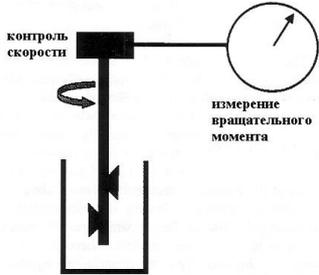
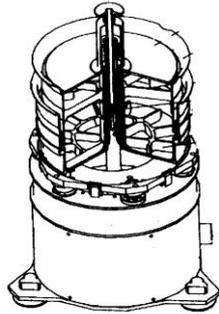
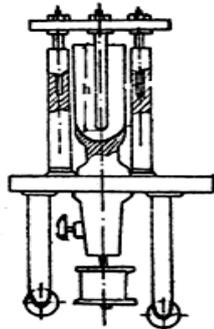
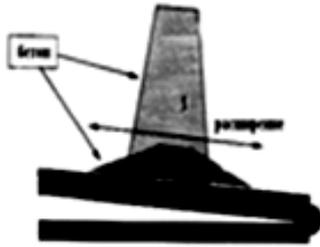
Методы оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей, связанные с определением эффективной вязкости

Вид метода	Тип прибора, характеристика метода	Изображение приборов
вибрационные методы	методы переформовки и уплотнения: метод Вебе (ГОСТ 10181-2000), ЛЦЛ-метод и метод Фритча; измеряется способность смеси изменять свою форму при вибрации.	
методы, основанные на действии силы тяжести	метод оценки конуса течения, способ наполнения, метод Оримета; используются приборы, основанные на определении скорости истечения смеси через капилляр, трубку или отверстие; измеряется время течения смеси	

Были предприняты экспериментальные шаги для создания методов, которые позволяют реализовать измерение обоих параметров в фундаментальных единицах. Для этого применяются реометры, которые позволяют исследовать сдвиг при различных скоростях, а также модифицированный экспериментальный метод оползания конуса (табл. 3).

Таблица 3

Методы оценки реологических свойств бетонных и растворных смесей, связанные с определением эффективной вязкости и предельного напряжения сдвига

Вид метода	Тип прибора, характеристика метода	Изображение приборов
методы с применением реометров с коаксиальными цилиндрами	двухточечный метод Таттерсала, метод Берта; измеряется вращательный момент и сопротивление приводу	
	реометр ВТRHEОМ; прибор состоит из емкости с зубчатым дном и вращающего верхнего колеса; используется для испытаний высокоподвижных и литых бетонных смесей	
	вискозиметры ротационного типа; предназначены для цементного теста и растворных смесей	
метод измерения оползания при механических воздействиях	модификация метода конуса по DIN 1045; определяется диаметр расплыва бетонной смеси при поднимании и опускании металлического листа	

Следует отметить, что такие реологические параметры как напряжение сдвига, предельное напряжение сдвига, эффективная вязкость являются интегральными. Эти показатели макрореологических свойств не всегда дают полного представления об истинных физических процессах, которые протекают в структуре смесей, что может приводить к получению ошибочных оценок их поведения.

Основные структурные особенности, присущие практически всем классам строительных смесей, являющихся обводненными дисперсно-зернистыми системами – это многофазность и полидисперсность (рис. 2). Совмещение грубодисперсных компонентов и

микрорегетерогенных составляющих предопределяет некоторую неоднозначность в оценке реологического поведения этих систем. Вне всякого сомнения, что общие реологические результаты являются следствием протекающих процессов на микро- и мезо- масштабных уровнях. В связи с этим современные задачи реологии сводятся к выявлению связи деформации от напряжения, основываясь на микрореологических исследованиях физико-химического строения различных смесей. Особенную актуальность эта задача получает в связи с применением смесей, содержащих тонкодисперсные, органоминеральные, в том числе и наноразмерные добавки. В таких системах вследствие развитой удельной поверхности компонентов проявляются межчастичные взаимодействия, способствующие формированию неоднородной, агрегированной фрактально-кластерной структуры. Формирование и переформирование агрегатов в этой структуре оказывает значительное влияние на реологические характеристики систем.



Рис. 2. Макроструктура (а) и микроструктура (б) бетонной смеси

Как уже отмечалось классические макрореологические модели упруго-вязко-пластичной среды, применяемые для описания поведения реальных систем и построенные на допущениях, исходящих из представлений о сохранении постоянства внутренней структуры вещества независимо от величины и скорости деформации, не всегда дают достаточно полное описание течения концентрированных дисперсно-зернистых систем. Вполне возможны случаи, когда эти макрореологические представления перестают быть справедливыми.

Проведенные исследования позволили уточнить механизм течения концентрированных дисперсно-зернистых систем в условиях сдвиговых напряжений (рис. 3) [6 – 8].

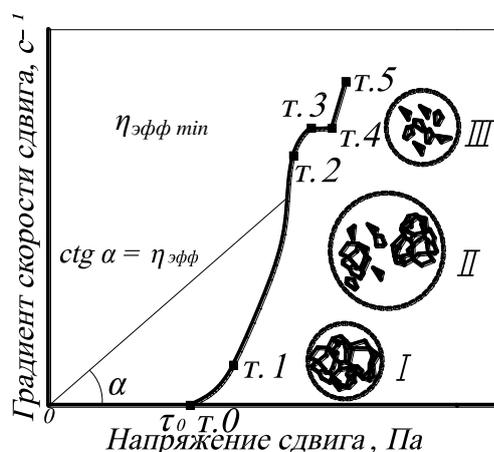
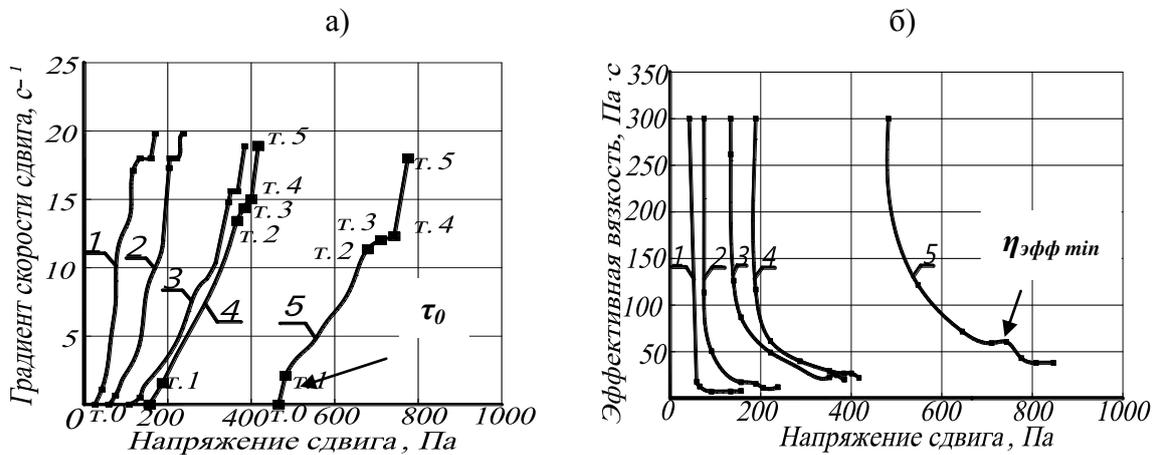


Рис. 3. Модель реологического течения дисперсно-зернистой системы:  
 $\eta_{эфф}$  – эффективная вязкость системы;  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига,  
 I, II, III – виды образующихся структур

Согласно представленной микрореологической модели (рис. 3), первоначально сложившаяся структура системы в виде бесконечного кластера при напряжениях больших предельного напряжения сдвига разрушается на отдельные крупные агрегаты, что сопровождается снижением эффективной вязкости (рис. 3, т. 1 – т. 2). Максимальное разжижение достигается за счет разрыва связей между агрегатами (рис. 3, т. 2 – т. 3). С ростом напряжения сдвига и при полном разрыве связей агрегаты разбиваются на более мелкие кластеры или даже индивидуальные частицы, что приводит к увеличению внутреннего трения и соответственно повышению эффективной вязкости (рис. 3, т. 3 – т. 4). При дальнейшем нарастании напряжений сдвига вновь происходит снижение вязкости в результате разрыва сплошности системы (рис. 3, т. 4 – т. 5).

**Экспериментальная часть.** Результаты экспериментальных исследований, проведенных с использованием ротационной вискозиметрии, показали, что подобный механизм течения наблюдается и в рассмотренных обводненных дисперсиях (рис. 4). Отмечается наличие участков с минимальной величиной эффективной вязкости (рис. 4, т. 2 – т. 3) и рост эффективной вязкости при дальнейшем увеличении напряжений сдвига (рис. 4, т. 3 – т. 4) с последующим ее снижением при разрыве сплошности систем (рис. 4, т. 4 – т. 5).



**Рис. 4.** Реологические кривые обводненных дисперсных систем: 1 – «молотый известняк-вода»; 2 – «молотый песок-вода»; 3 – «молотый шлак-вода»; 4 – «молотый цемент-вода»; 5 – «зола-вода» при  $V/T = 0,32$ ;  $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

Таким образом, экспериментально установлено, что проявление реологических свойств дисперсных систем является следствием динамики на меньших масштабных уровнях. Показано, что изменение реологических характеристик обводненных дисперсных систем: предельного напряжения сдвига, эффективной вязкости, напряжения сдвига, соответствующего предельно разрушенной структуре, определяется видом и свойствами частиц твердой фазы минеральных компонентов.

**Заключение.** Представленные методологические подходы к исследованию реологических свойств дают возможность описать процессы, протекающие в микроструктуре строительных смесей при внешних механических воздействиях. Полученные данные позволят установить взаимосвязь структурных изменений с фундаментальными реологическими параметрами строительных смесей в физических единицах и применяемыми на практике техническими показателями.

### Список литературы

1. Рейнер М. Реология: учеб. / М. Рейнер. – М.: Наука, 1965. 224 с.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учеб. – М.: Высшая школа, 2007. 444 с.
3. Баженов Ю.М., Технология бетона: учеб. – Москва: АСВ, 2007. – 528 с.
4. Лыков А.В., Шульман З.П. Предисловие // Реофизика и реодинамика текучих систем. 1970. С. 3 – 4.
5. Алексеева Е.В. Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем: монография; под общ. ред. В.Т. Перцева; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2010. – 196 с.
6. Урьев Н.Б., Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов: учеб. – М.: Химия, 1988. 256 с.
7. Mills P., Snabre P. The fractal concept in the rheology of concentrated suspension: // Rheol. Acta 26. 1988. P. 105-108.
8. Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2012. 136 с.

---

**Перцев Виктор Тихонович** – д-р техн. наук, проф., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», тел. 8-908-141-95-55; e-mail: peres\_v@mail.ru.

**Леденев Андрей Александрович** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж) Министерства обороны Российской Федерации, тел. 8-908-141-85-39, e-mail: ledenoff@mail.ru.

УДК 691.175

**О.Б. Рудаков, Е.В. Бабкина, Е.Г. Давыдова**

## **ОДОРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*В статье обсуждаются возможности одориметрического контроля безопасности полимерсодержащих строительных материалов.*

**Ключевые слова:** *запах, полимерные материалы, одориметрический контроль, безопасность в строительстве, электронный нос*

**O.B. Rudakov, E.V. Babkina, E.G. Davydova**

## **ODORIMETRIC SAFETY CONTROL OF POLYMER-CONTAINING CONSTRUCTION MATERIALS**

*The article discusses the possibility of odorimetric safety control of polymer-containing construction materials.*

**Keywords:** *smell, polymer-containing materials, odometric control, safety in construction, electronic nose*

При проектировании, строительстве и эксплуатации жилых зданий, предприятий коммунально-бытового обслуживания, учреждений образования, культуры, отдыха и спорта, согласно методическим указаниям «Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий. МУ 2.1.2.1829-04», введенных в действие 1 мая 2004 г., проводится одориметрическая оценка образцов строительных материалов (СМ). Целью одориметрических исследований является определение наличия, интенсивности и характера запаха воздуха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из изучаемого полимерного СМ. При исследовании каждого образца СМ к одориметрическим наблюдениям привлекают не менее 7 экспертов (практически здоровых лиц, не имеющих изменений в состоянии органов обоняния). Каждому испытуемому предлагается вдыхать через нос воздух последовательно из двух дыхательных колпаков, в один из которых («опытный») по соединительной трубке подается воздух из климатической камеры, содержащей изучаемый образец СМ, а в другой («контрольный») - из климатической камеры без материала. Как указано в МУ 2.1.2.1829-04 оценка силы запаха производится по пятибалльной шкале (таблица). К моменту ввода зданий в эксплуатацию СМ не должны создавать в помещении специфического запаха, превышающего допустимую норму (2 балла). Однако, по нашему мнению, правильней говорить о 6-балльной оценке, так как оценка 0 баллов также является количественной и может использоваться в математических уравнениях, описывающих количественные зависимости интенсивности запаха от концентрации одоранта.

Целью данной статьи является обсуждение возможностей количественной одориметрической экспертизы безопасности полимерсодержащих СМ.

Актуальность проблемы заключается в том, что в современных СМ во все возрастающем масштабе находят применение полимеры и органические вещества. Строительная индустрия стала одной из наиболее крупных отраслей потребления синтетических полимеров и низкомолекулярных (неполимерных) органических веществ.

Так, в строительстве активно применяют СМ, содержащие такие ВМС как полистиролы, поливинилхлориды, полиолефины, полиуретаны, простые и сложные полиэфиры, карбамидные, фенолоальдегидные и эпоксидные смолы, самые разнообразные композиты.

Таблица

## Количественные критерии описания запаха СМ

Количественная оценка в баллах	Описание запаха
0	Отсутствует; не отмечается ни одним из наблюдающих
1	Едва заметный; обнаруживается наиболее чувствительными лицами
2	Слабый; не привлекает внимания, но отмечается, если наблюдающие нацелены на его обнаружение
3	Отчетливый; легко ощутимый, если даже внимание наблюдающих не обращено на него
4	Сильный; обращает на себя внимание
5	Невыносимый; исключающий возможность длительного пребывания в помещении

В настоящее время в современном строительстве используется более 100 наименований полимерных материалов. Их использование в строительной отрасли стремительно растет, растет и применение органических растворителей, добавок и модификаторов из органических соединений [1,2]. При этом экологи бьют тревогу, что вредные вещества выделяются не только в процессе изготовления, но и при эксплуатации СМ, под воздействием внешних факторов и в чрезвычайных ситуациях (ливни, подтопления, аномальная жара, пожары, аварийные ситуации в системах жизнеобеспечения). Внутри многих жилых и производственных зданиях из-за выделения СМ экотоксикантов опасно жить и работать [1]. Еще в 70-х годах XX века Всемирная организация здравоохранения ввела термин "синдром больных зданий». Проблема загрязнения воздуха в закрытых помещениях не только не утратила своей остроты к настоящему времени, но и, напротив, обостряется. По статистическим данным, от 30 до 70 % современных жилых и офисных зданий во всем мире имеют проблемы с загрязнением воздуха. Так, эпидемиологические исследования показывают [3], что от 29 до 80 % обследованных лиц, проживающих или работающих в современных зданиях, имеют симптомы, характерные для синдрома больных зданий: это ухудшение состояния здоровья, связанное с плохим качеством воздуха в помещениях и проявляющееся раздражением глаз, кожи, верхних дыхательных путей, головными болями, повышенной утомляемостью, нарушением сна и т.д.

Как показано в работе [4,5] органолептические оценки статистически достоверны и значимо коррелируют с данными инструментальных методов [4], хотя и не могут их полностью заменить. Преимуществом органолептических исследований является их доступность и универсальность, экспрессность и комплексность. В ряде случаев это единственно возможный метод, который позволяет отличить высококачественную продукцию от ординарной или некачественной. Проблемой органолептического метода оценки продукции является субъективность экспертов. К ним предъявляются высокие требования как по квалификации, так и по профессиональной этике.

Повысить объективность и точность органолептической оценки возможно при соблюдении четких и воспроизводимых условий ее проведения и профессиональном подходе. Достоверность получаемых результатов необходимо контролировать статистико-математическими выкладками, подтверждающими согласованность оценок, выполненных экспертами [4]. Для этого целесообразно проводить определение коэффициента конкордации (согласованности). Для оценки согласованности мнений группы экспертов в настоящее время используют дисперсионный и энтропийный коэффициенты конкордации [6].

*Дисперсионный коэффициент конкордации.* Если существует матрица результатов ранжировки  $n$  объектов группой из  $m$  экспертов  $\|r_{ij}\|$  ( $j=1, \dots, m; i=1, \dots, n$ ), где  $r_{ij}$  – ранг, присваиваемый  $j$ -м экспертом  $i$ -му объекту, можно составить сумму рангов по каждому столбцу. В результате получается вектор с компонентами:

$$r_i = \sum_{j=1}^m r_{ij} \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Для определения дисперсии величину  $r_i$  рассматривают как реализацию случайной величины. Оптимальная по критерию минимума среднего квадрата ошибки оценка дисперсии определяется формулой:

$$D = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2, \quad (2)$$

где  $\bar{r}$  – оценка математического ожидания, равная

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i. \quad (3)$$

Дисперсионный коэффициент конкордации выражается отношением оценки дисперсии (2) к максимальному значению этой оценки

$$W = \frac{D}{D_{\max}}. \quad (4)$$

Коэффициент конкордации изменяется от 0 до 1, поскольку  $0 \leq D \leq D_{\max}$ .

Для вычисления максимального значения оценки дисперсии применяют выражение:

$$D = \frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^m r_{ij} \right)^2 - n \bar{r}^2 \right]. \quad (5)$$

Максимальное значение  $D$  достигается при наибольшем значении 1-го члена в квадратных скобках. Его величина существенно зависит от расположения рангов – натуральных чисел в каждой строке  $i$ . Если все  $m$  экспертов дали одинаковую ранжировку для всех  $n$  объектов, тогда в каждой строке матрицы  $\|r_{ij}\|$  будут расположены одинаковые числа. В итоге суммирование рангов в каждой  $i$ -й строке дает  $m$ -кратное повторение  $i$ -го числа:

$$\sum_{j=1}^m r_{ij} = im. \quad (6)$$

Если предположить, что эксперты дают несовпадающие ранжировки, например, для случая  $n=m$  все эксперты присваивают разные ранги одному объекту, тогда получаем:

$$\sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^m r_{ij} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{m(m+1)}{2} \right)^2 = \frac{m^2(m+1)^2 n}{4}. \quad (7)$$

Сравнение этого выражения с  $m^2$  при  $m=n$  показывает, что 1-й член в квадратных скобках формулы равен 2-му члену и, следовательно, оценка дисперсии равна нулю. Таким образом, максимальное значение оценки дисперсии соответствует случаю полного совпадения ранжировок экспертов.

$$D_{\max} = \frac{m^2(n^3 - n)}{12(n-1)}. \quad (8)$$

Если ввести обозначение

$$S = \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^m r_{ij} - \bar{r} \right)^2. \quad (9)$$

Тогда  $D$  можно представить в виде:

$$D = \frac{1}{n-1}S. \quad (10)$$

Таким образом, коэффициент конкордации для случая отсутствия связанных рангов можно записать так:

$$W = \frac{12S}{m^2(n^3 - n)}. \quad (11)$$

Если в ранжировках имеются связанные ранги, коэффициент конкордации вычисляется по формуле:

$$W = \frac{12S}{m^2(n^3 - n) - m \sum_{j=1}^m T_j}, \quad (12)$$

где 
$$T_j = \sum_{k=1}^{H_j} (h_k^3 - h_k). \quad (13)$$

В формуле (13)  $T_j$  – показатель связанных рангов в  $j$ -й ранжировке,  $H_j$  – число групп равных рангов в  $j$ -й ранжировке,  $h_k$  – число равных рангов в  $k$ -й группе связанных рангов при ранжировке  $j$ -м экспертом. Если совпадающих рангов нет, то  $H_j = 0$ ,  $h_k = 0$  и, следовательно,  $T_j = 0$ . Коэффициент конкордации принимает значение равное 1, когда ранжировки экспертов одинаковы, и равное нулю, если все ранжировки различаются, т. е. совпадения полностью отсутствуют.

Поскольку коэффициент конкордации представляет собой случайную величину, при числе объектов  $n > 7$  оценка значимости коэффициента конкордации может быть произведена в соответствии с критерием  $\chi^2$ . При наличии связанных рангов  $\chi^2$  распределение с  $\nu = n - 1$  степенями свободы будет иметь вид:

$$\chi^2 = \frac{12S}{mn(n+1) - \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^m T_j}. \quad (14)$$

Энтропийный коэффициент конкордации определяется по формуле:

$$W = 1 - \frac{H}{H_{\max}}, \quad (15)$$

где  $H$  – энтропия, которая вычисляется по формуле

$$H = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} \log p_{ij}, \quad (16)$$

а  $H_{\max}$  – максимальное значение энтропии,  $p_{ij}$  – оценка вероятностей  $j$ -го ранга, присваиваемого  $i$ -му объекту.

Максимальное значение энтропия имеет при равновероятном распределении рангов:

$$H_{\max} = - \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} \sum_{i,j=1}^n = n \log n. \quad (17)$$

Энтропийный коэффициент конкордации также изменяется от 0 до 1. Расположение объектов по рангам при  $W_{\ominus} = 0$  равновероятно, поскольку в этом случае  $H = H_{\max}$ . Данная ситуация может быть обусловлена либо невозможностью ранжировки объектов по сформулированной совокупности показателей, либо полной несогласованностью мнений экспертов. Если все эксперты дают одинаковую ранжировку, то  $W_{\ominus} = 1$ , что достигается при  $H = 0$ .

При сравнительной оценке дисперсионного и энтропийного коэффициентов конкордации оказывается, что при близких ранжировках эти коэффициенты дают примерно одинаковую оценку согласованности экспертов. Однако, если представить случай, когда мнения группы экспертов разделились на противоположные, и ранжировка в одной подгруппе оказалась прямая, в другой – обратная, то дисперсионный коэффициент конкордации будет равен 0, а энтропийный коэффициент конкордации равен 0,7. Следовательно, исходя из величины энтропийного коэффициента конкордации, можно делать вывод о разделении мнений экспертов на 2 противоположные группы.

Обычно различие экспертных оценок запаха в баллах редко отличается на единицу [6], а коэффициенты конкордации в случае привлечения квалифицированных экспертов колеблется в допустимых пределах выше 0.80. В работе [4] было сделано заключение, что чем опытнее эксперты и чем меньше нагрузка на их органы чувств, тем точнее органолептическая оценка.

Повысить точность экспертных оценок можно, если провести двухкратное сопоставление и оценивание органолептических свойств. Тем более, это надо делать в обязательном порядке, если согласованность оценок вызывает сомнение, скажем, при  $W < 0,70$ .

Таким образом, обоняние как биоаналитический инструмент оценки безопасности продукции позволяет получать статистически достоверные результаты экспертизы. В тоже время следует помнить, что чувствительность человека к запаху в значительной мере зависит от природы пахнущего вещества. На генетическом уровне у человека очень хорошо развита чувствительность к запахам, предупреждающим об опасности, например, к запахам, исходящим от портящихся продуктов (запахи сероводорода и меркаптанов – серосодержащих соединений, компонентов трупного запаха), запахам аммиака, моно- и диаминов (характерных компонентов запаха испорченной рыбы). Высокую чувствительность человек имеет также к запаху пота и нечистого тела (запахи масляной и изовалериановой кислот), к запаху горелого, свидетельствующему об опасности пожара (запахи крезолов), к запаху фекалий (скатол – гетероциклический продукт разложения триптофана, одной из незаменимых аминокислот белков) и мочи (аммиак из мочевины). Таким образом, наличие «запахов опасности» легко обнаруживается носом даже непрофессионального эксперта. Считается, что человек может различать до 10 тысяч запахов. Если зрение обеспечивает человеку 80-90% информации об окружающем мире, слух – 5-10%, тактильные ощущения, вкус и обоняние – вместе около 5%. На обоняние отводят 2%.

С помощью хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в воздушной среде жилых и общественных зданий обнаружено около 560 летучих соединений, относящихся к 32 группам химических веществ [7]. Почти половина летучих экотоксикантов – это углеводороды, вторая половина – их кислород-, азот-, серо- и галогенпроизводные. В зависимости от химической структуры и токсических свойств экотоксикантов выделяют: ароматические соединения – бензол, толуол, стирол, хорошо различаемые носом и даже приятные при небольших концентрациях одоранта; гетероциклы, нередко имеющие тошнотворный запах; ацетаты – этилацетат, бутилацетат, винулацетат, имеющие фруктовые запахи; алканы и циклоалканы – гексан, гептан, октан и др., имеющие запах бензина; альдегиды – формальдегид, ацетальдегид и др., часто с резким и раздражающим запахом); карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная) также имеют резкий запах, аммиак и амины (резкий и специфический «рыбный» запах). Можно сказать, что многие экотоксиканты, выделяющиеся из полимерсодержащих СМ могут быть обнаружены по запаху даже при сравнительно невысоких концентрациях.

Рассмотрим кратко характеристику обоняния как инструментария контроля безопасности материалов. В последние десятилетия произошел подлинный прогресс в молекулярной теории обоняния. Новейшие достижения в молекулярной генетике, биохимии, иммунологии, нейрофизиологии позволили существенно продвинуться в понимании природы запаха. В книге [6] достаточно детально рассмотрена хеморецепция – восприятие

химических веществ. Оно существует в виде 4 отличных друг от друга хемосенсорных систем. Основная обонятельная система воспринимает вещества, имеющие запахи – одоранты. Вспомогательная система специализируется на восприятии феромонов. Третья система отвечает за восприятие вкуса. И наконец, выделяется система общих химических ощущений – холода, тепла, боли, раздражения, едкости, жжения. Эти системы различаются видом рецепторных нейронов, способами обработки и передачи информации в высшую нервную систему. Нередко химические вещества стимулируют не одну, а две и более хемосенсорных систем. Так, зачастую мы ощущаем вкус и запах, запах и раздражение. Нос передает мозгу 2 типа химических возбуждений – обонятельные с помощью обонятельного нерва и раздражающие ощущения с помощью тройничного нерва. Известна стереохимическая теория Дж. Эймура относительно восприятия запаха – теория замка и ключа. Согласно этой теории обонятельные рецепторы чувствительны к размеру, форме и электронному состоянию молекулы одоранта, а запах вещества зависит от геометрической фигуры его молекулы, от того насколько хорошо молекула-ключ входит в ямку-замок на поверхности рецептора. Согласно этой теории вещества, имеющие похожие запахи, должны иметь похожие структуры хотя бы фрагментов молекул. Эймур выделил 7 первичных запахов – камфорный, острый (запах муравьиной кислоты), мятный (запах ментола), цветочный (запах розы), мускусный, эфирный и гнилостный (запах сероводорода). При этом предполагалось, что любые другие запахи являются комбинацией первичных запахов. В настоящее время многофакторный анализ данных о запахах выявил от 29 до 44 характеристик запаха (например, по классификации запахов Р. Харпера [6]), причем некоторые из них не отражают строго обонятельные ощущения, т.е. относятся к стимулам, воспринимающимся тройничным нервом как едкий, холодный, теплый и т.д. Выявить небольшое число первичных запахов не удалось, так как биохимическая природа восприятия их оказалась исключительно сложной.

В настоящее время на молекулярно-клеточном уровне строятся модели обонятельной системы, в которых эпителий покрыт неоднородной по супрамолекулярной структуре слизью. Молекулу одоранта в слизи связывает специфический белок, который переносит через слой слизи молекулу одоранта к поверхности реснички обонятельного нейрона. Затем рецептор активирует другой тип связывающего G-белка (гуанозинтрифосфат-связывающий белок), который усиливает сигнал следующего фермента. После еще двух-трех биохимических стадий в конечном итоге активируется ионный канал, в клетке создается активный электрический заряд. Наличие нескольких стадий усиления на пути зарождения сигнала, приводящее к возникновению целого каскада электрических импульсов объясняет, почему нос может почувствовать даже небольшое количество молекул одоранта. Выявлено около 1000 обонятельных рецепторов. Их разнообразие приводит к высокой специфичности и чувствительности обонятельной системы. Эти модели позволяют понять и такие психологические явления как привыкание к запахам. В эпителии существует одорант-разрушающие ферменты, например, цитохром P-450, они дезактивируют молекулы одоранта, поэтому при каждом вздохе обонятельная система получает новую информацию от свежих порций одоранта [6].

Не существует физико-химического явления, являющегося полноценным аналогом обоняния. В последнее время для анализа качества и безопасности различной продукции, в том числе СМ, активно разрабатываются так называемые «электронные носы» [6,8-12]. Например, их изготавливают из металлооксидных полупроводников, которые усиливают и подают электронные сигналы. Они работают за счёт того, что молекулы одоранта, попадающие в датчик влияют на электрическое поле внутри датчика. Весьма распространены кварцевые микровесы, они измеряют поверхностную массу (масса на единицу площади) за счёт измерения частоты колебаний кварцевого кристаллического резонатора. Результаты измерений для эталонных образцов записываются, а затем используются для сравнения с новыми результатами. Это, как правило, мультисенсорные системы, состоящие из нескольких датчиков с различной чувствительностью к тем или иным

летучим или растворенным веществам. Полученные данные «электронного носа» распознаются компьютером, для чего создаются искусственные нейронные сети, алгоритмы распознавания различных профилегамм – интегрального сигнала от нескольких сенсоров. Современные «электронные носы» не достаточно совершенны, чтобы заменить эксперта, хотя они могут демонстрировать чувствительность, не уступающую настоящему носу.

Газовая хроматография на капиллярных колонках, совмещенная с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) показывает, что запах материала может состоять из нескольких десятков летучих компонентов [1]. Причем не все компоненты одинаково одоро-активны, ряд компонентов малоактивен, а некоторые летучие вещества, находящиеся в летучей смеси практически не ощутимы человеческим носом. Хемометрический анализ сложного хроматографического спектра компонентов запаха позволяет надежно идентифицировать его происхождение. В отличие от экспертов хроматографические приборы лишены субъективности. Однако из-за ничтожной концентрации важных компонентов запаха их не всегда удается хроматографически установить, требуется трудоемкая процедура концентрирования, многие пахучие вещества высокореакционноспособны и разлагаются в процессе хроматографирования. Поэтому органолептический (одориметрический) контроль нельзя исключать из санитарно-гигиенической оценки строительной продукции. Более того, может быть стоит подумать о применении кинологического контроля безопасности СМ. Обоняние собак многократно превышает обоняние человека, и это их свойство активно и эффективно применяется в криминалистике и наркоконтроле.

Для экспертной практики безопасности СМ необходимо оценивать прежде всего пороговую концентрацию одоранта для восприятия запаха, при которой он начинает ощущаться и психофизическую зависимость интенсивности запаха в воздухе от концентрации одоранта при значениях выше пороговых. Поэтому весьма важно понимать насколько точными являются количественные экспертные оценки интенсивности того или иного запаха.

Фундаментальной величиной в оценке интенсивности запаха является величина пороговой концентрации восприятия запаха  $C_0$  – минимальная концентрация одоранта в воздухе, при которой в 50% измерений эксперт способен установить различие между контрольной пробой (чистым воздухом) и воздухом с примесью одоранта. Другой величиной является порог распознавания – минимальная концентрация, при которой одорант может быть идентифицирован. Порог распознавания всегда выше порога восприятия. Обычно эти показатели отражают в частях на миллион ( $\text{млн}^{-1}$ , ppm). Установлено, что человеческий нос улавливает различие в интенсивности запаха при изменении концентрации одоранта примерно на 30%. В первом приближении выполняются логарифмические зависимости [6]:

$$I = b \lg C + d, \quad (18)$$

$$I = b \lg(C/C_0), \quad (19)$$

где  $I$  – интенсивность ощущения запаха,  $b, d$  – эмпирические коэффициенты,  $C_0$  – пороговая концентрация восприятия запаха. Выражения (18) и (19) были названы психофизическим законом Вебера – Фехнера. На основании установленной закономерности были введены линейные шкалы, на которых расположены запахи различной интенсивности. Коэффициент  $b$  характеризует наклон прямых (18) и (19). Для многих одорантов величина  $b$  находится в диапазоне 1.9-3.5. Для такого «короля зловония» как этилмеркаптан ( $C_2H_5SH$ )  $b$  равен 0.6. Чем больше величина  $b$ , тем быстрее увеличивается интенсивность запаха при повышении концентрации одоранта. У  $C_2H_5SH$  очень низкая величина  $C_0 = 1 \times 10^{-3}$  ppm. Человек сохраняет возможность различать изменение концентрации  $C_2H_5SH$  в диапазоне изменения ее десятичного логарифма от -3 до 4, т.е. от порогового значения до величины, превышающей ее в  $10^7$  раз. Для многих летучих органических соединений, являющихся экотоксикантами,

выделяющимися из СМ, построены номограммы для психофизических функций (18) и (19) [6].

Таким образом, можно заключить, что применение системного анализа в одориметрическом контроле строительных материалов позволяет выполнять его с чувствительностью, правильностью и воспроизводимостью, не уступающими многим инструментальным методам лабораторных исследований. Он эффективно дополняет хроматографические методы контроля, методы контроля с помощью газоанализаторов и электронных носов.

### Список литературы

1. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Хорохордин А.М. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов // Аналитика и контроль, 2016. № 4. С. 254-265.
2. Цховребов Э.С., Четвертаков Г.В., Шканов С.И. Экологическая безопасность в строительной индустрии. М.: Альфа-М, 2014. 304 с.
3. Гигиенические и клинические аспекты синдрома «больных зданий» и перспективы охраны здоровья населения /Н.Г. Проданчук [и др.] // Современные проблемы токсикологии. 2006. № 2. С. 5-12.
4. Рудаков О.Б., Полянский К.К., Рудакова Л.В. Об эффективности органолептической оценки сливочного масла // Переработка молока. 2016. № 8. С. 34-35.
5. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 361 с.
6. Майоров В.А. Запахи: их восприятие, воздействие, устранение. – М.: Мир. 2006. 366 с.
7. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999. № 1. С. 43-46.
8. Никитина С.Ю., Кучменко Т.А., Рудаков О.Б., Дроздова Е.В. Применение методики «электронный нос» для оценки качества пищевого этанола Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация, 2015. №1. С.26-35
9. Калач А.В., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Экспертиза стройматериалов с применением электронного носа. Тез. докл. I Междунар. НПК «Оценка риска и безопасность строит. конструкций. ВГАСУ, Воронеж, 9-10 нояб. 2006. II т. С.18-19
10. Калач А.В., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Бочарникова И.В. Экспертиза стройматериалов с применением электронного носа // Строительные материалы, 2007. № 4. С. 82-83
11. Калач А.В., Спичкин Ю.В., Селеменев В.Ф., Бочарникова И.В., Рудаков О.Б., Определение летучих алкилацетатов с применением мультисенсорной системы «электронный нос» // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения, 2008. Вып. С.106-109
12. Калач А.В., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Оценка экологической безопасности строительных материалов с применением «электронного носа»// Экологические системы и приборы, 2007. № 9. С.34-37.

---

**Рудаков Олег Борисович** – зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета, д.х.н., профессор, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

**Бабкина Екатерина Владимировна** – аспирант кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, e-mail: yekaterina.babkina@yandex.ru

**Давыдова Екатерина Геннадьевна** – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: davydova\_eg@vgasu.vrn.ru

УДК 331.45: 574

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

## ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ПРИ ОЦЕНКЕ УРОВНЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

*При оценке погрешностей экспериментов применялась наиболее распространенная и удобная оценка величины случайной ошибки измерения с помощью стандартной или средней квадратичной ошибки. В экспериментах определяли вредные вещества в атмосферном воздухе, необходимые при оценке уровня безопасности труда на асфальтобетонном заводе.*

**Ключевые слова:** оценка погрешностей эксперимента, вредные вещества в атмосфере, асфальтобетонные заводы, безопасность труда

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

## EVALUATION OF THE ERRORS OF EXPERIMENTS ON THE DETERMINATION OF HARMFUL SUBSTANCES IN ATMOSPHERIC AIR IN THE EVALUATION OF THE LEVEL OF SAFETY OF LABOR AT ASPHALT CONCRETE FACTORIES

*When estimating experimental errors, the most common and convenient estimate of the magnitude of a random measurement error using standard or mean square error was used. In the experiments, the harmful substances in the atmospheric air were determined, which are necessary in assessing the level of labor safety at the asphalt plant.*

**Keywords:** estimation of experimental errors, harmful substances in the atmosphere, asphalt-concrete plants, labor safety.

При оценке погрешностей экспериментов [1], проведенных на асфальтобетонных заводах (АБЗ) с целью определения вредных веществ в атмосферном воздухе [2, 3, 4], влияющих на уровень безопасности труда [5, 6, 7, 8, 9, 10], применялась наиболее распространенная и удобная оценка величины случайной ошибки измерения с помощью стандартной или средней квадратичной ошибки.

По системе стандартов безопасности труда величину  $\sigma_v$  по измерениям расхода с помощью пневмометрической трубки определяют как

$$\sigma_v = \pm \left( \sigma_F^2 + \sigma_\beta^2 + \sigma_{\sqrt{pd}}^2 + \frac{1}{4} \sigma_\rho^2 + \sigma_{\sqrt{\varepsilon}}^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_F$  - погрешность, вызванная неточностью определения площади мерного сечения ( $\sigma_F \leq \pm 5\%$ );  $\sigma_\beta$  - погрешность, вызванная неравномерностью распределения скорости потока в мерном сечении ( $\sigma_\beta \leq \pm 5\%$ );  $\sigma_\rho$  - погрешность, вызванная неточностью определения плотности воздуха ( $\sigma_\rho \leq \pm 2\%$ );  $\sigma_{\sqrt{pd}}$  - погрешность, связанная с неточностью отсчета по дифманометру при определении скорости ( $\sigma_{\sqrt{pd}} \leq \pm 2\%$ );  $\sigma_{\sqrt{\varepsilon}}$  - погрешность, связанная с неточностью определения коэффициента пневмометрической трубки ( $\sigma_{\sqrt{\varepsilon}} \leq \pm 3\%$ )

Величина  $\sigma_v$  при разовых замерах может составлять 20% .

Ошибка при определении запыленности складывается из следующих погрешностей:

- погрешность, связанная с несоблюдением равенства скорости газа в потоке (в месте нахождения входного отверстия заборной трубки) и скорости отбора;

- погрешность, вызванная отклонением входного отверстия заборной трубки от положения, перпендикулярного направлению газового потока на угол более 5°;
- погрешность при использовании надлежащих устройств и материалов для осаждения пыли из отобранного газового потока составляет  $\pm 1 \div 2\%$ ;
- погрешность при измерении отобранного объема газов калиброванными диафрагмами и другими приборами около  $\pm 2\%$ .

Погрешность при взвешивании практически существенна лишь при очень малой запыленности газов.

На основании практических данных величина возможной суммарной ошибки при определении запыленности разовым замером может составить около 20 %.

Для повышения достоверности данных замеров рекомендуется при обработке результатов наблюдений пользоваться следующей схемой:

1. Выполняется не менее трех-пяти параллельных определений. Результаты, расположенные в нарастающем порядке, составляют вариационный ряд, в котором каждое число является вариантом (N) этого ряда.

2. Находим среднюю арифметическую (N) данного ряда:

$$N = \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n}{n} \quad (2)$$

3. Находим среднее квадратичное отклонение, характеризующее степень различия между отдельными вариантами ряда:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где  $d$  - разность между каждым вариантом ряда и полученной средней арифметической величиной, т.е.  $d = N_i - M$ . Отклонения могут быть как положительными, так и отрицательными. Хотя после извлечения корня получаются положительные и отрицательные величины, берем только положительные значения.

4. Для определения статистической достоверности  $P$  средней арифметической величины использовалась средняя ее ошибка

$$M_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

математическое ожидание выборочной средней  $M(N)$  рассчитывается по формуле:

$$M(N) = \bar{N} + tM_m = \bar{N} + t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

где  $t$  - коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы  $n-1$  и назначенной доверительной вероятности.

С целью получения необходимой степени вероятности количество опытов было увеличено до десяти.

5. Определялась величина коэффициентов вариации ( $\omega$ ) - отношение среднего квадратичного отклонения ( $\sigma$ ) средней величине ( $M$ ), выраженное в процентах

$$\omega = \frac{\sigma \cdot 100\%}{M} \quad (6)$$

Оценка точности определения параметров смесеобразования при холодных модельных испытаниях по методу газодинамического подобия.

Суммарная погрешность в оценке коэффициента перемешивания определяется по погрешностям  $\beta_b$ ,  $G_b$ ,  $\beta_m$  и  $G_{\Sigma}$ , то есть:

$$\Delta \varphi_{\beta_x}^* = \sqrt{\Delta \beta_i^2 + \Delta G_i^2 + \Delta \beta_T^2 + \Delta G_{\Sigma i}^2} \quad (7)$$

В свою очередь  $\beta_i$  определяется по  $v_i$  из таблиц термодинамических характеристик с погрешностью, не превышающей 0.1 %

Соотношение компонентов  $v_i$  оценивается на основании замеров температур:

$$\Delta v_i = \sqrt{\Delta T_0^2 + \Delta T_r^2 + \Delta T_i^2} \quad (8)$$

Измерение температур осуществлялось термопарами с открытым спаем с погрешностью  $\Delta T_0 = 2\%$ . При этом были также учтены следующие погрешности:

- излучения  $\Delta T_{он} \cong 0,45\%$ ;
- теплоотвода в стенку по изолятору  $\Delta T_{oo} \cong 0,5\%$ ;
- тарировки (суммарная)  $\Delta T_{omp} \cong 0,64\%$ ;
- паралакса прибора  $\Delta T_{on} \cong 0,5\%$ ;
- относительная погрешность прибора  $\Delta T_{oon} \cong 0,47\%$ .

Аналогично оцениваем погрешность определения температур смеси  $T_i$  и горючего  $T_r$ . В последнем случае вследствие низкой температуры компонента пренебрегаем погрешностями за счет излучения и теплоотвода в стенку. Используя (8),  $\Delta v_i$  определяем как:

$$\Delta v_i = \sqrt{\begin{matrix} \Delta T_{OT}^2 + \Delta T_{on}^2 + \Delta T_{OO}^2 + \Delta T_{OTP}^2 + \Delta T_{on}^2 + \Delta T_{oon}^2 + \\ + \Delta T_{PT}^2 + \Delta T_{ГTP}^2 + \Delta T_{rn}^2 + \Delta T_{ron}^2 + \Delta T_{iT}^2 + \Delta T_{io}^2 + \\ + \Delta T_{iTP}^2 + \Delta T_{iH}^2 + \Delta T_{in}^2 + \Delta T_{ion}^2 \end{matrix}} = 3,9\% \quad (9)$$

Погрешность измерения секундных расходов в  $i$ - точках объема топки определялась следующим образом:

$$\Delta G_i = \sqrt{\Delta P_k^2 + \Delta P_j^2 + \Delta T_i^2} \quad (10)$$

Суммарная погрешность замера давления в топке зависит от величины относительной погрешности образцового манометра  $\Delta P_{кон} = 0,525\%$  и погрешности, связанной с параллаксом  $\Delta P_{кп} = 0,175\%$

$$\Delta P_k = \sqrt{\Delta P_{кон}^2 + \Delta P_{кп}^2} = 0,84\% \quad (11)$$

Погрешность оценки скоростного напора до  $H \cong 8,5$  калибров  $\Delta P_i = 3\%$ .

Погрешность определения температуры смеси  $\Delta T_i$  рассчитана аналогично  $\Delta T_0$ , то есть:

$$\Delta T_i = \sqrt{\Delta T_{iT}^2 + \Delta T_{in}^2 + \Delta T_{io}^2 + \Delta T_{iTP}^2 + \Delta T_{in}^2 + \Delta T_{on}^2} = 2.23\% \quad (12)$$

Таким образом:  $\Delta G = 3,84\%$ .

Погрешность определения секундного расхода компонентов, поступающего в топку оценена, на основании погрешностей измерения секундных расходов окислителя и горючего:

$$\Delta G_{\Sigma} = \sqrt{\Delta G_{\Sigma O}^2 + \Delta G_{\Sigma T}^2} \quad (13)$$

Относительная погрешность оценки  $G_{\Sigma O}$  дифманометром  $\Delta G_{\Sigma O} = 0,43\%$ . Суммарная погрешность тарировки  $\Delta G_{\Sigma OT} = 1,12\%$ .

Аналогично рассчитаны составляющие суммарной погрешности замера  $G_{\Sigma T}$ .

Следовательно,  $\Delta G_{\Sigma} = 1,58\%$ .

Комплекс  $\beta_T$  определяется по среднекамерному соотношению компонентов  $u_{icp} = \frac{G_{\Sigma O}}{G_{\Sigma A}}$ .

Погрешность оценки  $\beta_T$  (по таблице  $\Delta\beta_{TT}$  не превышала 0,1%).

$$\Delta\beta_T = \sqrt{\Delta G_{\Sigma O}^2 + \Delta G_{\Sigma A}^2} + \Delta\beta_{TT} = 1.585\%. \quad (14)$$

Используя (7), получим в итоге, что погрешность оценки коэффициента перемешивания при холодных модельных испытаниях по методу газодинамического подобия составляет 5,9%.

Определяемые с помощью эксперимента вредные вещества [11] в атмосферном воздухе, необходимы при оценке уровня безопасности труда на АБЗ [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

### 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. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов // Инженерные системы и сооружения. - 2013. - № 4 (13). - С. 53-60.
3. 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.
4. Жидко Е.А., Колотушкин В.В., Соловьева Э.В. Теоретические основы проектирования и конструкции жидкостных пылеулавливающих устройств // Безопасность труда в промышленности. - 2004. - №2. - С.8–11.
5. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Особенности обеспечения безопасности труда и охрана окружающей среды на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 49-52.
6. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Разработка конструктивных решений по охране труда обеспечивающих обеспыливание выбросов на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 60-65.
7. Манохин М.В., Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин В.Я. Безопасность труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 76-82.
8. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В. Создание безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 83-88.
9. Сазонова, С.А. Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение пожаровзрывобезопасности и безопасности труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 54-57.
10. Сазонова, С.А. Манохин В.Я., Николенко С.Д. Требования к безопасности труда на асфальтобетонных заводах при погрузочно-разгрузочных работах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 57-60.

11. "Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе" (утверждено Минздравом СССР). Документ по состоянию на август 2014 г.
12. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д. Экономическая эффективность мероприятий по безопасности труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 89-93.
13. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Влияние запыленности рабочей зоны операторов смесителей асфальтобетонных заводов на оценку безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 53-56.
14. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я., Головина Е.И. Результаты вычислительного эксперимента по оптимизации оценки условий труда операторов смесителей асфальтобетонных заводов // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2016. № 1 (12). С. 15. <http://moit.vivt.ru/>
15. Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин М.В. Защита атмосферного воздуха с целью обеспечения безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 66-75.
16. Сазонова С.А., Манохин М.В., Манохин В.Я. Расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на промышленной площадке и выбор эффективных мер по обеспечению безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 51-54.
17. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А. Защита атмосферы от выбросов и оценка условий труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 42-45.
18. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение безопасности труда на асфальтобетонных и цементобетонных заводах при эксплуатации машин и оборудования // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 63-66.

---

**Николенко Сергей Дмитриевич** – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: [nikolenkorpb1@yandex.ru](mailto:nikolenkorpb1@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: [Sazonovaprb@vgasu.vrn.ru](mailto:Sazonovaprb@vgasu.vrn.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](mailto: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](mailto:manohinprof@mail.ru). Тел. 8 (473) 271-30-00

УДК 331.45: 574

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

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЫЛИ С ЦЕЛЬЮ ОХРАНЫ ТРУДА НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

*Представлены данные исследований по определению дисперсного и химического состава пыли, проведенных на асфальтобетонных заводах при технологическом процессе приготовления асфальтобетонной смеси. Определяемые параметры необходимы для разработки методов рассеивания твердых частиц в атмосфере, а так же при обеспечении требуемого уровня безопасности труда*

**Ключевые слова:** дисперсный и химический состав пыли, асфальтобетонные заводы, безопасность труда.

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

## DETERMINATION OF DISPERSE AND ELEMENT COMPOSITION OF DUST WITH THE PURPOSE OF LABOR PROTECTION AT ASPHALT-CONCRETE PLANTS

*The data of investigations on the determination of the dispersed and chemical composition of dust carried out in asphalt-concrete plants during the process of preparation of asphalt-concrete mixture are presented. The parameters to be determined are necessary for the development of methods for dispersing particulate matter in the atmosphere, while also ensuring the required level of safety of labor.*

**Keywords:** disperse and chemical composition of dust, asphalt-concrete plants, labor safety.

Поиск высокоэффективных средств очистки, отходящих от смесителя газов, находится в зависимости от правильной оценки дисперсного и химического состава пыли. Определение этих параметров необходимо также для выбора (разработки) методов рассеивания твердых частиц в атмосфере и при обеспечении требуемого уровня безопасности труда [1-6] на опасных и вредных производствах, сопровождаемых интенсивным выделением пылей.

Существующие разработки эффективности улавливания пылей на асфальтобетонных заводах (АБЗ), фундаментальные исследования процесса пылеулавливания и отдельные сведения по дисперсному составу пылей АБЗ не носят систематического характера, не оценивают в полной мере гидрофобность пылей АБЗ, не определяют их химический состав [7].

Высокие требования нормативных документов к чистоте атмосферного воздуха и неоднозначность методов определения параметров рассеивания ставят задачу комплексного решения в оценке дисперсности и химического состава пыли.

Исследования проводились при технологическом процессе приготовления асфальтобетонной смеси по рецептам №1 и №2 [7]. Наименование исходных материалов и их зерновой состав представлены в табл. 1 – 4 и на рис. 1, 2 соответственно.

Рецепт №1 асфальтобетонной смеси (горячая, плотная, мелкозернистая, тип А 1 марки).

Таблица 1

Применяемые минеральные материалы

Наименование материалов	Плотность, г/см	Зерновой состав (остатки на сите с отверстиями, мм) % от массы										
		20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,07	Менее 0,071
Щебень 5-20, Павловск-гранит	2,68	9,14	25,15	31,37	28,59	2,91	2,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отсев	2,68	0,00	0,00	1,10	6,20	13,10	21,60	16,80	11,00	11,30	9,70	9,20
Песок природный	2,54	0,00	0,00	0,00	0,03	0,19	1,21	6,61	18,23	68,91	4,06	0,76
Мин. Порошок Воронеж	2,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,87	2,46	8,01	14,76	73,82

Таблица 2

Зерновой состав А / бетонной смеси

Наименование материалов	Соержание %	Зерновой состав (остатки на сите с отверстиями, мм) % от массы										
		20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,07	Менее 0,071
Щебень 5-20 Павловск-гранит	53	48,16	34,83	18,20	3,05	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отсев	23	23	23	22,75	21,32	18,31	13,34	9,48	6,95	4,35	2,12	0,00
Песок природный	18	18,00	18,00	18,00	17,99	17,96	17,75	16,55	13,27	0,87	0,14	0,00
Мин. Порошок Воронеж	6	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	5,94	5,8	5,31	4,43	0,00
Итого		95,16	81,83	64,95	48,36	43,74	37,09	31,97	26,02	10,53	6,69	0,00
Рекомендуемые пределы полных проходов		90	75	62	40	28	20	14	10	6	4	
		100	85	70	50	50	50	50	28	16	10	

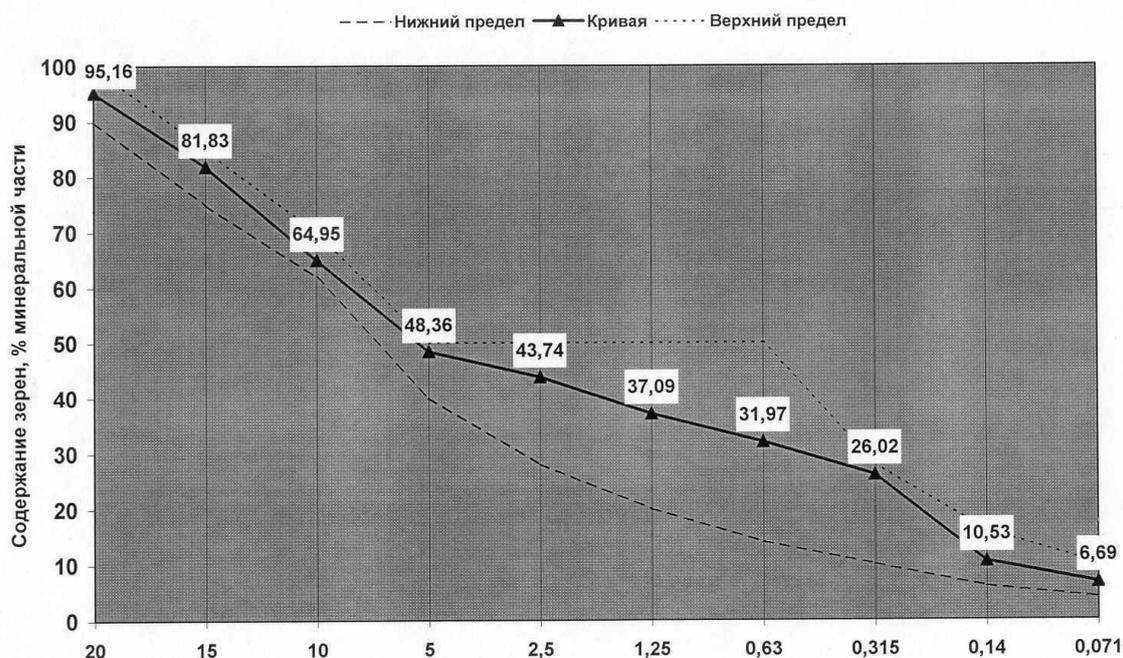


Рис.1. Размер зерен минеральной части

Рецепт №2 асфальтобетонной смеси (Горячая, Плотная, Мелкозернистая, тип А 1 марки)

Таблица 3

Применяемые минеральные материалы

Наименование материалов	Плотность г/см	Зерновой состав (остатки на сите с отверстиями, мм) % от массы.										
		20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,07	Менее 0,071
Щебень 5-20 Павловск-гранит	2,68	9,14	25,15	31,37	28,59	2,97	2,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отсев	2,68	0,00	0,00	1,10	6,20	13,10	21,6	16,80	11,00	11,30	9,70	9,20
Песок природный	2,54	0,00	0,00	0,00	0,03	0,19	1,21	6,61	18,23	68,91	4,06	0,76
Золы уноса АБЗ	2,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,15	0,41	1,11	4,72	93,39

Таблица 4

Зерновой состав А/бетонной смеси

Наименование материалов	Содержание %	Зерновой состав (остатки на сите с отверстиями, мм) % от массы.										
		20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,07	Менее 0,071
Щебень 5-20 Павловск гранит	53	48,16	34,83	18,2	3,05	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отсев	23	23	23	22,75	21,32	18,31	13,34	9,48	6,95	4,35	2,12	0,00
Песок	18	18,00	18,00	18,0	17,99	17,96	17,75	16,55	13,27	0,87	0,14	0,00

природный												
Зола уноса АБЗ	6	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	5,99	5,98	5,95	5,89	5,6	0,00
Итого		95,16	81,83	65	48,36	43,74	37,08	32,01	26,17	11,11	7,86	0,00
Рекомендуемые пределы полных проходов		90	75	62	40	28	20	14	10	6	4	
		100	85	70	50	50	50	50	28	16	10	

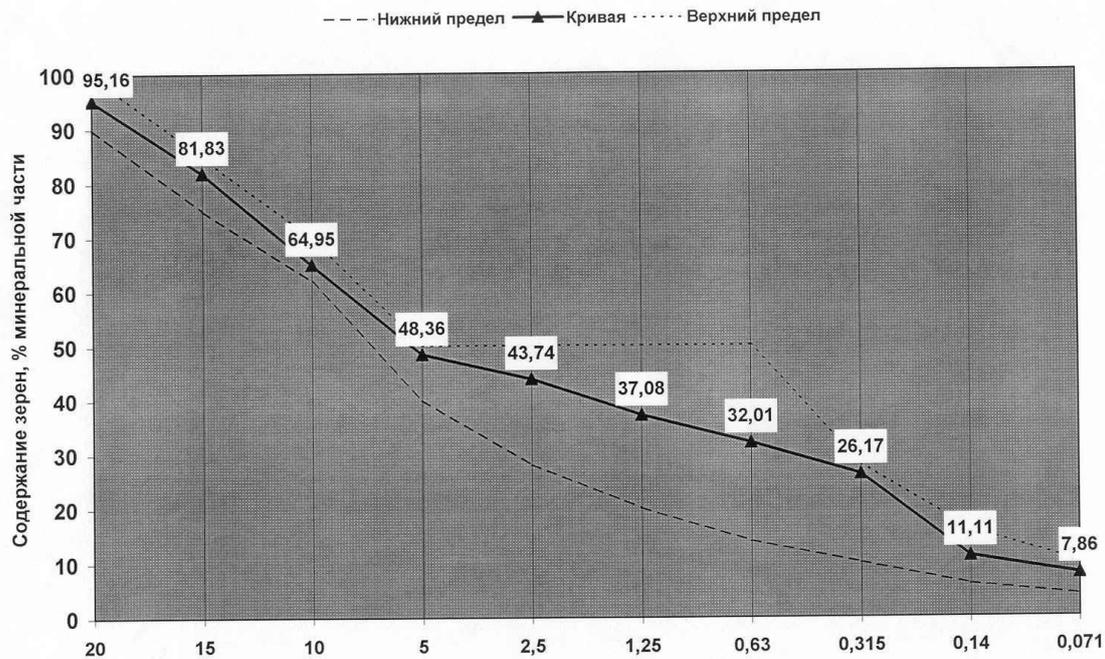


Рис. 2. Размер зера минеральной части

Проведенная оценка дисперсного и химического состава пыли потребует для дальнейших исследований по поиску высокоэффективных средств очистки отходящих от смесителя газоз. Исследования потребуются также при разработке методов рассеивания твердых частиц в атмосфере и при обеспечении требуемого уровня безопасности труда [8, 9, 10, 11, 12, 13] на производствах АБЗ, сопровождаемых интенсивным выделением пылей.

### Список литературы

1. Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин М.В. Защита атмосферного воздуха с целью обеспечения безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. - № 2 (13). - С. 66-75.
2. Сазонова С.А., Манохин М.В., Манохин В.Я. Расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на промышленной площадке и выбор эффективных мер по обеспечению безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 2. - С. 51-54.
3. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А. Защита атмосферы от выбросов и оценка условий труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 3. - С. 42-45.

4. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Особенности обеспечения безопасности труда и охрана окружающей среды на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 3. - С. 49-52.

5. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Разработка конструктивных решений по охране труда обеспечивающих обеспыливание выбросов на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. - № 2 (13). - С. 60-65.

6. Манохин М.В., Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин В.Я. Безопасность труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. - № 2 (13). - С. 76-82.

7. 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.

8. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В. Создание безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. - № 2 (13). - С. 83-88.

9. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение пожаровзрывобезопасности и безопасности труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 2. - С. 54-57.

10. Сазонова, С.А. Манохин В.Я., Николенко С.Д. Требования к безопасности труда на асфальтобетонных заводах при погрузочно-разгрузочных работах // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 2. - С. 57-60.

11. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение безопасности труда на асфальтобетонных и цементобетонных заводах при эксплуатации машин и оборудования // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 2. - С. 63-66.

12. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д. Экономическая эффективность мероприятий по безопасности труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. - № 2 (13). - С. 89-93.

13. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Влияние запыленности рабочей зоны операторов смесителей асфальтобетонных заводов на оценку безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. - Т. 9. - № 3. - С. 53-56.

---

**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: nikolenkorpbl@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

## **ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

**УДК 330:504**

**В.С. Муштенко, Е.А. Жидко, В.С. Ясакова**

### **ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАК ВАЖНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ДИАГНОСТИКИ РЕГИОНА**

*В статье рассмотрены основные цели экологического мониторинга и его значимость при проведении строительных работ для информационной поддержки принятия управленческих решений, касающихся природоохранной деятельности.*

**Ключевые слова:** *экологический мониторинг, окружающая среда, диагностика*

**V.S. Mushtenko, E.A. Zhidko, V.S. Yasakova**

### **ENVIRONMENTAL MONITORING AS AN IMPORTANT COMPONENT OF THE ENVIRONMENTAL DIAGNOSIS OF THE REGION**

*The article describes the main objectives of environmental monitoring and its significance when carrying out construction works for information support of managerial decision-making concerning environmental activities.*

**Keywords:** *environmental monitoring, environment, diagnostics*

С каждым днем все более актуальной проблемой мирового сообщества становится возрастающий риск для жизни и здоровья человека из-за снижения качества окружающей природной среды (ОС), постоянной угрозы крупных техногенных катастроф и деградации природных экосистем, непомерный груз отходов производства и потребления. Человечество и его хозяйственная деятельность в течение последнего столетия привели к серьезному загрязнению нашей планеты разнообразными отходами производства. Воздух, вода и почва в районах крупных промышленных центров часто содержат вещества, концентрация которых превышает предельно допустимую норму [1-9].

В связи с тем, что остро стоит вопрос об экологической безопасности, важным является диагностика и оценка состояния ОС. Диагностика является важнейшей частью экологического контроля, которое осуществляет государство. Проведение эффективной экологической политики требует разработки количественных оценок состояния ОС в масштабах страны и отдельных регионов. Каждый конкретный регион отличается своей спецификой, определяемой местными природными, экономическими, социальными и другими условиями, что делает необходимым выработку для каждого региона своей стратегии в области использования природных ресурсов и охраны ОС, а в более общем плане – стратегии устойчивого развития региона. Выбор той или иной природоохранной стратегии во многом определяет характер региональной экологической политики. Такие оценки необходимы для обоснованного выделения приоритетных проблем в области обеспечения экологической безопасности социально-экономического развития на различных территориальных уровнях. Безопасное и устойчивое (антикризисное) развитие хозяйствующих субъектов в новых условиях XXI века возможно достичь за счет своевременного обеспечения лиц, принимающих решения, качественной информацией о состоянии внешней и внутренней среды объекта [10-14].

Экологическую диагностику следует рассматривать в тесной связи с экологическим мониторингом, организация которого является важным условием жизнеобеспечения любого региона. Создание и функционирование специальной системы наблюдений и контроля за изменением состояния ОС под влиянием антропогенной деятельности обеспечивает формирование информационной базы [5,11-13], необходимой для выявления причин и источников неблагоприятных изменений в состоянии ОС и прогнозирования возможных изменений экологической ситуации в регионе. Таким образом, результаты экологического мониторинга составляют основу экологической диагностики региона.

Региональный экологический мониторинг, являясь частью общей системы экологической диагностики региона, который определяет количественные оценки, отражающие зависимости во взаимоотношениях между хозяйством, человеком и ОС, характеризующих связи «воздействие – изменения – последствия – состояние – требуемые природоохранные мероприятия» (рисунок).



Рисунок. Система связей «хозяйство региона - окружающая среда»

Установление соответствующих цепочек связей, идущих от источника воздействия на окружающую природную среду к самой природной среде, позволяет определить возникающие на той или иной территории различные виды воздействия на среду и всевозможные негативные последствия такого воздействия, что, в свою очередь, обуславливает выбор необходимых природоохранных и прочих мероприятий. С помощью экологического мониторинга представляется возможным количественно оценивать различные параметры, описывающие региональную хозяйственную систему с точки зрения состояния ОС и природных ресурсов. Тем самым обеспечивается информационная и

аналитическая база для более эффективной организации управления природопользованием и выработки стратегии природоохранной деятельности в регионе. Такая база должна включать по крайней мере следующие три группы данных:

- 1) характеристику фактического состояния окружающей природной среды;
- 2) оценку изменений в состоянии природной среды под влиянием хозяйственной и прочей деятельности;
- 3) прогноз возможных изменений в состоянии среды под влиянием намечаемого социально-экономического развития и оценку риска возникновения экологического неблагополучия.

Выполнение экологического мониторинга позволит:

- обеспечить выполнение норм и требований действующего природоохранительного законодательства;
- получать систематические оценки экологической обстановки на контролируемых участках в ходе реализации проекта;
- вырабатывать своевременные рекомендации по оптимальной корректировке производственной деятельности, обеспечивающие допустимый уровень воздействия на окружающую природную среду;
- оценить техногенную нагрузку на основные компоненты окружающей природной среды в течение строительства и эксплуатации производственного объекта;
- создать базы данных экологического состояния территории, охваченной наблюдениями.

Для оценки состояния ОС в регионе требуется, прежде всего, тщательно проанализировать различные факторы, влияющие на формирование экологической ситуации. Одним из важных результатов анализа исходного состояния ОС в регионе является выделение проблемных ситуаций (экологически наиболее опасных объектов и их сочетаний) и проблемных ареалов (частей территории с осложненной экологической обстановкой). Это особенно актуально для экологически неблагополучных регионов, поскольку позволяет выявить «узкие места» с экологических позиций и направить силы и средства в первую очередь на их расшивку.

Экологический мониторинг в строительстве решает достаточно большое количество разнообразных задач. С его помощью можно осуществлять контроль состояния ОС в целом, а также ее отдельных составляющих и компонентов. Ко всему прочему, такой вид мониторинга экологических систем позволяет контролировать техногенное влияние на природу, особенно это касается периода строительства промышленных объектов.

Чтобы строительные объекты были выполнены в соответствии с проектом и ОС - проектировать будущее здание нужно с мониторингом экологической ситуации на участке.

В основном подобные работы проводятся с целью выявления необходимой информации о качественном состоянии природной среды при проектировании и дальнейшем проведении строительных работ, а также для того, чтобы решить вопрос с природоохранными организациями [5,11-13].

Экологический контроль и мониторинг ОС необходим при строительстве:

- жилых домов, офисных строений, производственных объектов;
- инженерных сооружений и сетей коммуникаций;
- общественных парков, скверов и благоустройстве территории;
- автомобильных дорог и железнодорожных путей;
- промышленных, сельскохозяйственных и других помещений.

Определяются предельно допустимые нормы такого воздействия, осуществляется контроль и учет экологических и санитарных условий, допустимых для производства строительных работ на данном участке.

Экологический мониторинг при строительстве осуществляется в рамках статьи 67 Федерального Закона Российской Федерации от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей

среды» и действует в целях экологической безопасности и рациональному и безопасному использованию природных ресурсов. Мониторинг воздействия на ОС при строительстве имеет следующие задачи:

1. своевременное выявление или предотвращение нарушений в области экологии;
2. контроль над соответствием проводимых работ нормативно-правовым документам в сфере природопользования;
3. контроль соответствия проектных решений ведущимся строительно-монтажным работам;
4. экологический аудит строительной организации.

Экологический мониторинг при строительстве подразумевает два этапа проведения - мониторинг процесса строительства и мониторинг эксплуатации. Перед началом строительства необходимо провести инженерно-экологические изыскания, целью которых является разработка проектной документации для определения исходного состояния ОС и выявление объектов, нуждающихся в последующем контроле в процессе строительства. С целью наблюдения за объектами, которые возможно пострадают в процессе проведения строительно-монтажных работ, и организуется мониторинг воздействия на ОС при строительстве. В его процессе производятся наблюдения за уровнем техногенного воздействия строительства на ОС. Далее делается анализ полученных данных с учетом данных, полученных до начала строительства. Подвергаются изучению отдельные компоненты ОС, в отношении которых получены рекомендации на стадии инженерно-экологических изысканий. Также составляются отчеты, и полученные материалы проходят камеральную обработку.

Все вышеперечисленные мероприятия должны быть организованы силами заказчика строительного объекта или же организациями, к услугам которых он прибегает. Заказчик также должен организовать работу служб экологического мониторинга, которые будут выполнять контроль выполнения проектных решений с соблюдением всех природоохранных мер.

#### **Заключение**

Экологический мониторинг, производимый в период эксплуатации объекта, подразумевает длительное наблюдение за особенностями техногенного воздействия функционирующего объекта на ОС. Результаты, полученные в процессе мониторинга, используются для контроля над состоянием природной среды, проверки его на соответствие санитарно-гигиеническим нормам и разработки мер, направленных на защиту экологии.

#### **Список литературы**

1. Тихонова И.О. Мониторинг атмосферного воздуха: учеб. пособие /В.В. Тарасов, Н.Е. Кручинина.- М.: Форум: Инфра - М. 2007.
2. Матвиенко И.И. Мониторинг окружающей среды: учеб. Пособие /И.И. Матвиенко, Е.С. Лен.-Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2008.
3. Жидко Е.А., Муштенко В.С. Анализ состояния атмосферы в регионе и социально-экономические последствия загрязнения окружающей среды // Высокие технологии в экологии. - Воронеж, - 2008. - С. 69-74.
4. Жидко Е.А., Муштенко В.С. Методический подход к идентификации экологического риска, учитываемого в деятельности предприятия // Высокие технологии. Экология. 2011. № 1. С. 11-14.
5. Жидко Е.А. Методология исследований информационной безопасности экологически опасных и экономически важных объектов: монография. - Воронеж, 2015. 183 с.
6. Жидко Е.А., Колотушкин В.В., Соловьева Э.В. Теоретические основы проектирования и конструкции жидкостных пылеулавливающих устройств // Безопасность труда в промышленности. 2004. №2. С. 8 –11.

7. Жидко Е.А., Черных Е.М. Динамика частиц золы в выбросах дымовых труб // Экология и промышленность России. 2004. С. 38-39.
8. Сазонова С.А. Оценка надежности работы сетевых объектов // Вестник Воронежского института высоких технологий. 2016. №1(16). С. 40-42.
9. Сазонова С.А. Обеспечение безопасности гидравлических систем при реализации задач управления функционированием и развитием // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2016. № 1 (18). С.22-26.
10. Барковская С.В., Жидко Е.А., Морозов В.И., Попова Л.Г. Интегрированный менеджмент XXI века: проектное управление устойчивостью развития: учебное пособие. Воронеж, 2011. 168 с.
11. 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.
12. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Формализация программы исследований информационной безопасности компаний на основе инноваций // Информация и безопасность. 2012. Т.15. №. 4. С. 471-478.
13. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов / Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2013. № 4(13). С.53-60.
14. Сазонова, С.А. Методы обоснования резервов проектируемых гидравлических систем при подключении устройств пожаротушения // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2015. № 4 (17). С. 22-26.

---

**Муштенко Владимир Сергеевич**, к.физ-мат. наук, доцент, профессор кафедры математики ВГТУ, moucht@inbox.ru

**Жидко Елена Александровна**, к.т.н., доцент, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности ВГТУ, e-mail: [lenag66@mail.ru](mailto:lenag66@mail.ru), т. 89103454613

**Ясакова Валерия Сергеевна**, студентка.гр.3442 б ВГТУ, институт архитектуры и градостроительства, .hipp00@mail.ru

УДК 628.35

Л.В. Брындына, К.К. Полянский

## СПЕЦИФИЧНОСТЬ STREPTOMYCES CHROMOGENES SUBSP. GRAECUS 0832 К БЕЛКОВЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЯМ СТОЧНЫХ ВОД МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Изучена возможность очистки сточных вод актиномицетом Str. chromogenes subsp.graecus 0832. Микроорганизм обладает высокой флокулирующей способностью. Установлена высокая специфичность ферментных систем актиномицета к фибриллярным белкам сточных вод мясокомбинатов. Доказано, что ионы кальция в 1,5 раза повышают глубину гидролиза и обеспечивают высокий уровень деструкции белков. Предложена технологическая схема очистки сточных вод, обеспечивающая снижение ХПК на 88%, БПК – на 95%.*

**Ключевые слова:** сточные воды, биологическая очистка, белковые загрязнения.

L.V. Bryndina, K.K. Polyanskiy

## THE SPECIFICITY OF STREPTOMYCES CHROMOGENES SUBSP. GRAECUS 0832 TO PROTEIN WASTEWATER POLLUTION OF THE MEAT INDUSTRY

*Studied the possibility of wastewater treatment by actinomycete Str. chromogenes subsp.graecus 0832. The microorganism has high flocculating ability. The high specificity of enzyme systems to the fibrillar proteins of actinomycetes of sewage of meat-packing plants. It is proved that calcium ions 1.5 times increase the depth of hydrolysis and provide a high level of degradation of proteins. The proposed technological scheme of sewage treatment, reducing COD 88%, BOD – 95%.*

**Keywords:** wastewater, biological treatment, protein contamination.

**Введение.** Основная цель государственной политики в области взаимодействия общества и природы - обеспечение эффективного развития общества на основе рационального природопользования. Достижение этой цели должно обеспечивать экологическую безопасность страны, улучшение качества жизни и здоровья людей.

Существуют различные способы уменьшения вредного воздействия на окружающую среду. Но наиболее перспективными из них считаются безотходные или экологичные технологии. Такие технологии должны разрабатываться с учетом критериев, ограничивающих уровень воздействия на конкретную экосистему независимо от интересов человека, что позволит сохранить природное равновесие [2,5].

Интенсивное развитие производств по переработке мясного сырья привело к существенной нагрузке на окружающую среду сопровождающееся увеличением объемов сточных вод и их осадков. В ряде случаев это воздействие значительно превосходит самоочищающие возможности природной среды.

В процессе переработки мяса образуются технологические сточные воды, характеризующиеся высокой загрязненностью биоразлагаемыми органическими веществами [3]. Наиболее приемлемым способом очистки таких стоков является биологическая очистка. Она максимально приближена к естественным процессам самоочищения водоемов. Но для протекания процесса очистки сточных вод с наилучшим эффектом необходима специфичная, адаптированная к данному стоку микрофлора, содержащая определенные ферментные системы [1,6].

Поэтому перед нами была поставлена задача: обосновать целесообразность использования специфичных для загрязнений стоков мясной отрасли микроорганизмов в качестве биофлокулянтов.

### Выбор микроорганизма-деструктора трудноразлагаемых белков сточных вод.

Так как среди белковых загрязнений сточных вод мясокомбинатов большую проблему создают фибриллярные белки из-за своей высокой прочности и обычными микроорганизмами практически не усваиваются, то нами была проведена оценка 50 штаммов актиномицетов на способность к деградации органических примесей сточных вод мясокомбинатов, а именно фибриллярных белков.

Сравнительная характеристика биосинтетической способности изученных микроорганизмов показала, что протеолитическая активность присуща большому количеству актиномицетов. Так, из 50 штаммов исследуемых микроорганизмов, 48 – обладали способностью разрушать белки в различной степени. Кератиная активность проявилась лишь у 30 штаммов из 50. Наибольший флокулирующий эффект ( $D = 1,22$ ) показал *Str. chromogenes subsp. graecus* 0832. При этом у него же были максимальные значения протеолитической ( $2,204 \text{ ед/см}^3$ ) и кератиновой активности ( $3,00 \text{ ед/см}^3$ ) [4].

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что уровень флокулирующего эффекта зависит от величины ферментативной активности: чем она выше, тем выше эффект. Возможно, это связано с тем, что интенсивное высвобождение внеклеточных ферментов актиномицетов увеличивает количество растворимого белка в стоке, что активизирует ферментные системы и способствует более интенсивному гидролизу этих белков. В свою очередь гидролиз белков приводит к росту общего числа полярных групп, которые ориентируясь в пространстве, образуют прочный адсорбционный слой. На него сорбируется следующий и т.д. В конечном итоге повышается общий эффект флокуляции.

**Сорбционные свойства актиномицета *Str. chromogenes* s.g. 0832.** Зависимость степени гидролиза белков от продолжительности воздействия ферментного комплекса *Str. chromogenes* s.g. 0832 позволяет отметить, что интенсивное расщепление белков кератина и коллагена происходит за первый час и достигает своего наибольшего значения 88% (кератин) и 69% (коллаген) к 4–5 часам. Гемоглобин и миоглобин практически не подвергаются воздействию ферментных систем данного микроорганизма (рис.1).

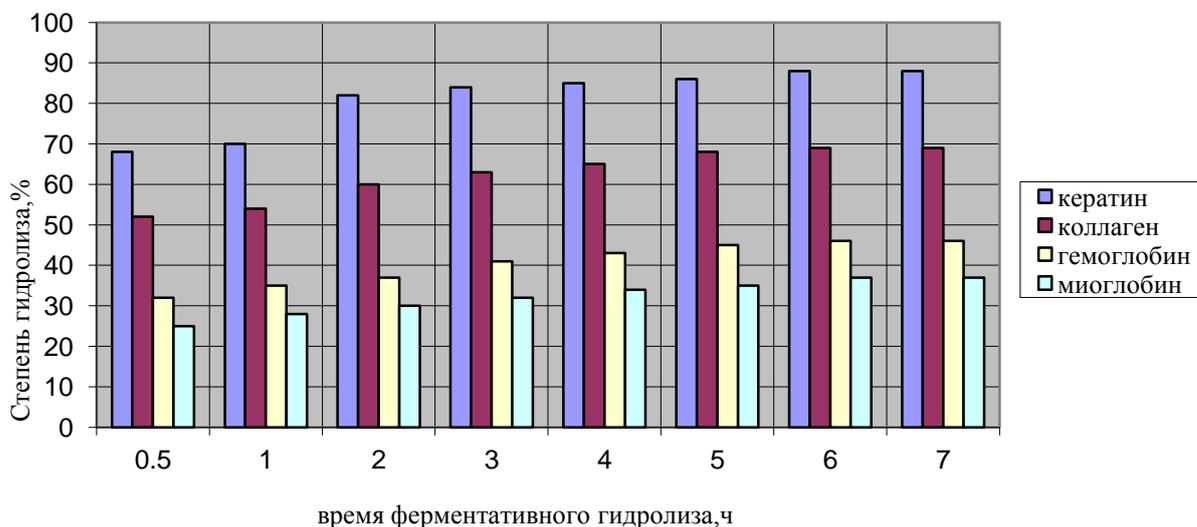
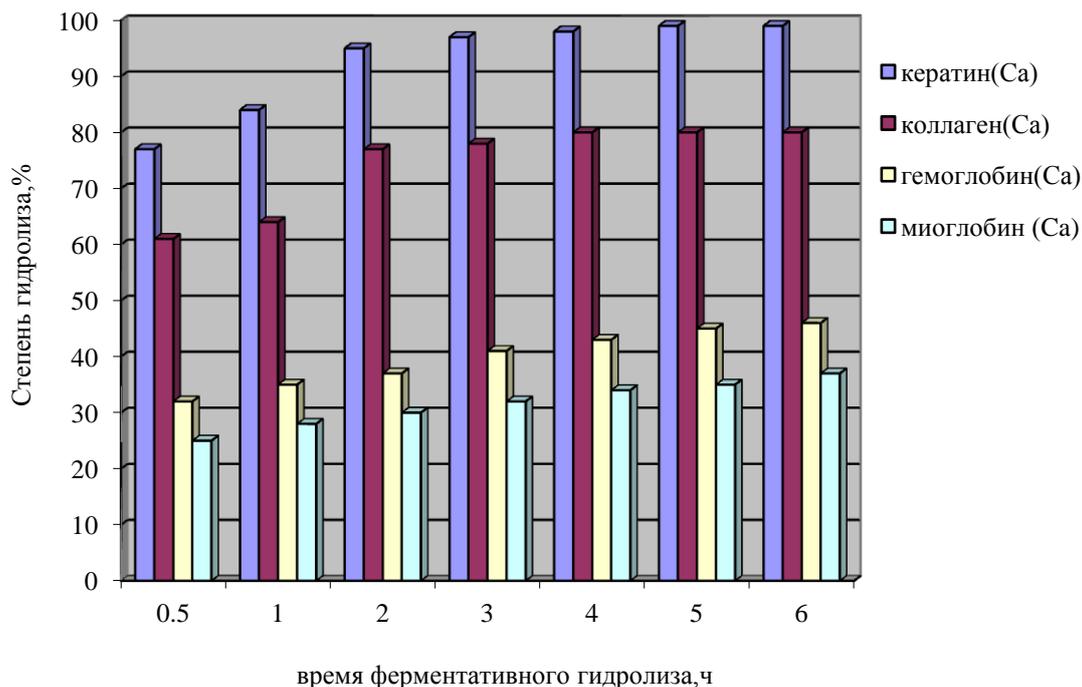


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза белков от продолжительности воздействия ферментного комплекса *Streptomyces chromogenes* s.g 0832

Следует особо подчеркнуть, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  являются весьма эффективными активаторами ферментного комплекса данного микроорганизма. В присутствии кальция содержание аминокислот в гидролизатах увеличивается в 1,5 раза в сравнении с контрольными образцами. Уже после 2-х часов гидролиза 95% белка кератина и 77% белка коллагена переходит в растворимую форму, достигая 98% и 80% соответственно к 4 часам (рис.2).



**Рис. 2. Зависимость степени гидролиза белков от продолжительности воздействия ферментного комплекса *Streptomyces chromogenes* s.g 0832 в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$**

Проведенные исследования показали, что под действием ферментных систем *Streptomyces chromogenes* s.g 0832 происходит интенсивная деструкция белков. Аминокислотная фракция к 5 часам гидролиза составляет от 49,5 % - 69,9% в гидролизате без ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , до 65,5 – 89,0 % в их присутствии (табл.1).

Переход коллагена и кератина в растворимую форму за счет ферментативного гидролиза *Streptomyces chromogenes* s.g 0832 позволил увеличить количество гидрофильных остатков аминокислот на поверхности белка, что в свою очередь привело к увеличению адсорбции.

При адсорбции белков на клетках актиномицета происходят конформационные изменения структуры молекулы, т.е. происходит частичная или полная «денатурация» белка. Они разворачивают свои пептидные цепи и образуют прочные пространственные пленочные структуры («сшивание» межфазных адсорбционных слоев – МАС). Такие конформационные изменения структуры молекул белка в граничных условиях являются необратимыми, что отличает адсорбцию белков от классической адсорбции.

Кроме этого, бактериальные клетки могут за счет сил взаимного притяжения и отталкивания, агрегироваться и удерживаться друг относительно друга с помощью дополнительных механизмов фиксации (тейхоевые кислоты, белки наружной мембраны и др.). Возможно, в удерживании микроорганизмов на белковых молекулах принимают участие полисахаридные волокна клеточной стенки бактерии, основная функция которого – адгезия к различным субстратам. Комплекс адсорбирующих приспособлений позволяет микроорганизмам достаточно прочно фиксироваться на частицах.

На основании проведенных исследований была разработана технологическая схема очистки сточных вод предприятий мясной промышленности актиномицетом *Str. chromogenes* s.g. 0832 (рис.3).

Таблица 1

Динамика накопления продуктов ферментативного гидролиза белков

Продолжительность гидролиза, ч	Содержание в 100 дм <sup>3</sup> гидролизата, %											
	Растворимый белок				Пептиды				Аминокислоты			
	кератин		коллаген		кератин		коллаген		кератин		коллаген	
	К*	Ca <sup>2+</sup>	К	Ca <sup>2+</sup>	К	Ca <sup>2+</sup>	К	Ca <sup>2+</sup>	К	Ca <sup>2+</sup>	К	Ca <sup>2+</sup>
0	4,0	4,2	4,2	4,3	1,1	1,4	0,5	0,7	0	0	0	0
0,5	18,4	4,5	30,3	26,0	3,9	1,5	6,2	4,7	56,3	82,2	42,0	57,3
1	18,7	4,7	32,4	28,4	4,5	1,8	9,3	4,4	61,3	87,1	45,3	60,2
2	20,3	4,7	35,7	30,1	4,7	2,2	2,1	2,5	61,3	88,4	46,7	62,4
3	20,3	6,1	36,3	28,5	5,4	2,4	2,1	2,0	63,0	88,6	48,1	64,5
4	19,7	5,5	35,7	24,6	5,7	3,2	6,0	7,3	65,7	88,9	49,3	65,1
5	17,5	5,1	36,8	25,3	5,7	3,6	6,7	7,5	69,9	89,0	49,5	65,2

К\* - гидролиз белков без добавления ионов Ca<sup>2+</sup>

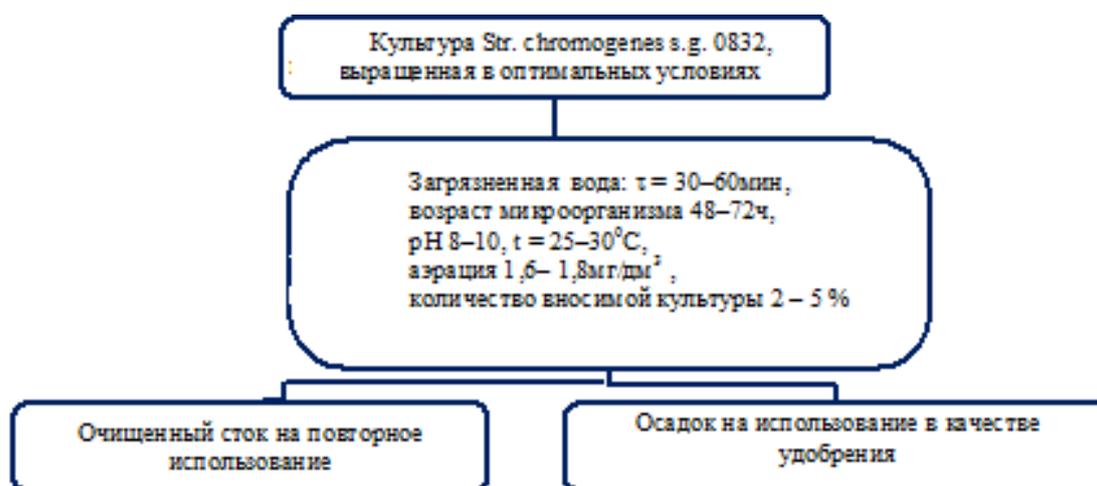


Рис. 3. Схема очистки загрязненных вод мясоперерабатывающих предприятий биофлокулянтom *Str. chromogenes s.g 0832*

При проведении очистки сточных вод в этих условиях удалось снизить ХПК на 88%, БПК – на 95%, при этом уменьшается содержание хлоридов, сульфатов и других компонентов (табл.2).

Таблица 2

## Физико-химический состав сточных вод

Показатели состава сточных вод	Концентрация веществ в стоке, мг/дм <sup>3</sup>		
	До очистки	После очистки Str. chromogenes s.g. 0832	По нормативным требованиям
рН	7,96	6,76	6-8,5
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	649,2	73,8	350
Взвеш. Вещества, мг/ дм <sup>3</sup>	188,9	8,9	15
БПК <sub>полн</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	260,0	16,4	90
Хлориды, мг/ дм <sup>3</sup>	761,6	10,7	350
Сульфаты, мг/ дм <sup>3</sup>	116,0	8,2	500
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	1518,5	10,4	500
Азот аммонийный, мг/ дм <sup>3</sup>	30,8	0,12	2,0
Азот нитратов, мг/дм <sup>3</sup>	14,45	0,09	1,0
Азот нитритов, мг/дм <sup>3</sup>	0,12	0,003	1,0
Жиры, мг/ дм <sup>3</sup>	9,0	0,09	20

**Выводы.** Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что Str. chromogenes s.g. 0832 может быть рекомендован для удаления из сточных вод органических загрязнений. Благодаря наличию специфических протеиназ в ферментативном комплексе актиномицета Str. chromogenes s.g. 0832 повышается возможность гидролиза труднорастворимых белковых фракций и общий эффект очистки значительно увеличится.

## Список литературы

1. Багаева Т.В., Зинурова Е.Е. Поиск новых перспективных форм биофлокулянтов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2008. Т.150, кн.2. С. 8 - 21.
2. Бабенко Ю.Д. Очистка воды коагулянтами. – Москва: Наука, 2000. 478с.
3. Баран А.А., Соломенцева И.М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке // Химия и технология воды. 1983. Т. 5, № 2. С. 120-137.
4. Брындина Л.В., Полянский К.К., Корнеева О.С. Влияние ферментных систем на эффективность очистки сточных вод // Мясная индустрия. 2015. №10. С.47-49.
5. Запольский А.К. Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение, – Ленинград: Химия, 1987. 208с.
6. Звягинцев Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. – Москва: МГУ, 1973. 176с.

**Брындина Лариса Васильевна** - к.т.н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, e-mail: bryndinv@mail.ru

**Полянский Константин Константинович** - д.т.н., профессор, Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова

УДК 504:351.77

Е.И. Головина, И.А. Иванова, В.Я. Манохин

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ЛИТЕЙНЫХ ЦЕХОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Изучение экологической безопасности рабочей зоны литейных цехов машиностроительного производства является основной целью работы. Произведен анализ опасных и вредных факторов литейного производства, к которым относятся высокие концентрации пыли и вредных газов, выделяющихся на различных этапах технологического процесса. На основании теоретических и экспериментальных данных дана оценка дисперсности пыли, сделан вывод о несовершенстве системы пылеулавливания.*

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, рабочая зона, дисперсность, пыль, концентрация, гранулометрический анализ, литейное производство.

E.I. Golovina, I.A. Ivanova, V.Ya. Manokhin

## ENVIRONMENTAL SAFETY WORKING ZONE OF FOUNDRY SHOPS ENGINEERING PRODUCTION

*The study of environmental safety working zone of foundry shops of machine-building production is the main purpose of the work. The analysis of dangerous and harmful factors of the foundry, which include a high concentration of dust and harmful gases emitted at different stages of the process. On the basis of theoretical and experimental data the estimation of dispersion of dust, the conclusion about the imperfection of the system of dust collection.*

**Keywords:** environmental safety, work area, dispersion, dust concentrations, particle size analysis, foundry.

**Введение.** В технологии литейного производства на различных этапах технологического процесса, выделяются высокие концентрации пыли и вредных газов. Целью исследования является оценка дисперсного состава пыли, который определяет гигиеническое состояние рабочей зоны литейного производства. В технологии литейного производства на различных этапах технологического процесса, выделяются высокие концентрации пыли и вредных газов.

При выполнении технологических процессов изготовления отливок, которые характеризуются большим числом операций, выделяются пыль, аэрозоли и газы [2].

Пыль, основной составляющей которой является кремнезём, образуется при приготовлении и регенерации формовочных и стержневых смесей, плавке литейных сплавов в различных плавильных агрегатах, выпуске жидкого металла из печи, внепечной обработке его и заливке в формы, на участке выбивки отливок, в процессе обрубки и очистки литья, при подготовке и транспортировке исходных сыпучих материалов [5,6].

**Теоретическая часть.** В воздушной среде литейных цехов, кроме пыли, выделяется большое количество оксида углерода, углекислого и сернистого газа, азота и его окислы, водорода и др. К источникам загрязнения относятся плавильные агрегаты, печи термической обработки, сушилка для форм, стержней и ковшей и т.п. [4,8].

Источниками загрязнений являются плавильные агрегаты, печи термической обработки, сушилка для форм, стержней и ковшей и т.п.

Литейный цех машиностроительного производства располагается в городской застройке. Степень экологической безопасности определяется микроклиматом в зоне дробеструйной установки и межкорпусной зоне завода (при рассеивании выбросов) [7].

В этой связи, экологическая безопасность литейного производства определяет микроклимат внутренней среды (рабочей зоны) и в межкорпусной зоне при рассеивании выбросов.

Для здоровья работников опасна пыль, которая содержит свободную двуокись кремния -  $\text{SiO}_2$  (кремнезем). Количество кремнезема 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 - 3-37%. Ядовитость кремнезема очень мала, но всё же при длительном вдыхании происходят медленно развивающиеся изменения в легких. Выявлена прямая зависимость между весовой концентрацией пыли в воздухе и заболеваемостью дышащих людей [3].

Степень загрязнения атмосферного воздуха в зоне работы операторов и на территории предприятия в значительной степени зависит от технического состояния пылеулавливающего оборудования, его эффективности и качества проведения регламентных работ. Состояние воздуха рабочей зоны литейного производства, как правило, не соответствует нормативным гигиеническим требованиям. Предельно допустимая концентрация пыли в рабочей зоне (ПДКр.з.) зависит от содержания  $\text{SiO}_2$  в частности, при  $\text{SiO}_2 \leq 10\%$  ПДКр.з. = 10 мг/м<sup>3</sup>, а фактическое содержание  $\text{SiO}_2$  находится в диапазоне от  $\text{SiO}_2 = 35-50\%$  [1] и почти по всем участкам литейного производства сопровождается наличием кварца, ПДКр.з. принимается равным 2 мг/м<sup>3</sup>. Это и определяет более жесткий подход к оценке санитарного состояния рабочей зоны литейного цеха и эффективности инженерно-технических мероприятий по снижению выбросов вредных веществ.

**Экспериментальная часть.** Для исследования пыли использовали метод гранулометрического анализа, в основе которого лежит зависимость между размером и скоростью движения тела в вязкой среде (газе или жидкости) под действием гравитационных или центробежных сил.

Определение гранулометрического состава предоставленной пробы порошка производилась методом лазерной дифракции, реализуемой на лазерном анализаторе частиц Fritsch NanoTec «ANALISSETTE 22» (рис. 1) с пакетом управляющих программ Fritsch Mas control, в соответствии с требованиями ISO 13320-2009. в Центре коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова.

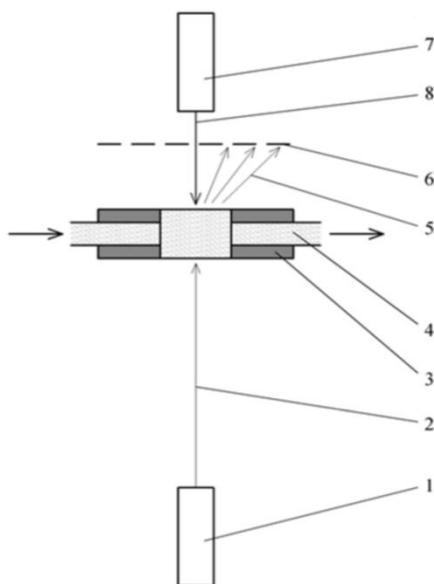


Рис. 1. Оптическая часть лазерного анализатора частиц Analysette-22 NanoTec:

1 – передний лазер; 2 – луч переднего лазера; 3 – измерительная ячейка; 4 – дисперсная среда, содержащая образец; 5 – рассеянное образцом лазерное излучение; 6 – детектор; 7 – задний лазер; 8 – луч заднего лазера

В работе использовалась модель Фраунгофера. Данная модель используется только для образцов с частицами крупнее 0,1 мкм (100 нм).

**Обсуждение результатов.** По результатам проведенного анализа определен гранулометрический состав представленных проб. Результаты приведены в таблице, на рисунке 2.

Таблица

Гранулометрический состав пробы, % -ое содержание частиц определенного размера

Значение,%	размер частиц, мкм	Значение,%	размер частиц, мкм	Значение,%	размер частиц, мкм
5.0%	<= 19.285 мкм	10.0%	<=26.295мкм	15.0%	<=30.679мкм
20.0%	<=34.802мкм	25.0%	<=38.617мкм	30.0%	<=42.615мкм
35.0%	<=46.354мкм	40.0%	<=50.105мкм	45.0%	<=53.895мкм
50.0%	<=57.549мкм	55.0%	<=61.440мкм	60.0%	<=65.570мкм
65.0%	<=70.497мкм	70.0%	<=75.998мкм	75.0%	<=82.355мкм
80.0%	<=89.220мкм	85.0%	<=97.614мкм	90.0%	<=115.049мкм
95.0%	<=162.398мкм	99.0%	<=189.947мкм		

В таблице 1 фиксирован размер частиц, в результате получено частицы размером меньше или равно 115.049 мкм в пробе содержится менее 90 %, а крупных частиц (более 115.049 мкм) 10%. Частицы такого размера являются опасными для здоровья человека, так как вызывают пневмокониозы, а при наличии пленки SiO<sub>2</sub> силикозы.

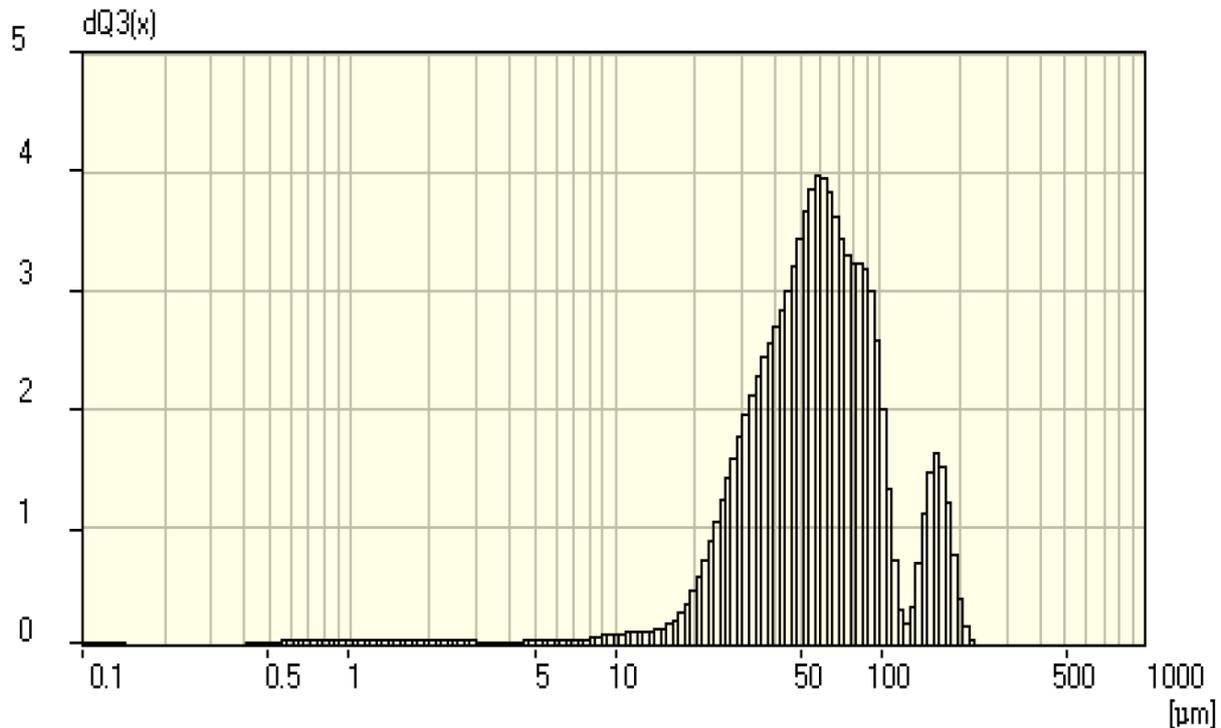


Рис. 2. Графические результаты измерения дисперсного анализа пылевых частиц.

### **Заключение.**

1. Анализ структуры пыли, образующейся на дробеструйном участках в процессе гранулометрического анализа показало, что частицы размером 115 мкм и более составляют менее 10%. В пробе содержится максимальное количество пыли мелко- и среднедисперсной.
2. Состояние воздуха в литейном цехе характеризуется превышением фактических концентраций вредных веществ над предельно допустимой концентрацией рабочей зоны.
3. В результате использования лазерного анализатора типа Fritsch NanoTec «ANALISETTE 22» установлена высокая стабильность и точность показаний дисперсного состава.

### **Список литературы**

1. Белов С.В., Охрана окружающей среды. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1991. 319 с.
2. Головина Е.И. Опасные и вредные факторы литейного производства и их влияние на состояние атмосферы в рабочей зоне // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, № 23. С. 126–131.
3. Головина Е.И., Манохин В.Я., Иванова И.А. Оценка опасных факторов литейного производства / Комплексные проблемы техносферной безопасности - материалы Международной научно-практической конференции. 2016. С. 170–173.
4. Емельянова, А.П. Технология литейной формы. - М.: Машиностроение, 1986. 224 с.
5. Иванова И.А. Определение коэффициента экологической опасности литейного производства // Вестник ДГТУ. 2010. Т.10, № 3 (46). С. 406–409.
6. Иванова И.А., Манохин В.Я. Оценка дисперсного состава пыли участка черного литья // Вестник ДГТУ. 2010. Т.10, №2 (45). С. 200–204.
7. Иванова И.А., Манохин В.Я., Головина Е.И. Оценка запыленности рабочей зоны дробеструйного участка и выбивных решеток литейного производства Комплексные проблемы техносферной безопасности - материалы XI Международной научно-практической конференции. г. Воронеж, 2015.
8. Рекомендации по делению предприятий на категории опасности в зависимости от массы и видового состава выбрасываемых в атмосферу загрязняющих веществ / Госкомприроды СССР. - М., 1988.

---

**Головина Елена Ивановна** – заместитель декана по учебной работе, старший преподаватель кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного технического университета. E-mail: u00111@vgasu.vrn.ru. Тел. 8 (473)271-53-21.

**Иванова Ирина Александровна** - к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного технического университета. E-mail: ivanova-eco@mail.ru. Тел. 8 (473)271-30-00.

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

УДК 004.056

В.С. Муштенко, Е.А. Жидко

## ПАРАДИГМА УПРАВЛЕНИЯ ЦИКЛАМИ ИНФОРМАЦИОННОЙ И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ПОДДЕРЖКИ ЗАЩИЩЁННОСТИ ХОЗЯЙСТВУЮЩЕГО СУБЪЕКТА

*В статье в свете требований Доктрины информационной безопасности Российской Федерации рассматривается моделирование взаимосвязанного развития внешней и внутренней среды хозяйствующего субъекта, прогнозирование его возможных исходов в масштабе времени, близком к реальному. Математическое моделирование информационной безопасности объекта предназначено для обеспечения управления циклами эффективной информационной и интеллектуальной поддержки устойчивости его развития.*

**Ключевые слова:** *информационная безопасность, математическое моделирование, прогнозирование.*

V.S. Mushtenko, E.A. Zhidko

## PARADIGM of MANAGEMENT of CYCLES INFORMATION AND INTELLECTUAL SUPPORT SECURITY BUSINESS ENTITY

*In light of the requirements of the information security Doctrine of the Russian Federation, The article considers modeling the interrelated development of external and internal environment of the entity, the prediction of its possible outcomes on the time scale close to real. Mathematical modelling information security facility designed to ensure the effective management cycles information and intellectual support the sustainability of its development.*

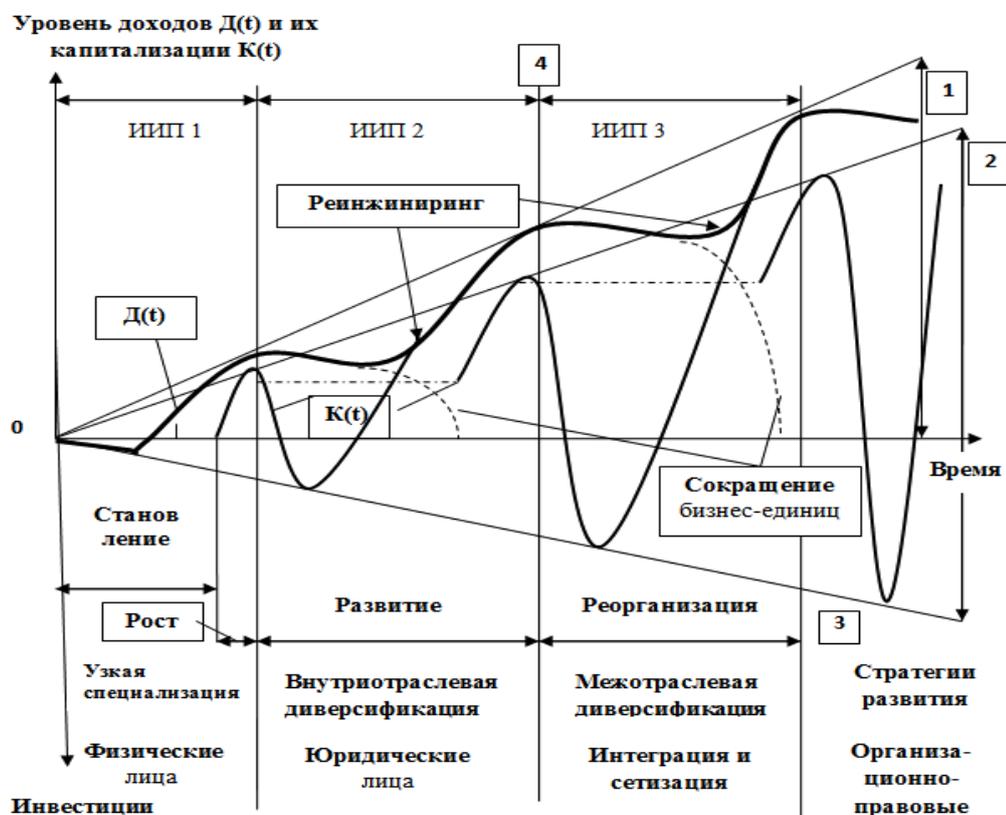
**Keywords:** *information security, mathematical modeling, forecasting*

Известно [1], что безопасное и устойчивое (антикризисное) развитие (БУР) хозяйствующего субъекта (ХС) в новых условиях XXI века возможно достичь за счет своевременного обеспечения лиц, принимающих решения, качественной информацией о состоянии внешней и внутренней среды ХС.

БУР ХС должно обеспечиваться в различных сферах их деятельности в условиях противоборства договаривающихся сторон (сторона А и В) на политической арене (контекст) и конкурентной борьбы в социально-эколого-экономической сфере (аспект) в условиях информационной войны между злоумышленником (сторона А) и лицом, принимающим решения (ЛПР) (сторона В) об адекватном реагировании на угрозы со стороны А.

Согласно проведенным исследованиям [1-8], система управления циклами информационной и интеллектуальной поддержки защищённости ИИПЗ ХС, его системы информационной безопасности (СИБ) от угроз нарушения их информационной безопасности (ИБ) предназначена для программно-целевого планирования траектории их БУР. Процесс формирования такой траектории базируется на проектировании и перепроектировании облика ХС, его СИБ, программирования и перепрограммировании траектории их развития, близких к оптимальным, адаптивных к реально складывающейся обстановке в статике и динамике. На рис. 1. приведена синтаксическая модель процесса формирования траектории антикризисного развития ХС, его СИБ [1,2]. В этом случае необходимо своевременное получение качественной меры информации о степени опасности угроз нарушения ИБ ХС, его СИБ, приемлемости их последствий, адекватности реакции на угрозы. В условиях информационной войны, других факторов, оказывающих существенное влияние на своевременность получения необходимой и достаточной качественной меры информации, возникает проблема эффективного управления циклами ИИПЗ ХС, его СИБ.

Согласно результатам проведенных исследований, такая проблема может быть разрешена на основе нормирования насыщенности меры информации достоверными и полезными сведениями о реально складывающейся и прогнозируемой обстановке. Сформулируем основные положения разработанной авторами парадигмы (концепции и принципов) разрешения проблемы обеспечения эффективного управления циклами ИИПЗ ХС, его СИБ [9,10].



**Рис. 1.** Синтаксическая модель процесса проектирования траектории устойчивого развития ХС, его СИБ по форме хозяйствования 5С, где: ИИП 1,2,3 – инновационно-инвестиционные проекты периодов становления и роста, развития, реорганизации и защиты; 1,2,3,4 – самоокупаемость, самофинансирование, самоуправление, самостоятельность в принятии решений на внедрение проекта, базирующегося на согласовании интересов договаривающихся сторон

### Концепция

**Утверждение 1.** Эффективное управление циклами ИИПЗ ХС базируется на нормировании насыщенности необходимой «И» потенциально возможной «И» реально доступной меры информации достоверными и полезными сведениями о реально складывающейся обстановке во внешней и внутренней среде ХС, его СИБ в статике и динамике условий.

**Утверждение 2.** Методология нормирования разрабатывается на основе:

- введения лингвистической переменной вида: «имя состояния защищенности ХС, его СИБ от угроз нарушения их ИБ», правило образования которого по определению равно правилу составления формулы Бэкуса-Наура [11];
- использования математической модели такой переменной и введения начала отсчёта состояний, разработки их градаций;
- разработки системы координат, измерительных шкал и норм ИИПЗ ХС, его СИБ от угроз нарушения их ИБ в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке [12].

**Утверждение 3.** С целью обеспечения эффективного управления циклами ИИПЗ ХС, вводятся критерии оптимизации и адаптации меры информации, необходимой и достаточной для адекватной реакции на угрозы в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке. Разрабатываются правила принятия решений о целесообразности применения высоких

информационных и интеллектуальных технологий для поддержки требуемого уровня защищенности ХС, его СИБ в статике и динамике [1,2].

В результате формируется научно-методическое обеспечение (НМО) управления циклами ИИПЗ ХС, его СИБ как завершающего этапа исследований ИБ ХС, на основе применения единого подхода и алгоритма с использованием единой шкалы оценки их защищенности от угроз нарушения ИБ с негативными последствиями [12,13].

### **Принципы**

**Принцип 1.** Распознавание ситуации базируется на правилах принятия решений о необходимой «И» потенциально возможной «И» реально доступной для ЛПР меры информации в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке во внешней и внутренней среде ХС.

Для разработки таких правил целесообразно воспользоваться:

- требованиями к мере информации, которые устанавливаются исходя из целевого и функционального назначения различных этапов жизненного цикла ХС;
- градациями меры осведомленности ЛПР по ситуации, предложенными И.Ансоффом [14];
- градациями типовых исходов информационной войны на основе оценки возможностей достижения целей ХС, предложенной А.А.Харкевичем (рис.2)[15].

**Принцип 2.** В интересах обеспечения требований к мере информации, необходимой и достаточной для эффективного управления циклами ИИПЗ ХС целесообразно разработать сбалансированную по цели, месту и времени, диапазону условий и полю проблемных ситуаций систему показателей эффективности управления циклами ИИПЗ [8]. На её основе формируется адекватная система координат, измерительных шкал и норм защищенности ХС от угроз нарушения их ИБ как функции меры информации.

**Принцип 3.** В качестве критерия оптимизации методов и СИБ целесообразно воспользоваться следующим критерием, принятым в антикризисном управлении на основе инноваций [16].

*«Антикризисные инновационно-инвестиционные проекты должны быть: малобюджетными, иметь короткий срок окупаемости и длительный срок полезной жизни, отличаться пониженными рисками, основываться на чётком и убедительном для сторонних инвесторов бизнес-плане». Сетевой график антикризисного проекта должен иметь критический путь, то есть такой, чтобы по всем остальным работам проекта оставались свободные резервы для манёвра ими по ситуации и результатам [17]*

**Принцип 4.** Возможность реализация таких критериев устанавливается по результатам исследований на модели инновационной деятельности, приведенной на рис.3. В интересах оперативного управления антикризисным функционированием действующих организаций финансово-промышленные группы размещают свой венчурный капитал, как правило, в завершающие этапы НИОКР.

Это даёт возможность: воспользоваться уже готовой базой новаций; выбрать из неё те, что отвечают заданным критериям; заранее адаптировать технологии их производства к реальным возможностям организации; сократить затраты, в том числе и временные на разработку и внедрение новаций.

Такой, исторически сложившийся подход от реально достижимого к потенциально возможному и необходимому малоэффективен в современных условиях.

Требуется обратный ход: от необходимого к потенциально возможному и реально достижимому. Другими словами, необходимо идти от требований к защищенности ХС к требованиям повышения уровня развития науки, техники и технологий разрешения проблемы ИБ, их внедрения в практику в упреждающие сроки.

В результате меняется сущность требований к управлению циклами ИИПЗ ХС, его СИБ от угроз нарушения их БУР. В интересах реализации новых требований по информационной обеспеченности эффективного управления циклами ИИПЗ необходимо

сформировать задание на прогноз недостающих исходных данных, повышение достоверности, точности и полезности реально имеющихся данных.

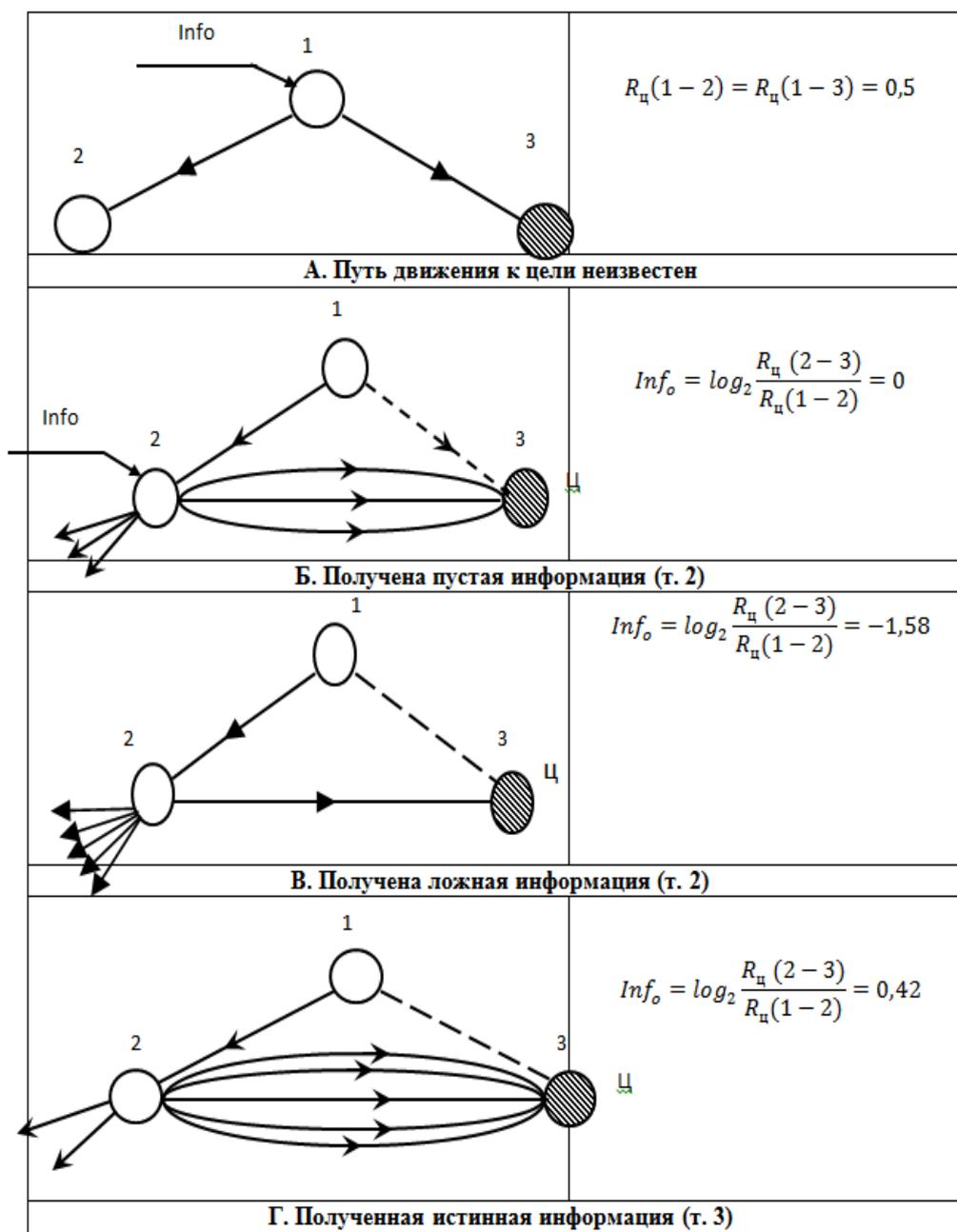


Рис. 2. Типовые пути движения к цели по Харкевичу А.А.

Выполнение такого задания должно базироваться на применении высоких информационных и интеллектуальных технологий [2].

Перечень задач, которые необходимо решать в этом случае, был сформулирован [1,2] при разработке правил распознавания ситуации и результатов (исходов) дуэли по А.А.Харкевичу [15], согласно данным рис.2.

### Вывод

НМО управления циклами ИИПЗ ХС, его СИБ от угроз нарушения их ИБ предназначено для поддержания БУР в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке XXI века.

НМО базируется на выполнении следующих операций.

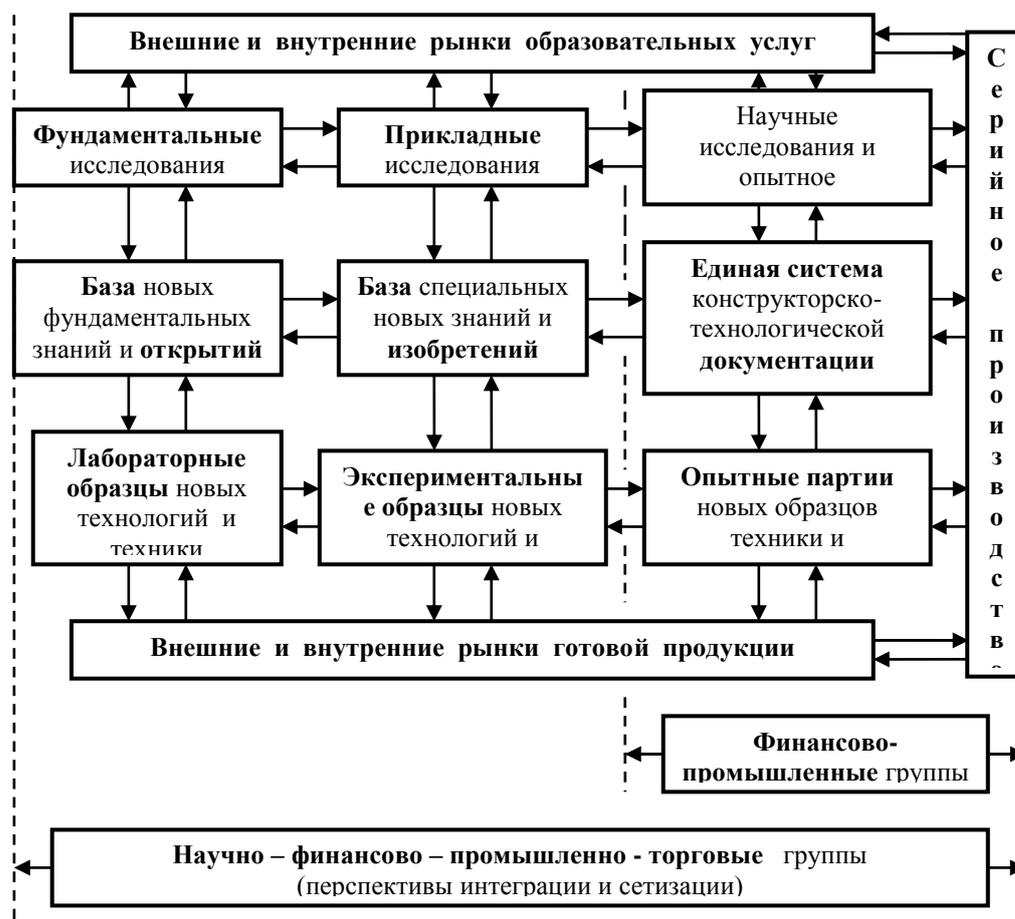


Рис. 3. Синтаксическая модель инновационно-инвестиционного проектирования и внедрения его результатов в практику

1. Предпрогнозные исследования исторически сложившихся межстрановых и внутристрановых, межличностных и внутриличностных отношений; синтез законов и закономерностей исходов дуэли между сторонами А и В в различных регионах в заданном контексте, аспектах, условиях.

2. Формирование априорной панорамы в виде классификаторов по основаниям [1]. SWOT анализ намерений и действий участников дуэли. Построение приоритетного ряда стран, их интегрированных блоков по мере убывания их привлекательности для заключения соглашений и коллективной безопасности и взаимовыгодном сотрудничестве.

Выделение в ряду тех из них, которые несут угрозы нарушения ИБ ХС, с критическими и/или неприемлемыми последствиями для ЛОГ.

3. Анализ намечившихся тенденций в изменениях намерений и действий участников дуэли, оценка степени опасности угроз, приемлемости их возможных последствий.

4. Формирование апостериорной панорамы возможных исходов дуэли в условиях управления циклами ИИПЗ ХС, его СИБ от угроз нарушения их ИБ. Постановка данных такой панорамы на отслеживание.

5. С учётом вышеизложенного правила принятия решений по адекватной реакции на угрозы нарушения в статике и динамике условий XXI века формулируются в виде правила:

«если (приводится имя типовой ситуации), то (называется имя близких к оптимальными и адаптивных к изменениям ситуации способов и средств противодействия угрозам), иначе (называется имя неприемлемого исхода дуэли между сторонами А и В)».

## Список литературы

1. Барковская С.В. Жидко Е.А., Морозов В.И., Попова Л.Г. Интегрированный менеджмент XXI века: проектное управление устойчивостью развития: учебное пособие. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. Воронеж, 2011. 168 с.
2. Жидко Е.А. Высокие интеллектуальные и информационные технологии интегрированного менеджмента XXI века: монография. - Воронеж, 2014. 76 с.
3. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Формализация программы исследований информационной безопасности компаний на основе инноваций // Информация и безопасность. 2012. Т.15. №.4. С. 471-478.
4. 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.
5. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов // Инженерные системы и сооружения. 2013. № 4 (13). С. 53-60.
6. Жидко Е. А., Попова Л. Г. Информационная и интеллектуальная поддержка управления развитием социально-экономических систем // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2014. № 10 (93). С. 12-19.
7. Жидко Е.А., Попова Л. Г. Парадигма информационной безопасности компании // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2016. № 1 (108). С. 25-35.
8. Авсентьев О. С., Жидко Е. А. Обоснование требований к уровню информационной безопасности объекта защиты // Вестник Воронежского института МВД России. 2016. № 1. С. 33-43.
9. Жидко Е. А., Попова Л. Г. Концепция системного математического моделирования информационной безопасности // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2 (21). – URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/157EVN214.pdf> (дата обращения 30.01.2016).
10. Жидко Е. А., Попова Л. Г. Принципы системного математического моделирования информационной безопасности // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2 (21). – URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/169EVN214.pdf> (дата обращения 30.01.2016).
11. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Системное математическое моделирование устойчивого (антикризисного) развития хозяйствующих субъектов по формуле Бэкуса-Наура // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. -2016. №1.(18). С.27-31.
12. 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.
13. Жидко Е.А. Методология формирования единого алгоритма исследований информационной безопасности // Вестник Воронежского института МВД России. -2015. № 1. С. 62-69.
14. Ансофф И. Стратегическое управление /И.Ансофф. М.;1989. 358 с.
15. Харкевич А.А. О ценности информации // Проблемы кибернетики, № 4 (1960).
16. Валдайцев С.В. Антикризисное управление на основе инноваций: учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 232 с.
17. Сазонова С.А. Методы обоснования резервов проектируемых гидравлических систем при подключении устройств пожаротушения // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2015. № 4 (17). С. 22-26.

---

**Муштенко Владимир Сергеевич**, к.физ-мат. наук, доцент, профессор кафедры математики ВГТУ, [moucht@inbox.ru](mailto:moucht@inbox.ru)

**Жидко Елена Александровна**, к.т.н., доцент, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности ВГТУ, e-mail: [lenag66@mail.ru](mailto:lenag66@mail.ru), т. 89103454613

УДК 331.45: 574

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛОСЖИГАНИЯ ТОПОК В ЗАДАЧАХ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ

*Представлена информация о проведенных экспериментальных исследованиях по определению основных параметров газоздушных топок на асфальтобетонных заводах. Приведены основные результаты экспериментальных исследований с описанием используемого оборудования и стендов, которые необходимы для охраны труда на опасных и вредных производствах.*

**Ключевые слова:** эксперимент, стенды, оборудование газоздушные топки, асфальтобетонные заводы, безопасность труда

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

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE MAIN PARAMETERS OF HEAT IGNITION OF FURNACES IN PROBLEMS OF SAFETY OF LABOR AT ASPHALT-CONCRETE FACTORIES

*The information on the experimental studies carried out to determine the main parameters of gas-air furnaces at asphalt plants is presented. The main results of experimental studies are presented with a description of the equipment and stands used, which are necessary for labor protection in hazardous and harmful industries.*

**Keywords:** experiment, stands, gas-air furnace equipment, asphalt-concrete plants, labor safety

Экспериментальные исследования по определению основных параметров газоздушных топок на асфальтобетонных заводах (АБЗ) проводились на двух установках: стенде для модельных испытаний (блок «газ-газ») и установке на базе интерферометра (оптические испытания) [1]. Результаты экспериментов необходимы для оценки уровней экологической безопасности и безопасности труда [2-7] на вредных и опасных производствах, к которым относятся технологические процессы на АБЗ.

При проведении исследований использовались модельные смесительные элементы диаметром сопла  $d_c$  от 0,3 мм до 2,0 мм, имеющие место на обоих типах головок.

На этом этапе исследований были поставлены следующие цели:

- экспериментальная оценка диффузионных параметров:  $\sigma$ ,  $\sigma_v$ ,  $a_T$ ,  $a_v$ ;
- оценка чисел  $Re$  и начальной степени турбулентности потоков компонентов  $\varepsilon$ ;
- проверка сходимости результатов экспериментальных исследований, полученных разными методами, с результатами расчетов по диффузионной модели.

Для вышеуказанных целей использовался термоанемометр «Диза». Для исследований использовались два координатника (рис. 1 и рис. 2).

Диффузионные параметры определялись по профилям скоростей и температур, измеренным с помощью датчика «Диза», микротрубки скоростного напора и термопарами группы ХК соответственно. Оценка показаний производилась по приборам «Диза», водяному манометру, микроманометру, милливольтметру кл.0,01 и потенциометру с нуль гальванометром.

Одной из задач исследований явилось определение изменения вышеуказанных параметров по длине топки  $X$ .

Для определения диффузионных параметров:  $\sigma$ ,  $\sigma_v$ ,  $a_T$ ,  $a_v$  с помощью термопары и трубки полного давления использовался горячий воздух с температурой на входе в камеру сгорания не более 470 °К.

С целью визуализации процесса истечения макроструй, определения сечения начала контакта струй окислителя и горючего (Хн.к.), а также оценки вышеуказанных диффузионных параметров были проведены испытания на установке с использованием интерферометра. Установка состоит из следующих основных магистралей, систем и агрегатов: магистраль горючего; магистраль модельного окислителя; интерферометр; баллон пропана; барокамера.

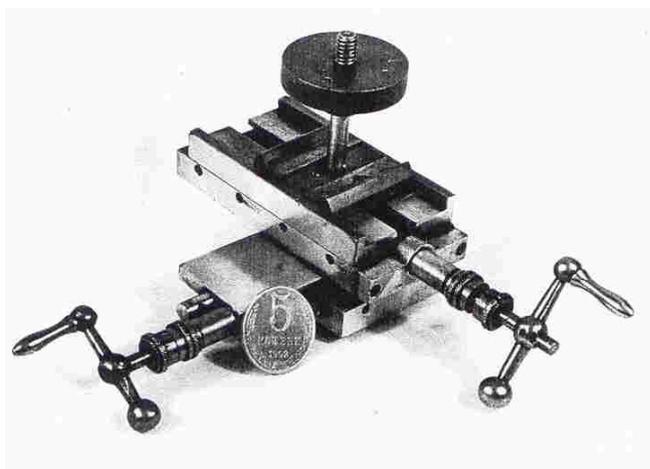


Рис. 1. Координатник двухосевой

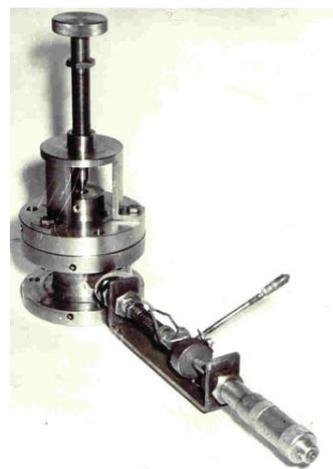


Рис. 2. Координатник одноосевой

При выборе рабочего тела для исследований была сделана попытка использовать горячий воздух. Полученные результаты не давали возможности рассмотреть даже качественную картину, т. к. с увеличением температуры уменьшается плотность сжатого воздуха, кроме того, вследствие однородности потока (воздух) и струя относительный показатель преломления был близок к 1.

Использование пропана (натурный компонент) позволило получить не только качественную картину течения, но и определить дисперсию струи и ее средний радиус.

На рис. 3 и рис. 4 представлены виды интерферограммы и интерферограммы в полосах бесконечной ширины соответственно процесса истечения струи пропана из модельного смесительного элемента  $d_c=0,6$  мм в барокамеру интерферометра.

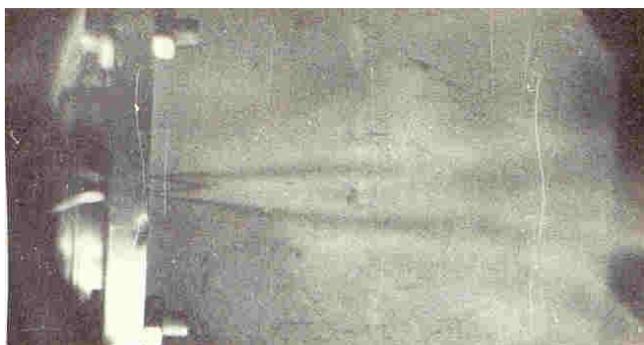


Рис. 3. Интерферограмма смыкания струй  
( $Re=9830-13800$ )

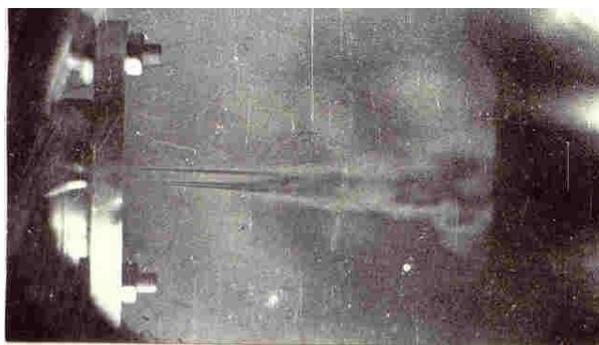


Рис. 4. Интерферограмма смыкания струи  
( $Re=1518-1980$ )

Объект исследований представлял собой элементарную ячейку головки со смесительными элементами окислителя ( $d_{co}=0.6$  мм) и горючего ( $d_{cr}=0.45$  мм), шаг между смесительными элементами сохранялся и был равен 4,8 мм.

На данном этапе приводились также модельные испытания (холодные и огневые). Для проведения испытаний использовались разработанные и созданные два стенда: для огневых натуральных и модельных изотермических испытаний, на которых были отработаны методика проведения эксперимента и система измерений.

Было проведено два вида холодных модельных испытаний, а именно:

- испытания смесительных головок по методу гидроанalogии газовых струй натуральных компонентов,
- продувки смесительных головок по методу газодинамического подобия.

При этом модельные режимы имели пониженные числа  $Re \approx 3370 - 8400$  при натуральных режимах с  $Re \approx 3.01 \cdot 10^4 - 5.9 \cdot 10^4$ . Отношения скоростей компонентов и плотностей были примерно равны.

Исследовались смесительные головки с осесимметричными смесительными элементами, расположенными концентрически.

Испытания проводились на блоке «жидкость-жидкость» универсального модельного стенда. Блок «жидкость-жидкость» состоит из следующих основных агрегатов и магистралей: магистрали питания модельного горючего; магистрали питания модельного окислителя; ramпы воздуха высокого давления; системы автоматики: электромагнитный и подвижный стол; системы измерений.

Управление установкой и регулирование осуществляется системой запорных и дренажных вентилей, электроклапанов, дозаторов, а также электромагнитным проводом, обеспечивающим подачу стола в момент начала проведения опыта.

Система измерений стенда позволяла осуществлять настройку давлений на входе в топку по образцовым манометрам. Оценка секундных расходов компонентов через камеру производилась дифференциальными манометрами типа ДТ-50 с регистрацией перепада давлений дроссельных расходомерах датчиками типа ДДФ - УК.

Температуры компонентов на входе в топку измерялись группами термопар ХК. Визуальный контроль температур осуществлялся по гальванометрам типа МБП-46 и ЭПП-09. Регистрация показаний с термопар производилась на ЭПП-09.

Секундные расходы измерялись весовым способом, а концентрации – методом электропроводности раствора. В связи с этим в качестве горючего использовались вода, а в качестве окислителя 0,3% раствор NaCl в воде.

Были проведены экспериментальные исследования смесеобразования потоков окислителя и горючего примерно равной плотности ( $n=1$ ) в условиях минимальной ( $m=1$ ) и максимальной ( $m=0,1$ ) интенсивности перемешивания по числу ( $m$  – отношение скоростей).

Рабочий участок данного этапа эксперимента представлен на рис. 5.

Испытания проводились с целью оценки возможности использования этого метода для прогнозирования эффективности процесса тепловыделения в газоздушных топках, а также последующей проверки сходимости результатов эксперимента по данному методу с исследованиями, проведенными другими методами.

В процессе испытаний оценивались характеристики головок с концентрическим и шахматным расположением смесительных элементов.

Испытания «концентрической» головки проводились на режимах с  $n \approx 1$ ,  $m \approx 1$ .

«Шахматная» головка была испытана на режимах при  $n=1$ , но при  $m=1$  и  $m=0,1$ . Испытания проводились на блоке «газ-газ» универсального модельного стенда.

Определение характеристик смесеобразования производилось методом разнотемпературных потоков газа. Блок «газ-газ» состоит из следующих основных агрегатов, магистралей и систем: магистрали питания модельного горючего; магистрали питания модельного окислителя; подогревателя; системы автоматики; системы измерений.

В процессе испытаний в качестве модельных горючего и окислителя использовался редуцированный холодный и горячий воздух соответственно. При этом с целью уменьшения ошибки, вносимой в исследования формальным использованием уравнения состояния, температура модельного окислителя не превышала  $200^{\circ}\text{C}$ .

Для уменьшения погрешности измерения температуры смеси у стенок газоздушной топки последние были теплоизолированы асбестом, при этом оценка параметров проводилась после выхода стенок на стационарный температурный режим.

Настройка входных давлений и температур производилась по образцовым манометрам и шкале ЭПП-09 соответственно. Визуальный контроль температур осуществлялся по гальванометрам типа МБП-46. Оценка секундных расходов через камеру производилась дифференциальными манометрами типа ДТ-50 с регистрацией перепада давлений на дроссельных расходомерах датчиками типа ДДФ-УК.

Определение неравномерности распределения секундных расходов компонентов и их соотношений (по величинам скоростных напоров и температур смеси) для условий испытаний:  $m=1$  и  $n=1$  проводилось в 4-х сечениях при  $x$  в диапазоне 20 – 240 мм восьми точечным приемником и координатниками с микрометрическими винтами. Рабочий участок представлен на рис. 6.

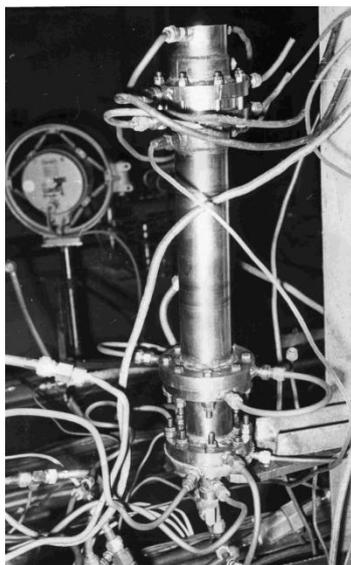


Рис. 5. Рабочий участок

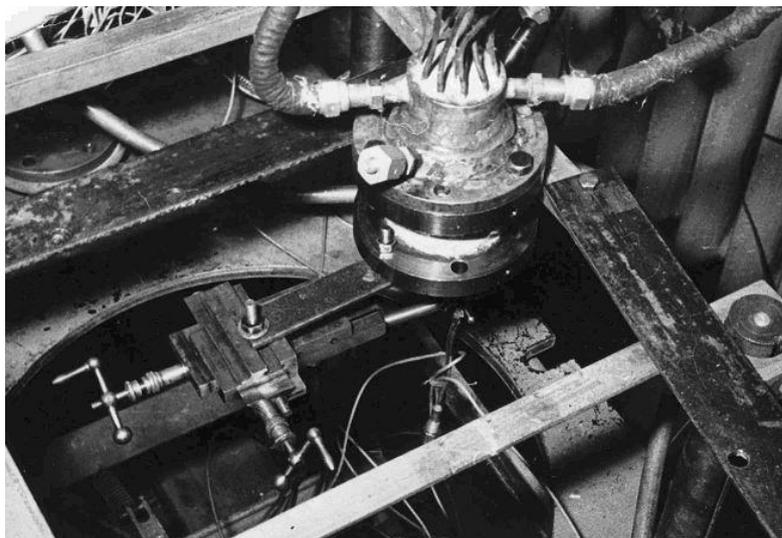


Рис. 6. Рабочий участок с укороченной топкой

Оценка этих же характеристик для случая  $m=1$ ,  $n=1$  проводилась тем же устройствами в 8 мм сечениях ( $x=20 - 240$  мм). В каждой точке были совмещены приемники полного давления и термопара группы ХК.

С целью уменьшения вредного влияния датчиков системы измерения в качестве приемника полного давления использовались микротрубки с наружным диаметром 1,0 мм, внутренним – 0,8 мм.

Термопары были изготовлены из кабеля наружным диаметром 1,4 мм, диаметром проволоки 0,15, размер термопарной головки 0,3 мм. Измерения и регистрация показаний с термопар осуществлялись на образцовый милливольтметр кл.0,01, электронный потенциометр с нуль гальванометром и ЭПП-09 соответственно. Скоростные напоры измерялись U-образными манометрами и микроманометрами.

На основном участке процесс перемешивания осуществляется преимущественно за счет мелкомасштабной турбулентности и градиентной диффузии.

На этом этапе были также проведены исследования по определению поля турбулентных пульсаций  $\mathcal{E}$  и продольных скоростей  $\bar{U}$  для обеих головок в условиях минимальной интенсивности перемешивания ( $m=1$ ,  $n=1$ ) с помощью термоанемометра «Диза».

Полученные результаты экспериментальных исследований необходимы для проведения исследований [8-10] о текущем состоянии экологической безопасности и о

уровне безопасности труда [11-16] на опасных и вредных производствах АБЗ, применяющих топочное оборудование для осуществления технологических процессов.

### 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. Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин М.В. Защита атмосферного воздуха с целью обеспечения безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 66-75.
3. Сазонова С.А., Манохин М.В., Манохин В.Я. Расчет рассеивания параметров выброса вредных веществ на промышленной площадке и выбор эффективных мер по обеспечению безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 51-54.
4. Манохин М.В., Манохин В.Я., Сазонова С.А. Защита атмосферы от выбросов и оценка условий труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 42-45.
5. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Особенности обеспечения безопасности труда и охрана окружающей среды на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 49-52.
6. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Разработка конструктивных решений по охране труда обеспечивающих обеспыливание выбросов на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 60-65.
7. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Безопасность труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 76-82.
8. Жидко Е.А., Колотушкин В.В., Соловьева Э.В. Теоретические основы проектирования и конструкции жидкостных пылеулавливающих устройств // Безопасность труда в промышленности. 2004. № 2. С.8 –11.
9. 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.
10. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов // Инженерные системы и сооружения. 2013. № 4 (13). С. 53-60.
11. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение безопасности труда на асфальтобетонных и цементобетонных заводах при эксплуатации машин и оборудования // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 63-66.
12. Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д. Экономическая эффективность мероприятий по безопасности труда в технологическом процессе "горячего" приготовления асфальтобетона // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 89-93.

13. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Влияние запыленности рабочей зоны операторов смесителей асфальтобетонных заводов на оценку безопасности труда // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 3. С. 53-56.

14. Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В. Создание безопасных условий труда на асфальтобетонных заводах // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 2 (13). С. 83-88.

15. Сазонова С.А., Манохин М.В., Николенко С.Д. Обеспечение пожаровзрывобезопасности и безопасности труда на асфальтобетонных заводах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 54-57.

16. Сазонова С.А., Манохин В.Я., Николенко С.Д. Требования к безопасности труда на асфальтобетонных заводах при погрузочно-разгрузочных работах // Моделирование систем и процессов. 2016. Т. 9. № 2. С. 57-60.

---

**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: nikolenkorp1@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 658.061

Е.С. Попова, Ю.А. Петренко, Е.А. Жидко

## ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕПТУАЛЬНЫХ ОСНОВ ДИАГНОСТИКИ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ И ЭКОНОМИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ОБЪЕКТОВ

*В статье рассмотрены основные положения по формированию концептуальных основ диагностики экологически опасных и экономически важных объектов производства. Выделены и охарактеризованы виды и принципы диагностики производственного потенциала исследуемых объектов.*

**Ключевые слова:** диагностика, экологически опасный и экономически важный объект, производственный потенциал

E.S. Popova, Y. A. Petrenko, E.A. Zhidko

## FORMATION OF CONCEPTUAL BASES OF DIAGNOSTICS OF THE PRODUCTION CAPACITY OF ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS AND ECONOMICALLY IMPORTANT OBJECTS

*The article describes the main provisions of conceptual principles for diagnostics of environmentally hazardous and economically important objects of production. Isolated and characterized the types and principles of diagnostics of productive potential of the studied objects.*

**Keywords:** diagnostics, environmentally hazardous and economically important facility, production capacity

Важнейшая задача в условиях инновационной экономики – обеспечить экологически опасным и экономически важным производствам (объектам) возможности достижения конкурентных преимуществ путём использования современных достижений науки и практики [1].

Под *экономически важными* производствами (объектами) целесообразно считать те из них, которые способны обеспечить потребности личности, 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 окружающую среду антропогенное воздействие, уровень которого превышает нормы экологической безопасности, создаёт угрозы качеству и безопасности жизни человека и природы [2].

Как показывает опыт промышленно – развитых стран, организации, поддерживающие высокий уровень использования потенциала, являются наиболее устойчивыми в условиях нестабильной внешней среды за счет получения своевременной информации о состоянии системы и оперативного реагирования на текущие изменения [3-5]. Для определения ключевых направлений развития рассматриваемых объектов необходимо руководствоваться приоритетами, обусловленными поиском путей преодоления выявленных проблем и максимального использования преимуществ и имеющихся возможностей.

Впервые диагностика стала применяться в медицине.

Среди экономистов пока не существует единого подхода к пониманию сущности и содержания процесса диагностики, несмотря на то, что это понятие достаточно широко используется при исследовании многих всех проблем совершенствования организации производства, управления предприятием, повышения эффективности использования производственного потенциала организации [6-10].

Наиболее часто понятие диагностика употребляется в соответствии с понятием системный анализ или отождествляется с термином анализ управленческой деятельности. Отличительные особенности понятий «диагностика» и «анализ» состоят в следующем:

1) в сущности представленных понятий. Анализ, в переводе с греческого означает «разложение», изучает объект или явление с точки зрения составных элементов (компонентов). Диагностика, в свою очередь, означает «распознавание»;

2) в целевом предназначении:

- целью диагностики является выявление причин проблем, «узких мест» в деятельности изучаемого объекта;

- цель анализа – познание объекта, фиксирование его особенностей, установление взаимосвязей, взаимозависимостей и взаимообусловленностей, обоснование и оценка объектов и связанных с ним явлений;

3) в итоговых результатах:

- результатом анализа должен стать синтез, то есть практическое или мысленное объединение в единое целое расчлененных и рассмотренных анализом компонентов;

- результат диагностики требует не только объединения элементов, но и принятия на основе обобщения решения – постановки диагноза и путей решения проблемы;

4) для постановки диагноза требуется перечень типовых симптомов (аспектов) проблемных ситуаций и причин их возникновения, сравнительная база. В результате диагностика призвана определить идеальное (нормативное) состояние системы и дать возможность разработать мероприятия, нацеленные на совершенствование этой системы в будущем [5].

В понимании Б.Ю. Сербиновского [11], диагностика - это «...учение о методах, процессах и принципах распознавания болезней производственной системы и постановки диагноза, оценки ее состояния и перспектив развития, измерения параметров, установления и изучения признаков болезней с целью поддержания способности эффективно функционировать и приспособливаться к изменениям ней среды». Проблему диагностики М.Ф.Коротяев определяет не иначе как комплекс исследований, направленных на выявление целей функционирования хозяйствующего субъекта и способов их достижения.

Наличие различных взглядов на определение сущности диагностики, предопределяет необходимость формирования системы взглядов (концепции) диагностики. Отсюда возникает задача выявления объективных основ и уточнения сущностных признаков диагностики. Общее представление о диагностике определяет ее как элемент процесса познания, связанный с получением, хранением, переработкой и использованием необходимой и достоверной информации о данном явлении посредством его распознавания [12-14]. Постановка диагноза и выбор способа устранения возникших нарушений включают помимо аналитической и синтетическую деятельность, связанную с установлением и описанием признаков, характеризующих нормальное состояние и недостатки экономически важных объектов, их классификацию по направлениям и видам деятельности, формированием перечня рекомендуемых решений и разработку требуемой методики исследования.

Систематизация взглядов учёных и специалистов на определение сущности диагностики, на наш взгляд, позволили выдвинуть положение о том, что необходимо выделить три подхода к определению диагностики производственного потенциала экономически важных объектов. Согласно первому подходу, диагностика

производственного потенциала – это исследовательская деятельность, основанная на синтезе, позволяющая установить состояние производственного потенциала, оценить эффективность его использования, что позволит сформулировать диагноз и разработать меры по устранению выявленных проблем. Второй подход определяет диагностику производственного потенциала как совокупность методов исследования производственного потенциала исследуемых объектов. Третий подход базируется на предположении о том, что диагностика производственного потенциала позволяет определить виды работ и хозяйственные процессы, протекающие в объекте исследования и необходимые для их обслуживания функции. Организационная диагностика производственного потенциала направлена на установление и изучение признаков, оценку состояния производственного потенциала и выявление проблем эффективного функционирования и развития производственного потенциала, формирования путей их решения. С экономической стороны диагностика производственного потенциала фиксирует отклонения от нормы параметров, определяющих эффективное использование производственного потенциала экологически опасных и экономически важных объектов. Данное представление носит, на наш взгляд, универсальный характер и в полной мере характеризует диагностику производственного потенциала представленных объектов.

В ходе проведения диагностики производственного потенциала экологически опасных и экономически важных производств предполагается выявлять «узкие места» производственного потенциала, анализировать и выявлять причины их возникновения. Это крайне ответственная работа, требующая от ее исполнителей высокой квалификации и подготовки. Диагностика может иметь различные цели и выполняться по направлениям поиска существующих проблем и поиска резервов. При этом освещаются два аспекта диагностики: организационный и экономический. Очевидно, что при экономической диагностике производственного потенциала акцент смещается по направлению экономического аспекта. Однако, так как в процессе диагностике охвачены проблемы развития производственного потенциала предприятия, то невозможно рассмотреть экономический аспект в отрыве от организационного. Из всего многообразия методов диагностики, представленных в литературе, необходимо выделить методы, которые позволят провести исследование производственного потенциала организации с учётом его элементов.

Применяемые методы и модели диагностики производственного потенциала рассматриваемых производств должны в определенной мере измерять количественное влияние отдельных производственных факторов, с учетом довольно широкого спектра их качественных характеристик, на результативность функционирования организаций. Наиболее распространёнными и применяемыми в практической деятельности являются методы, с помощью которых преимущественно проводится оценка производственного потенциала. Данные методы, в большинстве своём, опираются на анализ финансово – хозяйственной деятельности в целом по организации, то есть применяется комплексный подход, но с учётом видов деятельности.

В отличие от методов оценки производственного потенциала, диагностика включает в себя методы, позволяющие проанализировать и оценить различные сферы деятельности экологически опасных и экономически важных объектов. Это является несомненным плюсом данной группы методов в практическом применении, поскольку позволяет комплексно подойти к анализу и оценке производственного потенциала и функционирования объектов в целом.

К основополагающим принципам диагностики производственного потенциала следует отнести: системность, комплексность, соответствие, преемственность, объективность. Принцип соответствия подразумевает сопоставление результатов диагностики с целями и задачами, которые определяются на первоначальном этапе исследования. Принцип

преемственности предполагает использование результатов предыдущих исследований, если таковые проводились, в качестве информационной базы для проведения диагностики.

Таким образом, рассмотренные теоретические аспекты сущности диагностики, определение понятия диагностика производственного потенциала экологически опасных и экономически важных производств (объектов), характер целей и задач диагностики производственного потенциала и методологические основы позволяют сформировать концепцию диагностики производственного потенциала рассматриваемых объектов, которая отображена на рисунке.

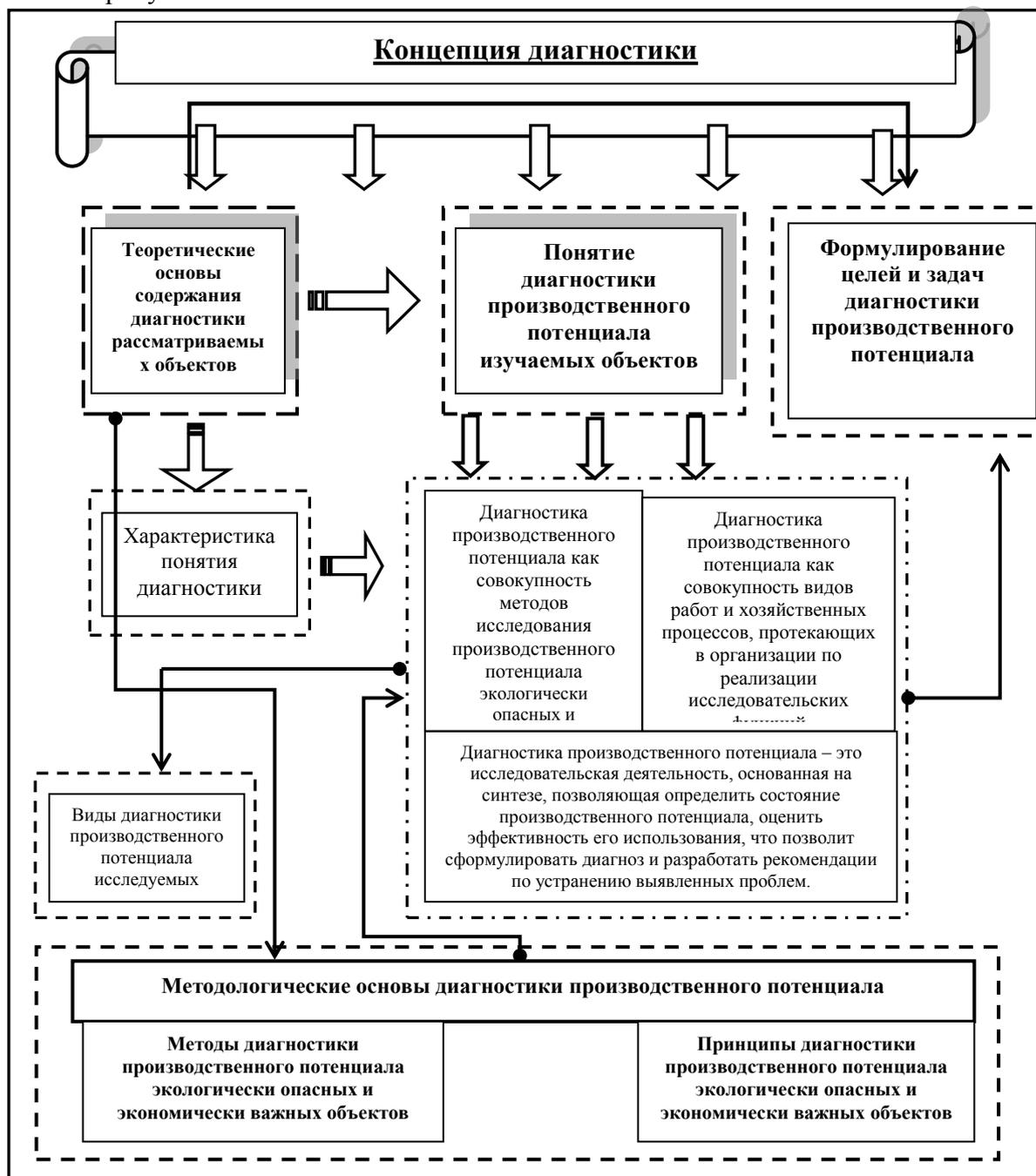


Рисунок. Содержание концепции диагностики производственного потенциала экологически опасных и экономически важных объектов (организаций)

Концепция диагностики производственного потенциала экологически опасных и экономически важных производств (объектов) включает в себя следующие положения:

1) повышение качества деятельности исследуемых объектов. Диагностика призвана дать оценку качества выполнения отдельных видов деятельности и на этой основе выбрать наиболее рациональные пути её комплексного совершенствования;

2) расширение возможности управленческого воздействия на предприятии. Применение диагностических методов позволяет обоснованно и своевременно принимать рациональные решения: в процессе хозяйственной деятельности, при внедрении организационно – экономических, технических и технологических новшеств, в ходе разработки выполнения бизнес – планов, при совершенствовании организационной структуры управления, реорганизации или проектировании новой организации;

3) квалифицированное использование компьютеризации, современных средств передачи информации и связи для диагностики экологически опасных и экономически важных объектов. Данные статистического, бухгалтерского и оперативного учёта, нормативная база деятельности организации, финансового состояния, расчётов и других показателей функционирования в динамике представляют реальную возможность пользоваться достоверной информационной базой и расчётами для проведения исследования;

4) разработка и применение в организации нормативной базы для оценки деятельности по каждому виду должно быть оснащено нормативами;

5) применение диагностического аппарата при определении состояния предприятия, а именно классификация, диагностические критерии, формы стадий, типы и виды течения экономического состояния;

б) использование современных методов исследования состояния организации: анализ хозяйственной деятельности, проведение различных исследований, на основании которых формулируется диагноз и пути решения выявленных проблем.

### **Список литературы**

1. Воронкова А.Э., Пономарёв В.Н., Дибнис Г.И. Поддержка конкурентоспособного потенциала предприятия. – К.: Техника, 2014. 152 с.
2. Жидко Е.А. Методология исследований информационной безопасности экологически опасных и экономически важных объектов: монография. - Воронеж, 2015. 183 с.
3. 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.
4. Жидко Е.А., Муштенко В.С. Методический подход к идентификации экологического риска, учитываемого в деятельности предприятия // Высокие технологии. Экология. 2011. № 1. С. 11-14.
5. Барковская С.В. Жидко Е.А., Морозов В.И., Попова Л.Г. Интегрированный менеджмент XXI века: проектное управление устойчивостью развития: учебное пособие. Воронеж, 2011. 168 с.
6. Попова Е.С. Система диагностики производственного потенциала предприятия / Инновационный Вестник Регион. 2015. № 3. С. 67-70.
7. Попова Е.С., Исайчев В.А. Методика диагностики производственного потенциала организации // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. № 3(61). С.177-181.
8. Попова Е.С. К вопросу о диагностике производственного потенциала предприятия / Организатор производства. 2007. №1. С.100-102.
9. Попова Е.С., Мызников М.М. Основы диагностики функционирования воинского коллектива // В сборнике: Наука третьего тысячелетия. Сборник статей Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Сукиасян Асатур Альбертович. 2016. С.134-138.

10. Сазонова С.А., Оценка надежности работы сетевых объектов // Вестник Воронежского института высоких технологий. 2016. №1(16). С. 40-42.
11. Сербиновский Б.Ю., Диагностика и совершенствование производственных систем. – Ростов н/Д.: Изд-во «Пегас», 2001. 120 с.
12. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Эмпирические методы измерения погрешностей при взаимосвязанном развитии внешней и внутренней среды хозяйствующих субъектов // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2013. № 4(13). С.53-60.
13. Сазонова С.А., Методы обоснования резервов проектируемых гидравлических систем при подключении устройств пожаротушения // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2015. № 4 (17). С. 22-26.
14. Сазонова С.А., Обеспечение безопасности гидравлических систем при реализации задач управления функционированием и развитием // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2016. № 1 (18). С.22-26.

---

**Попова Евгения Сергеевна** - к.э.н., доцент кафедры управления повседневной деятельностью подразделений. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж). Тел. 89202129291. E-mail: [evg83@inbox.ru](mailto:evg83@inbox.ru).

**Петренко Юрий Александрович**, подполковник, ст. преп. кафедры управления повседневной деятельностью подразделений. Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж). Тел. 89036546324.

**Жидко Елена Александровна**, канд .техн.наук, доцент, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности. Воронежский государственный технический университет  
Тел. 8(4732)369350, 89103454613. E-mail: [lenag66@mail.ru](mailto:lenag66@mail.ru)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 536.75

Б.Л. Павлов, А.И. Никишина, Е.Г. Давыдова

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ИЗ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

*Для свободных электронов в металлах предложена двухкомпонентная модель вырожденного идеального электронного газа. Найдена температура вырождения этого газа. Показано, что газ из свободных электронов в металлах представляет собой полностью вырожденный идеальный электронный газ – «конденсат». Получены термодинамические характеристики «конденсата» (энергия «конденсата», давление, создаваемое им, и химический потенциал электронов «конденсата»).*

**Ключевые слова:** *двухкомпонентная модель вырожденного идеального электронного газа*

B.L. Pavlov, A.I. Nikishina, E.G. Davydova

STATISTICAL THERMODYNAMICS OF IDEAL GAS OF THE FREE ELECTRONS IN THE METAL

*A two-component model of a degenerate ideal electron gas of free electrons in metals is proposed. The gas degeneracy temperature is found. It is shown that the gas of free electrons in metals is a fully degenerate ideal electron gas - "condensation". The thermodynamic characteristics of this "condensation" (energy "condensation", the pressure created by them, and the chemical potential of the "condensation" of electrons) is obtained*

**Keywords:** *two-component model of a degenerate ideal electron gas*

**Введение.** В работе [1] найдены термодинамические характеристики идеального электронного газа в интервале температур ( $0 < T < T_0$ ) для вырожденного газа и в интервале температур ( $T_0 < T < \infty$ ) для невырожденного. В металлах волновая функция валентного электрона отдельного атома перекрывается с волновыми функциями валентных электронов других атомов, окружающих его. Такой валентный электрон уже нельзя считать принадлежащим только одному атому. Он одновременно принадлежит и окружающим его атомам, а через них всему кристаллу, т.е. может свободно перемещаться по всему кристаллу. С точки зрения зонной теории твёрдых тел такие «обобществлённые» валентные электроны находятся в особой зоне, которая называется зоной проводимости. Эти электроны называются «свободными» электронами. Газ из электронов проводимости можно считать практически идеальным электронным газом, так как отрицательный заряд газа из свободных электронов полностью компенсируется положительным зарядом образовавшейся ионной решётки. Представляет интерес найти термодинамические характеристики идеального газа из свободных электронов в металлах. Температура вырождения идеального электронного газа  $T_0$  найдена в работе [1]

$$T_0 = \frac{h^2}{k m_e} \left\{ \frac{N_0'}{3\sqrt{\pi} (\sqrt{2}-1) g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right\}^{\frac{2}{3}}. \quad (1)$$

Здесь  $m_e$  - масса покоя электрона,  $g = 2s + 1$ , где  $s = \frac{1}{2}$  - спин электрона,  $N_0' = \frac{N_0}{V}$  - число электронов в единице объёма,  $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612$ ,  $h$  - постоянная Планка.

**Определение температуры вырождения газа из свободных электронов в металлах.**

Перепишем уравнение (1) в терминах свободных электронов в металле. Сделаем предположение, что объём металлического твёрдого тела не изменяется с изменением температуры ( $V = V_0 = \text{const}$ ). Тогда, очевидно, плотность свободных электронов для металла, состоящего из одновалентных атомов

$$N_0' = \frac{N_0}{V_0} = \frac{1}{m_0} \left( \frac{M}{V_0} \right) = \frac{\rho}{m_0}, \quad (2)$$

где  $m_0$  - масса атома металла,  $\rho$  - плотность металла. Для металла, состоящего из  $j$  - валентных атомов имеем

$$N_{0j}' = \frac{N_{0j}}{V_0} = \frac{j}{m_0} \left( \frac{M}{V_0} \right) = \frac{j\rho}{m_0}, \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1), получим температуру вырождения идеального газа, состоящего из свободных электронов металла из  $j$  -валентных атомов

$$T_{0j} = \frac{h^2}{k_0 m_e} \left\{ \frac{1}{3\sqrt{\pi} (\sqrt{2}-1) g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right\}^{\frac{2}{3}} \left( \frac{j\rho}{m_0} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

Найдём температуру вырождения газа из свободных электронов в алюминии:  $j = 3$ ,  $\rho = 2,6 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $m_{\text{Al}} = 26,98 \text{ А. е. м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг (А. е. м.)}^{-1} = 4,48 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ . Подставим эти данные в (4) и учтём, что  $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$ ,  $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ ,  $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612$ ,  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ , получим  $T_0^{\text{Al}} = 2,15 \cdot 10^5 \text{ К}$ . Для серебра:  $j = 1$ ,  $\rho = 1,05 \cdot 10^4 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $m_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ А. е. м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг (А. е. м.)}^{-1} = 1,79 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$ , поэтому  $T_0^{\text{Ag}} = 1,03 \cdot 10^5 \text{ К}$ . Для свинца:  $j = 4$ ,  $\rho = 1,13 \cdot 10^4 \text{ кг м}^{-3}$ ,  $m_{\text{Pb}} = 207,19 \text{ А. е. м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг (А. е. м.)}^{-1} = 3,44 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$ , тогда  $T_0^{\text{Pb}} = 1,77 \cdot 10^5 \text{ К}$ . Эти вычисления показывают, что температура вырождения электронного газа в металлах составляет сотни тысяч градусов Кельвина.

**Термодинамические характеристики вырожденного идеального газа из свободных электронов в металлах.** Применим к газу из свободных электронов в металлах двухкомпонентную модель вырожденного идеального электронного газа, предложенную в работе [1]. Следуя терминологии, развитой в работах [2], [3] введём два компонента вырожденного идеального электронного газа: один состоит частиц  $N_{\text{ocj}}$ , «осевших» на самых нижних уровнях энергии с учётом принципа Паули («конденсат»), другой состоит из  $N_{\text{свj}}$  «свободных» частиц, имеющих химический потенциал равный нулю. Этим компонентам припишем различные температуры: «конденсату»  $T = 0$ , а другому компоненту температуру  $T$ , при которой находится вырожденный газ из свободных электронов металла. Числа частиц этих двух компонентов связаны друг другом следующим уравнением [2], [3]

$$N_{0j} = N_{\text{ocj}} + N_{\text{свj}}(T). \quad (5)$$

Уравнение (5) выражает закон сохранения числа частиц (электронов) в замкнутой системе. Термодинамические характеристики компонента, состоящего из «свободных» частиц, найдены при квазиклассическом приближении в работе [1]. Перепишем их из [1] в терминах идеального газа из свободных электронов

$$N_{\text{св}j}(T) = N_{0j} \left( \frac{T}{T_{0j}} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (6)$$

$$U_{\text{св}j}'(T) = \frac{3(2\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)kT}{4(\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N_{\text{св}j}'(T) . \quad (7)$$

$$P_{\text{св}j}(T) = -F_{\text{св}j}'(T) = \frac{(2\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)kT}{2(\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N_{\text{св}j}'(T) . \quad (8)$$

$$S_{\text{св}j}'(T) = \frac{5(2\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)k}{4(\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N_{\text{св}j}'(T) , \quad (9)$$

$$C_{\text{св}j}'(T) = \frac{15(2\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)k}{8(\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N_{\text{св}j}'(T) . \quad (10)$$

Уравнение (6) описывает единственный процесс в компоненте, состоящем из свободных электронов, химический потенциал которых равен нулю, – убыль в нём числа частиц при уменьшении абсолютной температуры (конденсация Ферми-Дирака [2]). Все уравнения (5) – (9) справедливы в интервале температур ( $0 \leq T \leq T_0$ ). Учитывая (6) выражение (5) можно переписать так

$$N_{0j} = N_{\text{oc}j} + N_{0j} \left( \frac{T}{T_{0j}} \right)^{\frac{3}{2}} , \quad (11)$$

где  $N_{0j}$  - число свободных электронов в невырожденном электронном газе в металле. Разделив уравнение (5) на  $V_0$ , получим

$$\frac{j\rho}{m_0} = N_{\text{oc}j}V_0^{-1} + \frac{j\rho}{m_0} \left( \frac{T}{T_{0j}} \right)^{\frac{3}{2}} , \quad (12)$$

Из (12) следует, что для всех металлов, находящихся в кристаллическом состоянии (ниже их температур плавления), величина  $N_{\text{св}j}'(T) = \frac{j\rho}{m_0} \left( \frac{T}{T_{0j}} \right)^{\frac{3}{2}}$  ввиду очень большого значения их температур вырождения оказывается ничтожно малой, поэтому можно записать

$$N_{\text{св}j}'(T) \approx 0, \quad U_{\text{св}}'(t) \approx 0, \quad F_{\text{св}j}'(T) \approx 0, \quad P_{\text{св}j}'(T) \approx 0, \quad S_{\text{св}j}'(T) \approx 0, \quad C_{\text{св}j}'(T) \approx 0, \quad (13)$$

$$N_{\text{oc}j} \approx \frac{j\rho V_0}{m_0} . \quad (14)$$

Используя результаты работы [1], получим для «конденсата» из свободных электронов для металлов

$$U_{\text{oc}j} = \frac{3 h^2}{5 m_e V_0^{\frac{2}{3}}} \left( \frac{N_{\text{oc}j}}{2} \right)^{\frac{5}{3}} = \frac{3 h^2 V_0}{5 m_e} \left( \frac{j\rho}{2m_0} \right)^{\frac{5}{3}} . \quad (15)$$

$$P_{\text{oc}j} = \frac{2}{3} \frac{U_{\text{oc}j}}{V_0} = \frac{2 h^2}{5 m_e} \left( \frac{j\rho}{2m_0} \right)^{\frac{5}{3}} . \quad (16)$$

Из определения химического потенциала

$$\mu_{ocj} = (U_{ocj} + P_{ocj}V_0)N_{ocj}^{-1} \quad (17)$$

следует, что

$$\mu_{ocj} = \frac{h^2V_0}{m_e} \left( \frac{j\rho}{2m_0} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (18)$$

Заметим, что физические величины  $U_{ocj}'$ ,  $P_{ocj}$ ,  $\mu_{ocj}'$  зависят только от свойств самого металла ( $\rho$  - плотность металла,  $m_0$  - масса атома, из которых образован металл,  $j$  - валентность этого атома). Из (12), (13) следует, что согласно терминологии, введённой в работе [1], электронный газ из свободных электронов в металлах представляет собой полностью вырожденный идеальный электронный газ. Используя формулу Больцмана  $S_{ocj} = k \ln W_{ocj}$ , можно показать, как и в работе [1], что энтропия полностью вырожденного газа из свободных электронов в металлах  $S_{ocj} = 0$ . Теплоёмкость при постоянном объёме для электронного газа из свободных электронов в металлах  $(C_{ocj})_{V_0} = 0$ , так как внутренняя энергия  $U_{ocj}$  «конденсата» не зависит от температуры. Всё это является следствием того, что этот газ практически при любых температурах (вплоть до температур плавления металла) является полностью вырожденным, т.е. представляет собой один компонент - «конденсат».

### Заключение.

К газу, состоящему из свободных электронов в металлах, применена двухкомпонентная модель вырожденного идеального электронного газа. Найдены температуры вырождения этого газа для некоторых металлов. Ввиду очень больших значений этих температур ( $T_0$  порядка  $10^5$  К) компонентом, состоящим из электронов, химический потенциал которых равен нулю, можно пренебречь и оставить только один другой компонент – «конденсат». Найдены термодинамические характеристики этого «конденсата»: энергия «конденсата», давление, создаваемое им, и химический потенциал электронов «конденсата».

### Список литературы

1. Павлов Б.Л., Никишина А.И., Давыдова Е.Г. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального электронного газа // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – Научный вестник. № 2 (13). Воронеж, 2016. С. 100 – 108.
2. 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.
3. Давыдова Е.Г. Обзор-рецензия монографии Б.Л. Павлова, В.Н. Белко «Теория открытых равновесных систем и её применение в физике» // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – Научный вестник. Выпуск № 2(11). Воронеж, 2015. С. 128 -131.

**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 технического университета. Тел.(473)2715004, E-mail: ann-nikishina@yandex.ru

**Давыдова Екатерина Геннадьевна** – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: davydova\_eg@vgasu.vrn.ru

УДК 536.75

Б.Л. Павлов, А.И. Никишина, Е.Г. Давыдова

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОННОГО ГАЗА КАК ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

*Фотонный газ, находящийся в термодинамическом равновесии с веществом, рассматривается как открытая система. Получены термодинамические характеристики фотонного газа:  $U' = \sigma_1 T^4$ ,  $P = -F' = 1/3 \sigma_1 T^4$ ,  $N' = \sigma_2 T^3$ ,  $S' = 4/3 \sigma_1 T^3$ ,  $C' = 4\sigma_1 T^3$ .*

**Ключевые слова:** открытые и закрытые равновесные системы

B.L. Pavlov, A.I. Nikishina, E.G. Davydova

## THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PHOTON GAS AS AN OPEN SYSTEM

*Photon gas in thermodynamic equilibrium with matter, is seen as an open system. The thermodynamic characteristics of the photon gas is obtained:  $U' = \sigma_1 T^4$ ,  $P = -F' = 1/3 \sigma_1 T^4$ ,  $N' = \sigma_2 T^3$ ,  $S' = 4/3 \sigma_1 T^3$ ,  $C' = 4\sigma_1 T^3$ .*

**Keywords:** open and closed equilibrium systems

**Основные положения термодинамики закрытых систем.** Закрытой системой или системой с постоянным числом частиц  $N_0$  считается термодинамическая система, у которой отсутствует обмен веществом с другими системами. Термодинамическими параметрами закрытой системы являются её объём  $V$ , давление  $P$ , абсолютная температура  $T$ . Уравнение, связывающее термодинамические параметры закрытой объёмной системы

$$P = P(V, T), \quad (1)$$

называется уравнением её состояния. Для классического идеального газа это

$$PV = N_0 kT, \quad (2)$$

Термодинамическими характеристиками закрытой системы являются: внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$ , энтропия  $S$ , теплоёмкость при постоянном объёме  $C_V$ , теплоёмкость при постоянном давлении  $C_P$ . Из уравнения (1) следует, что все эти термодинамические характеристики закрытой системы являются функциями любой пары следующих параметров:  $P$  и  $T$ ,  $V$  и  $T$ ,  $P$  и  $V$ . Основное уравнение термодинамики закрытой системы для равновесных (квазистатических) процессов имеет следующий вид [1]

$$T dS = dU + P dV \quad (3)$$

Уравнение (3) можно переписать так

$$dF(V, T) = -P(V, T) dV - S(V, T) dT, \quad (4)$$

где для квантового идеального газа согласно [2]

$$F(V, T) = -N_0 k T \ln \left[ \frac{eV}{N_0} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] . \quad (5)$$

Тогда необходимые условия для полного дифференциала [3] функции  $F(V, T)$  имеют следующий вид

$$P(V, T) = - \left( \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T = \frac{N_0 k T}{V} , \quad (6)$$

$$S(V, T) = - \left( \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \right)_V = N_0 k \ln(V N_0^{-1}) + C_V \ln(kT) + \frac{5}{2} N_0 k + N_0 k j , \quad (7)$$

где  $j = \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$  - химическая постоянная. Нетрудно убедиться, что выполняются и достаточные условия существования [3] дифференциала функции  $F(V, T)$

$$\left( \frac{\partial P(V, T)}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \right)_T . \quad (8)$$

Таким образом, доказано, что и для квантового идеального газа энтропия является функцией состояния [1]. В закрытых системах можно осуществить изопроцессы: изотермический ( $T = \text{const}$ ), изобарический ( $P = \text{const}$ ), изохорический ( $V = \text{const}$ ), адиабатический ( $S = \text{const}$ ).

**Основные положения термодинамики открытых систем.** Термодинамика открытых однокомпонентных равновесных систем (систем с переменным числом частиц  $N$ ) была развита и применена к различным разделам физики в работе [1]. В ней показано, что условием открытости однокомпонентной системы является равенство нулю химического потенциала её частиц ( $\mu = 0$ ). Термодинамическими характеристиками открытой равновесной системы являются плотности характеристик закрытой системы:  $F' = \frac{F}{V}$ ,  $U' = \frac{U}{V}$ ,  $S' = \frac{S}{V}$ ,  $N' = \frac{N}{V}$ . Все они - функции только одной абсолютной температуры  $T$ . Показано также, что все изопроцессы (изотермический, изохорический, изобарический, адиабатический), осуществить в открытой системе невозможно. В открытой системе существует только один равновесный процесс  $P = P(T)$ , связанный с изменением числа частиц в ней при изменении температуры. В [4] получено уравнение состояния в неявной форме (последнее одновременно является и уравнением равновесного процесса, происходящего в них)

$$\frac{dP(T)}{dT} = S'(T) . \quad (9)$$

Согласно [1] основное уравнение термодинамики открытой системы для равновесного процесса в ней имеет вид

$$T dS'(T) = dU'(T) , \quad (10)$$

а плотность теплоёмкости определяется так

$$C'(T) = \frac{dU'(T)}{dT} . \quad (11)$$

**Применение термодинамики открытых систем к фотонному газу.** В [4] показано, что фотонный газ (электромагнитное поле) представляет собой открытую систему. Очевидно, что для закрытой системы имеем  $\mu N = G = U + PV - TS$ , где  $G$  - термодинамический потенциал Гиббса. Для открытой системы с учётом того, что  $\mu = 0$ , имеем

$$G'(T) = U'(T) + P - TS'(T) = 0 \quad . \quad (12)$$

Из (12) следует, что

$$TS'(T) = U'(T) + P(T) \quad . \quad (13)$$

В работе [4] введено определение «термодинамического числа степеней свободы» частицы или квазичастицы для закрытой и открытой систем

$$i = \frac{2U(V,T)}{PV}, \quad i = \frac{2U'(T)}{P(T)} \quad . \quad (14)$$

Также показано, что фотон, «продольные» и «поперечные» фононы являются квазичастицами, для которых число степеней свободы  $i = 6$ . Из второго уравнения в (14) следует известное соотношение Максвелла между давлением, которое оказывает электромагнитное поле на тела, помещённые в него, и плотностью его энергии

$$P(T) = 1/3 U'(T) \quad . \quad (15)$$

Плотность энергии электромагнитного поля найдена в [4]

$$U'(T) = \frac{2(\pi k)^4 T^4}{5(hc)^3} = \sigma_1 T^4 \quad . \quad (16)$$

Тогда согласно (15) давление

$$P(T) = 1/3 \sigma_1 T^4 \quad , \quad (17)$$

а плотность энтропии согласно (11)

$$S'(T) = 4/3 \sigma_1 T^4 \quad . \quad (18)$$

В работе [4] получена плотность частиц идеального фотонного газа

$$N'(T) = \frac{12\zeta(3)k^3 T^3}{(hc)^3} = \sigma_2 T^3 \quad . \quad (19)$$

Как показано в [4], между плотностью свободной энергии и равновесным давлением в открытой системе существует следующая связь

$$F'(T) = -P(T) \quad (20)$$

Так как фотонный газ является открытой системой, то

$$F'(T) = -P(T) = -1/3 \sigma_1 T^4 \quad . \quad (21)$$

Согласно (11) плотность теплоёмкости идеального фотонного газа

$$C'(T) = \frac{dU'(T)}{dT} = 4\sigma_1 T^3 \quad (22)$$

Формулы (17), (18), (19), (21), (22) представляют собой термодинамические характеристики равновесного с веществом фотонного газа. Все они являются функциями только одного параметра открытой системы – абсолютной температуры и связаны только с двумя постоянными  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Уравнение (17) является уравнением состояния равновесного с веществом фотонного газа. Это же уравнение описывает также и единственный процесс (процесс конденсации Бозе-Эйнштейна), который можно осуществить в равновесном с веществом фотонном газе [4]. Это уравнение было впервые получено Больцманом, а постоянная  $\sigma_1$  носит название постоянной Стефана-Больцмана.

**Критические замечания по современной термодинамике равновесного фотонного газа.** В данной статье рассматривается теория равновесного с веществом фотонного газа, изложенная в работе [5]. Авторы работы [5] находят свободную энергию фотонного газа, используя известное термодинамическое соотношение

$$F(V, T) = G(V, T) - P(V, T)V = N_0 \mu(V, T) - \Omega(V, T) \quad (23)$$

где  $\mu(V, T)$  - химический потенциал частицы, а  $\Omega(V, T)$  - большой термодинамический потенциал Гиббса. Заметим, что запись в (23) справедлива только для закрытых систем, так как для открытых систем такие термодинамические характеристики как  $F$ ,  $G$ ,  $V$ ,  $\Omega$  просто не существуют. Далее они полагают в уравнении (23)  $\mu = 0$ , так как по определению химический потенциал фотона равен нулю. Тогда из (23) следует, что

$$F(V, T) = -\Omega(V, T) = -P(V, T)V \quad (24)$$

Однако условие  $\mu = 0$  уже превращает закрытую систему в открытую систему. Следовательно, уравнение (23) необходимо было бы уже переписать в терминах открытой системы так

$$F'(T) = -\Omega'(T) = -P(T) \quad (25)$$

Авторы [5] пытаются описать эту открытую систему в терминах закрытой системы и находят, что

$$F(V, T) = -\frac{\pi^2 (kT)^4 V}{45 (\hbar c)^3} = -\frac{\sigma' V T^4}{3} \quad (26)$$

В уравнение (26) авторами введены характеристики системы  $F$  и  $V$ , с помощью которых можно описать только закрытые системы. Следовательно, авторы считают полученную ими открытую систему (фотонный газ) закрытой. Используя уравнение (6) и (7) для закрытых систем, авторы [5] получают давление и энтропию фотонного газа

$$P(V, T) = -\left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V}\right)_T = \frac{\sigma' T^4}{3}, \quad S(V, T) = -\left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial T}\right)_V = \frac{4\sigma' V T^3}{3} \quad (27)$$

В уравнениях в (27) используются термины  $V$ ,  $F$ ,  $S$ , которые не существуют для открытых систем. Первое уравнение в (27) по аналогии с уравнением (6) ( $P = \frac{N_0 kT}{V}$ ) для квантового идеального газа должно представлять собой уравнение состояния равновесного фотонного газа

$$P(V, T) = 1/3 \sigma' T^4 \quad (28)$$

Уравнение (28) противоречит общему уравнению состояния (1) для закрытых систем, в котором всегда должно быть три термодинамических параметра:  $P$ ,  $V$ ,  $T$  (в уравнении (28) присутствуют только два:  $P$  и  $T$ ). Далее авторы из соотношения  $U(V, T) = F(V, T) + TS(V, T)$  находят внутреннюю энергию фотонного газа

$$U(V, T) = \sigma'VT^4 . \quad (29)$$

Теплоёмкость равновесного фотонного газа при постоянном объёме авторы определяют обычным способом, как она определяется для всех закрытых систем

$$C_V(V, T) = \left( \frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V = 4\sigma'VT^3 . \quad (30)$$

Однако для всех закрытых систем существует ещё и теплоёмкость при постоянном давлении, которая определяется так:  $\left( \frac{\partial U(P, T)}{\partial T} \right)_P$ . Эту теплоёмкость авторы [5] не рассматривают. Попробуем найти её. Используя уравнение состояния фотонного газа (28), запишем внутреннюю энергию его как функцию от  $V$  и  $P$ :  $U(V, T) = 3VP$ . Тогда, очевидно, что

$$C_P = \left( \frac{\partial U(P, T)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial (3VP)}{\partial T} \right)_P = 3P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \infty , \quad (31)$$

так как объём не является постоянной величиной, а  $T = \text{const}$ , если  $P = \text{const}$  ( $P = \frac{\sigma'T^4}{3}$ ). Такой результат получен вследствие того, что авторы рассматривают равновесный фотонный газ как закрытую систему. Далее авторы находят число фотонов в равновесном фотонном газе

$$N(V, T) = \frac{2\zeta(3)k^3VT^3}{\pi^2(\hbar c)^3} = \sigma''VT^3 . \quad (32)$$

При этом они используют распределение Бозе [5]

$$\bar{n}_i = \{ \exp [(\hbar\omega - \mu)(kT)^{-1}] - 1 \}^{-1} , \quad (33)$$

полагая в нём  $\mu = 0$ . Но условие  $\mu = 0$  согласно термодинамике открытых систем означает переход от закрытой системы к открытой системе. Следовательно, уравнение (32) следовало бы в терминах открытой системы переписать так

$$N' = \frac{2\zeta(3)k^3T^3}{\pi^2(\hbar c)^3} = \sigma''T^3 . \quad (34)$$

Однако авторы продолжают считать равновесный фотонный газ закрытой системой (системой с постоянным числом частиц  $N_0$ ) и полагают в (32)  $N(V, T) = N_0 = \text{const}$ . Тогда уравнение (32) превращается во второе уравнение состояния равновесного фотонного газа как закрытой системы

$$N_0 = \sigma''VT^3 . \quad (35)$$

Уравнение (35) не может быть уравнением состояния равновесного с веществом фотонного газа, так как сами авторы [5] утверждают, что фотонный газ является системой с

переменным числом частиц ( $N \neq N_0 = \text{const}$ ). Уравнение (35) совпадает с точностью до коэффициента со вторым уравнением в (27), поэтому имеем

$$S_0 = 4/3 \sigma'VT^3, \quad (36)$$

где  $S_0$  - также некоторая постоянная. Уравнение в (36) представляет собой уравнение адиабаты:  $VT^3 = \text{const}$ . Этот процесс, как и другие изопроецессы, возможен только в закрытых системах (системах с постоянным числом частиц  $N_0$ ). Из (35) и (36) следует, что уравнение состояния равновесного фотонного газа также представляет собой адиабату. Именно к таким неправильным результатам приходят авторы работы [5]. Ошибочность выводов авторов [5] заключается в том, что они пытаются описать термодинамику равновесного фотонного газа как открытой системы в терминах закрытой системы.

**Заключение.** Найдены термодинамические характеристики равновесного с веществом фотонного газа как открытой системы:  $U' = \sigma_1 T^4$ ,  $N' = \sigma_2 T^3$ ,  $S' = 4/3 \sigma_1 T^3$ ,  $F' = -1/3 \sigma_1 T^4$ ,  $C' = 4\sigma_1 T^3$ . Получено уравнение состояния фотонного газа  $P = 1/3 \sigma_1 T^4$ , которое является и уравнением равновесного процесса, осуществляемого в фотонном газе при контакте его с веществом.

### Список литературы

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
2. 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.
3. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. – Т. III. – М.: Наука, 1966. 656 с.
4. 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.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. – Т. V. – Ч. I. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 616 с.

---

**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 технического университета. Тел.(473)2715004, E-mail: ann-nikishina@yandex.ru

**Давыдова Екатерина Геннадьевна** – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета. E-mail: davydova\_eg@vgasu.vrn.ru

СОДЕРЖАНИЕ

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Артамонова О.В., Славчева Г.С., Кретинина В.Н., Гущина Е.Ю. Влияние вида суперпластификатора в составе наномодифицирующей добавки на кинетику набора прочности цементного камня. . . . .	3
Хорохордин А.М., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Эпоксидные композиции в строительстве (обзор) . . . . .	7
Моргун В.Н., Вотрин Д.А. О бетоне для антирекошетной облицовки. . . . .	19
Белов В.В., Новиченкова Т.Б., Петропавловская В.Б. Получение высокопрочных безобжиговых гипсовых материалов на основе техногенных отходов с применением математического моделирования состава сырьевой смеси. . . . .	24

**ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ**

Козодаев С.П., Ткаченко Т.Ф. Современное состояние и тенденции развития мировой и отечественной цементной промышленности. . . . .	32
Ярцев В.П., Репина Е.И., Хворов П.В., Фидоренко Я.И. Влияние отходов асбоцементных строительных изделий на эксплуатационные свойства гипсобетона. . . . .	39

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Кукина О.Б., Вязов А.Ю., Черепашин А.М. Исследование влияния полимерно-минеральной добавки на свойства глинистых грунтов. . . . .	45
Перцев В.Т., Леденев А.А., Ноаров В.Б., Халилбеков Я.З. Свойства цементных систем, модифицированных химическими и минеральными добавками. . . . .	49
Вострикова Г. Ю., Останкова И. В., Востриков А. Г., Никулин С.С. Изучение физико-механических показателей пропиточных растворов для строительства . . . . .	53
Небольсин В.А., Дунаев А.И., Спиридонов Б.А. Особенности роста нитевидных кристаллов твердого раствора $Si_xGe_{1-x}$ с использованием маскирующей матрицы из нанопористого диоксида титана. . . . .	58

**МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Манохин М.В., Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин В.Я. Рентгеноспектральный микроанализ пыли в решениях задачи безопасности труда на асфальтобетонных заводах. . . . .	65
Перцев В.Т., Леденев А.А. Методологические подходы к исследованию реологических свойств строительных смесей . . . . .	71
Рудаков О.Б., Бабкина Е.В., Давыдова Е.Г. Одориметрический контроль безопасности полимерсодержащих строительных материалов. . . . .	78
Николенко С.Д., Сазонова С.А., Манохин М.В., Манохин В.Я. Оценка погрешностей экспериментов по определению вредных веществ в атмосферном воздухе при оценке уровня безопасности труда на асфальтобетонных заводах. . . . .	86
Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я. Определение дисперсного и элементного состава пыли с целью охраны труда на асфальтобетонных заводах. . . . .	91

**ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

<b>Муштенко В.С., Жидко Е.А., Ясакова В.С.</b> Экологический мониторинг как важная составляющая диагностики региона. . . . .	96
<b>Брындина Л.В., Полянский К.К.</b> Специфичность STREPTOMYCES CHROMOGENES SUBSP. GRAECUS 0832 к белковым загрязнениям сточных вод мясной промышленности . . . . .	101
<b>Головина Е.И., Иванова И.А., Манохин В.Я.</b> Экологическая безопасность рабочей зоны литейных цехов машиностроительного производства. . . . .	106
<b>Муштенко В.С., Жидко Е.А.</b> Парадигма управления циклами информационной и интеллектуальной поддержки защищенности хозяйствующего субъекта. . . . .	110
<b>Сазонова С.А., Николенко С.Д., Манохин М.В., Манохин В.Я.</b> Экспериментальное определение основных параметров теплосжигания топок в задачах безопасности труда на асфальтобетонных заводах. . . . .	116
<b>Попова Е.С., Петренко Ю.А., Жидко Е.А.</b> Формирование концептуальных основ диагностики производственного потенциала экологически опасных и экономически важных объектов. . . . .	122

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

<b>Павлов Б.Л., Никишина А.И., Давыдова Е.Г.</b> Статистическая термодинамика идеального газа из свободных электронов в металлах. . . . .	128
<b>Павлов Б.Л., Никишина А.И., Давыдова Е.Г.</b> Термодинамические характеристики фотонного газа как открытой системы . . . . .	132

## **НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ**

### **НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК**

Воронежского государственного архитектурно-строительного  
университета

**Серия «Физико-химические проблемы  
и высокие технологии строительного материаловедения»  
2017, выпуск 1 (14)**

Научный журнал

В авторской редакции

*Подписано в печать.28.04.2017. Формат 60x84 1/8. Уч. - изд.15,2 л. Усл. печ. л.17,5.  
Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 119.*

---

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»

394026, Воронеж, Московский проспект, 14

Отдел оперативной полиграфии ВГТУ  
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84