

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

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

Серия:

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

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
- ПОЖАРНАЯ И АВАРИЙНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Выпуск № 3-4, 2011 г.

УДК 54
ББК 24

Редакционный совет научного журнала

Главный редактор, д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков (г. Воронеж, ВГАСУ); зам. главного редактора, д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГАСУ); зам. главного редактора, д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев (г. Воронеж, ВГАСУ); д-р техн. наук, проф., академик РААСН Чернышев Е.М. (г. Воронеж, ВГАСУ); канд. техн. наук, проф. В.В. Власов, (г. Воронеж, ВГАСУ); канд. техн. наук, проф. Семенов В.Н. (г. Воронеж, ВГАСУ)

Редакционная коллегия научного журнала

Д-р техн. наук, проф. Глазков С.С. (г. Воронеж, ВГАСУ); д-р техн. наук, проф. Е.И. Шмитько (г. Воронеж, ВГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГАСУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, РГСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р техн. наук, проф. А.Д. Корнеев (г. Липецк, ЛГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Ю.И. Гончаров (г. Орел, ОГТУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТГУ); д-р техн. наук, проф. Ю.Г. Иващенко (г. Саратов, СГТУ); д-р техн. наук, проф. Т.К. Акчурин (г. Волгоград, ВолГАСУ); д-р техн. наук, проф. В.Ф. Строганов (г. Казань, КГАСУ); д-р техн. наук, проф. В.И. Калашников (г. Пенза, ПГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург); д-р техн. наук, проф. Гаркави М.С. (г. Магнитогорск, МГТУ); В.В. Смотров (г. Воронеж, ЖБК); Ю.А. Кухтин (г. Россошь, ЗАО Коттедж - Стройиндустрия); ответственный секретарь, канд. хим. наук, асс. О.В. Куренкова (г. Воронеж, ВГАСУ).

В вестнике данной серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников университета и других вузов страны по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества строительных и других технических материалов, применяющихся в строительстве; экологии и химической безопасности строительных технологий и др.

Опубликованные в данном выпуске Вестника материалы могут быть полезны специалистам в области производства строительных работ, эксплуатации зданий и сооружений и других конструкций, а также исследователям при разработке новых технологий получения строительных и отделочных материалов, при осуществлении контроля их технологических свойств новыми методами; инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами экологии гидросферы, атмосферы и литосферы, специалистам других направлений - научным сотрудникам, преподавателям, магистрантам и студентам строительных образовательных учреждений.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6418

тел.: (473) 2369350, (473) 2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.778.4; 539.26

П.А. Головинский, Е.В. Алексеева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПО РАССЕЯНИЮ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Традиционные методы определения удельной поверхности дисперсных систем плохо приспособлены для проведения экспресс анализов и диагностики конгломератов частиц. В работе для оценки дисперсных систем использована дифракция и рассеяние рентгеновского излучения дисперсными системами. Показано, что рассеяние рентгеновского излучения является эффективным способом определения структурных параметров дисперсных строительных систем. Экспериментально установлены зависимости ширины рассеянных рентгеновских Ка линий от удельной поверхности песка и цемента. Проведено сравнение результатов с прямыми наблюдениями частиц в сканирующем электронном микроскопе. В совокупности примененных подходов методика является новой.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, дисперсные системы, удельная поверхность, уширение линии, фазовый анализ, силовая электронная микроскопия

При исследовании первичных свойств сухих дисперсных материалов до затворения их водой был обнаружен ряд новых важных физических явлений. Первым из них является резкое изменение зависимости скорости звука в дисперсной среде при изменении частоты, большие коэффициенты затухания и аномально малые скорости распространения [1]. Эти явления можно использовать как для осуществления контроля над параметрами и состоянием дисперсных систем, так и при создании высокоэффективных звукоизолирующих панелей с мелкодисперсным наполнителем. Другим фундаментальным экспериментальным фактом является сверхмедленная релаксация мелкодисперсных систем [2].

Во всех случаях использования дисперсных систем при формировании материалов протекание тех или иных физических процессов и химических реакций напрямую зависит от размеров дисперсных частиц и удельной поверхности дисперсной системы. Одним из инструментов измерения размеры и формы частиц становится все в большей степени уже хорошо зарекомендовавшее себя малоугловое рассеяние рентгеновского излучения [3]. Основным физическим эффектом, используемым для определения размеров и формы частиц, является уширение спектральных линий рентгеновского излучения [4-8]. В дифракционных методах используются волновые свойства излучения и измеряют зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Рентгеновские лучи, получаемые в рентгеновских трубках, имеют длины волн в диапазоне 0,07-0,2 нм. Само наличие малоуглового рассеяния является доказательством присутствия в среде неоднородностей. В данной работе помощью малоуглового рассеяния изучалось одновременно состав и структура исходных дисперсных строительных систем – песка и цемента.

Рассеяние рентгеновского излучения отдельными частицами.

Рассеяние рентгеновского излучения при малых углах для поликристаллических и дисперсных материалов зависит от формы и размеров слагающих их частиц [9-13]. Перед теорией рассеяния рентгеновского излучения при малых углах стоит ряд задач. Первая из

них состоит в нахождении связи между опытными данными и средним эффективным размером частицы. Более сложной задачей будет определение формы частицы и распределение частиц по размерам. Если рассматривать только упругое рассеяние, то амплитуда рассеяния частицей с электронной плотностью ρ имеет вид

$$A = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{s}\mathbf{r}} dV, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по объему, \mathbf{r} - текущий радиус-вектор, по которому происходит интегрирование; $\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, где \mathbf{k} и \mathbf{k}_0 - волновые векторы падающей и рассеянной волны: $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Для рассеяния на угол $\varepsilon = 2\theta$ величина

$$s = 4\pi \sin \theta / \lambda. \quad (2)$$

Если частица шарообразная и однородная, то $\rho = \text{const}$ и при интегрировании удобно выбрать сферические координаты, в которых $dV = r^2 \sin \alpha d\alpha dr d\varphi$, α - угол между \mathbf{s} и \mathbf{r} , $\mathbf{s}\mathbf{r} = sr \cos \alpha$. После интегрирования по углам получается результат

$$A = \frac{4\pi}{s} \rho \int_0^R r \sin(sr) dr = \frac{4\pi}{3} R^3 \rho \Phi(u), \quad (3)$$

где

$$\Phi(u) = 3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3}, \quad u = sR. \quad (4)$$

Величина $4\pi R^3 \rho / 3$ есть полное число электронов N в сферической частице. Интенсивность

$$I \sim A^2 = N^2 \Phi^2(u). \quad (5)$$

Задача имеет также аналитическое решение и для эллипсоидов вращения. Можно определить и параметры распределения частиц по размерам, но для этого нужно знать тип распределения, например, Максвелла, гауссово или прямоугольное [7].

Приведенные формулы показывают общий характер зависимости уширения линий рентгеновского излучения от размеров частиц. В изучаемых нами дисперсных системах (песок и цемент) форма частиц довольно неправильная. Поэтому целью исследования является экспериментальное определение общей зависимости уширения линии от удельной поверхности дисперсной системы.

Экспериментальное исследование песка и цемента.

В качестве метода оценки структуры и размера зерна (области когерентного рассеяния) использованы методы рентгеноструктурного анализа. Возможность применения такого подхода была проверена на образцах SiO_2 и цемента различной степени помола. В качестве основы метода была выбрана обработка данных прецизионного рентгенодифракционного эксперимента [14-16], которая включает в себя фазовый анализ полученных дифрактограмм с использованием базы порошковых данных PDF-4 ICDD (Международного центра дифракционных данных) и расчет размера частиц на основании формулы Селякова-Шеррера.

Точность результатов по размерам кристаллитов проверялась сравнением с данными, полученными с использованием методов малоугловой дифракции, высокоразрешающей сканирующей микроскопии (позволяющей визуально оценивать размеры кристаллитов) и

расчета зерна дисперсно-зернистого материала по величине удельной поверхности порошков в предположении сферичности частиц.

Рентген-дифракционное исследование образцов песка и цемента различной степени помола проведено в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ на модернизированном автоматическом дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, фокусировка по Бреггу-Брентано, LiF монохроматор на вторичном пучке, $\theta/2\theta$ сканирование $U=45 \text{ kV}$, $I=25 \text{ mA}$). На первом этапе рентгенодифракционного исследования были получены полные дифрактограммы образцов в интервале углов от 6 до 100 градусов, снятые в режиме непрерывного сканирования со скоростью 1 град/мин и шагом сканирования 0,1 градуса. Проведенный по дифрактограммам фазовый анализ образцов показал, что межплоскостные расстояния на дифрактограммах песка (рис. 1) соответствуют эталонным межплоскостным расстояниям для кварца (SiO_2) гексагональной модификации (пространственная группа P_321 с параметрами ячейки $a=b=4,9108(3) \text{ \AA}$, $c=5,4028(4) \text{ \AA}$).

На дифрактограммах цемента (рис. 2) межплоскостные расстояния соответствуют смеси 3 фаз и примеси менее 3%, которую не удалось идентифицировать. Наибольшую долю из этих фаз (60-70%) составляет фаза оксида силиката кальция (межплоскостные расстояния соответствуют эталонным значениям для $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$, моноклинная модификация, пространственная группа C_m , параметры ячейки $a=33,083(8) \text{ \AA}$, $b=7,027(2) \text{ \AA}$, $c=18,499(4) \text{ \AA}$).

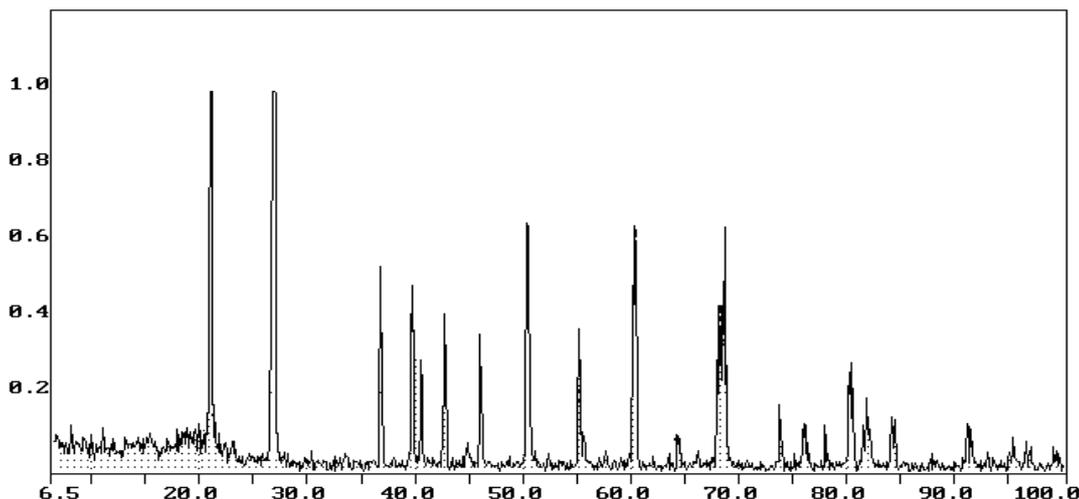


Рис. 1. Дифрактограмма песка (SiO_2).

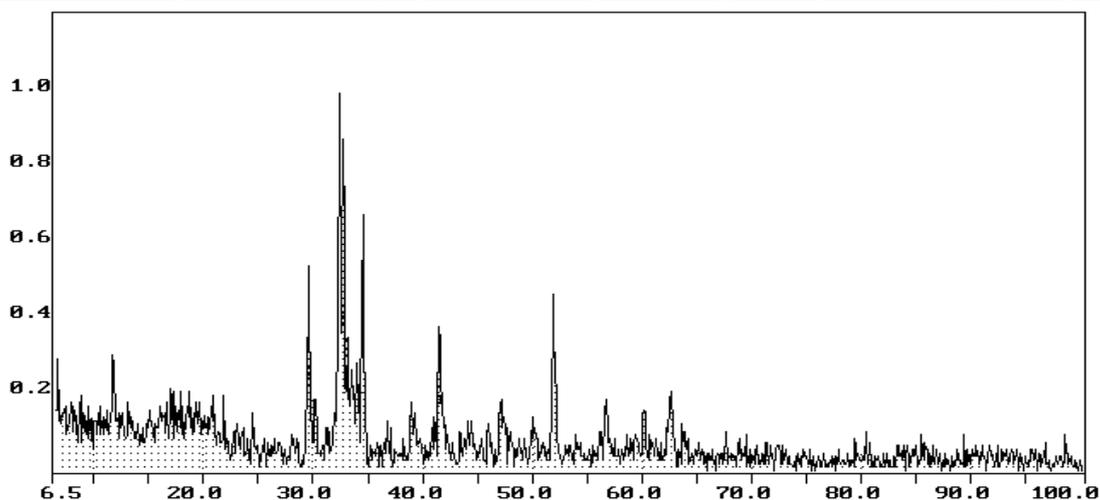


Рис. 2. Дифрактограмма сухой цементной смеси (основная фаза - $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)

На втором этапе дифракционного исследования стояла задача проведения профильного анализа дифракционных максимумов с целью расчета величины кристаллического зерна по эффекту первичной экстинкции. Для этого были получены прецизионные рентгенодифракционные данные (пошаговое сканирование с шагом 0,02 град, время сканирования 30 сек. в точке):

1. Для дифракционного максимума от плоскостей (1 0 0) – для 4 образцов песка с различными степенями помола (200, 300, 500, 700) и эталонного образца SiO_2 с известным размером зерна 0,5 мкм (рис. 3, табл. 3).

2. Для дифракционного максимума от плоскостей (10 0 2) – для 3 образцов $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ с различными степенями помола (300, 500, 700) (рис. 4, табл. 4).

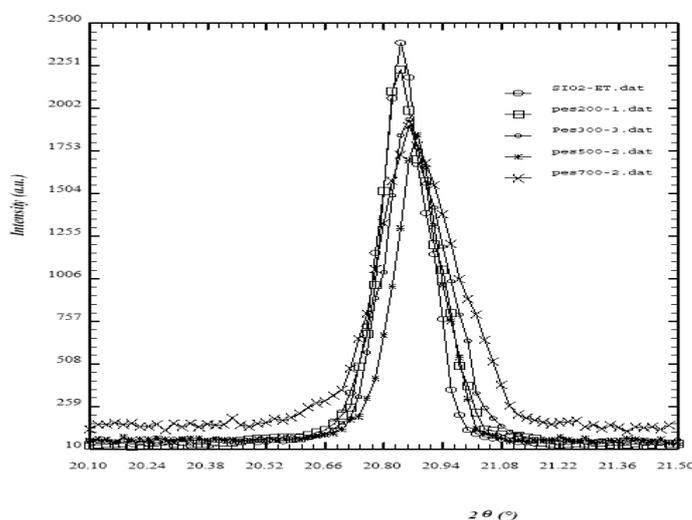


Рис. 3. Зависимость полуширины максимумов от плоскостей (1 0 0) для SiO_2 при различных удельных поверхностях $S_{уд}$ (200, 300, 500, 700 $\text{m}^2/\text{кг}$)

Таблица 1

Характеристики дифракционного профиля (100) SiO₂ гексагональной модификации (пространственная группа P₃21) для S_{уд} (200, 300, 500, 700 м²/кг)

S _{уд} (м ² /кг)	Угол дифракции	Межплоскостное расст. d (А)	<d> (А)	I max	I integr	Полуширина профиля	Средн. значение полушир. профиля
100	20,844	4,2591	4,2591	2300	19420	0,1870	0,1870
200	20,8564	4,2566	4,257967	1994	20384	0,1885	0,1900
	20,8441	4,2576		2065	17084	0,1880	
	20,8521	4,2597		2030	23285	0,1936	
300	20,8627	4,2554	4,254367	1654	16607	0,2121	0,1995
	20,8651	4,2549		1830	20115	0,1916	
	20,8753	4,2528		1758	19968	0,1949	
500	20,885	4,2513	4,251967	1482	18024	0,2204	0,2324
	20,8747	4,253		1752	16783	0,2382	
	20,8814	4,2516		1792	19455	0,2387	
700	20,8661	4,2547	4,254833	1873	29723	0,2453	0,2549
	20,8544	4,2571		1696	25596	0,2661	
	20,8787	4,2527		1648	29064	0,2532	

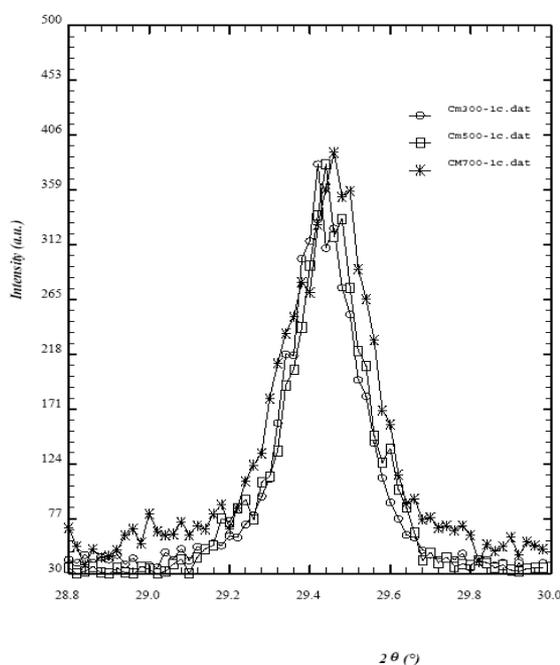


Рис. 4. Зависимость полуширины максимумов от плоскостей (10 0 2) для Ca₃(SiO₄)O 3 образцов удельных поверхностей S_{уд}. (300, 500, 700 м²/кг)

Характеристики дифракционного профиля (1002) $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$
для 3 образцов $S_{\text{уд}}$ (300, 500, 700 $\text{м}^2/\text{кг}$)

$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{кг}$)	d (Å)	<d> (Å)	I max	I integr	FWHM	<FWHM>
300	3,0319	3,0316	290	5284	0,2371	0,2310
	3,0316		298	5104	0,2305	
	3,0314		275	4804	0,2253	
500	3,0316	3,0315	345	5342	0,264	0,2596
	3,0317		328	6227	0,2521	
	3,0311		296	6336	0,2628	
700	3,0320	3,0318	297	6848	0,2963	0,2967
	3,0312		339	7207	0,2956	
	3,0321		320	7345	0,2981	

Для каждого образца были подготовлены 3 независимые пробы по методике сухого напыления, исключаяющей возникновение текстуры в пробе, и получены 3 дифрактограммы (рис. 3, 4). Все полученные дифрактограммы были обработаны с использованием программы полнопрофильного анализа WinPLOTR 2000 (tool for powder diffraction, LLB Saclay-LCSIM Rennes). В процессе обработки проводилось вычитание $K_{\alpha 2}$ дублета из экспериментального профиля с последующей аппроксимацией профиля функцией Pseudo Voight и определением линии фона. После этого проводилось определение интегральной интенсивности и полуширины профиля. Данные профильного анализа представлены в табл. 3, 4 и на рис. 5, 6.

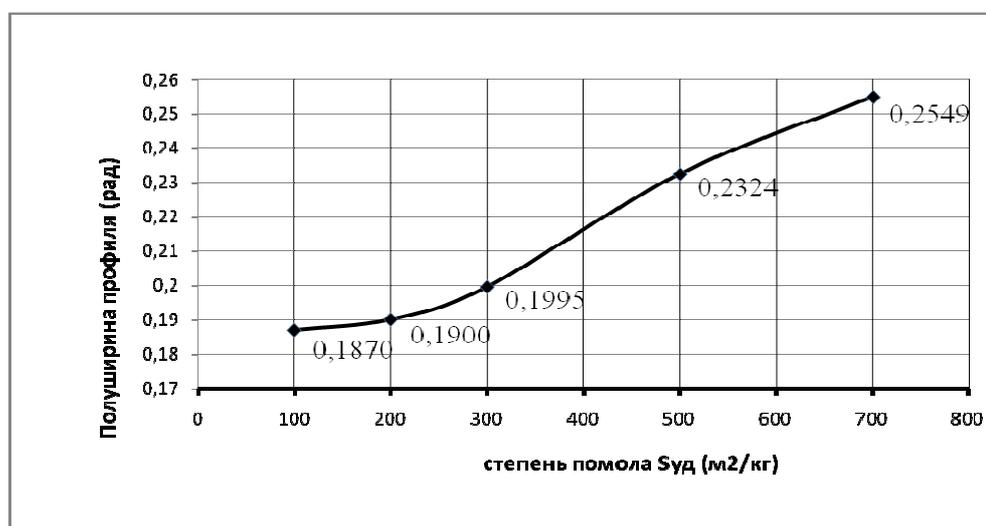


Рис. 5. Зависимость полуширины профиля от степени помола SiO_2 при различных удельных поверхностях $S_{\text{уд}}$ (200, 300, 500, 700 $\text{м}^2/\text{кг}$) (эталон- $S_{\text{уд}}$ - 100 $\text{м}^2/\text{кг}$)



Рис 6. Зависимость полуширины профиля от степени помола $Ca_3(SiO_4)O$ $S_{уд}$. (300, 500, 700 m^2/kg)

«Инструментальная» ширина профиля была рассчитана по данным дифрактограммы, полученной для эталонного «идеального» мозаичного поликристалла кремния (Si). По полученным данным о полуширине дифракционного максимума $B_{0,5}$ производился расчет «истинного» физического уширения $\beta_{0,5}$. Найденное физическое уширение $\beta_{0,5}$ использовалось для определения размеров кристаллитов (ОКР) в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости с индексами hkl по формуле Селякова-Шеррера:

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta_{0,5} \cos \theta D, \quad (6)$$

где D – размер ОКР в ангстремах; λ – длина волны излучения; θ – угол рассеяния; $\beta_{0,5}$ – физическое уширение линии на дифрактограмме в градусах (в шкале 2θ); n – коэффициент, зависящий от формы частицы и симметрии ($n=0,94$).

Размеры кристаллитов, рассчитанные данным методом, представлены на рис. 7, 8.



Рис. 7. Зависимость размера кристаллитов SiO_2 при различных удельных поверхностях $S_{уд}$ (200, 300, 500, 700 m^2/kg) (образец-степ. помола - 100 m^2/kg)

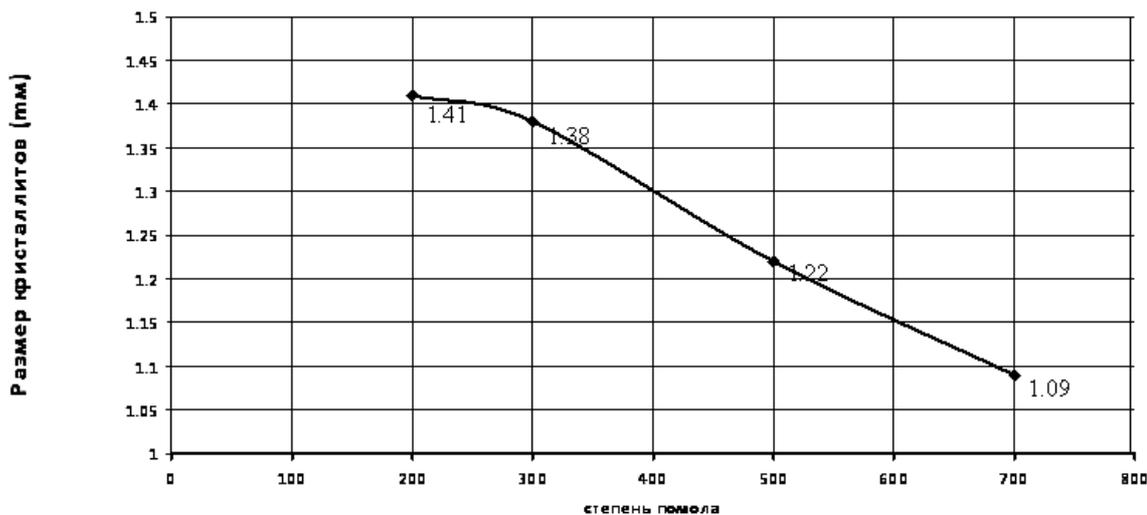


Рис. 8. Зависимость размера кристаллитов различных $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ удельных поверхностях $S_{уд}$ (200, 300, 500, 700 $\text{м}^2/\text{кг}$)

Расчет размеров кристаллитов в сферическом приближении с учетом коэффициента упаковки при сдвиге выполнялся по методикам [19 - 21].

Таблица 5

Радиус кристаллитов $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ (м), рассчитанный в сферическом приближении при различных удельных поверхностях $\text{м}^2/\text{кг}$

$S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{кг}$)	R (м)
200	5,93575E-07
300	3,95717E-07
500	2,3743E-07
700	1,69593E-07

Таблица 6

Радиус кристаллитов SiO_2 (м), рассчитанный в сферическом приближении при различных удельных поверхностях $\text{м}^2/\text{кг}$

$S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{кг}$)	R (м)
100	1,18715E-06
200	5,93575E-07
300	3,95717E-07
500	2,3743E-07
700	1,69593E-07

По кривым интенсивности рассеяния рассчитывались массовые функции распределения неоднородностей по размерам кристаллитов. Полученные данные хорошо коррелируют с размерами кристаллитов, полученными с использованием формулы Селякова-Шеррера.

Для оценки надежности результатов измерения размеров частиц, рассчитанных по рентгендифракционным данным, были проведены дополнительные исследования методом высокоразрешающей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа марки JSM-6380 (в Центре коллективного пользования научным

оборудованием ВГУ), позволившей получить снимки поверхности с разрешением до 10 нм, на основании которых можно сделать вывод о структуре поверхности и визуально оценить размеры и форму кристаллитов (рис. 9 -12).

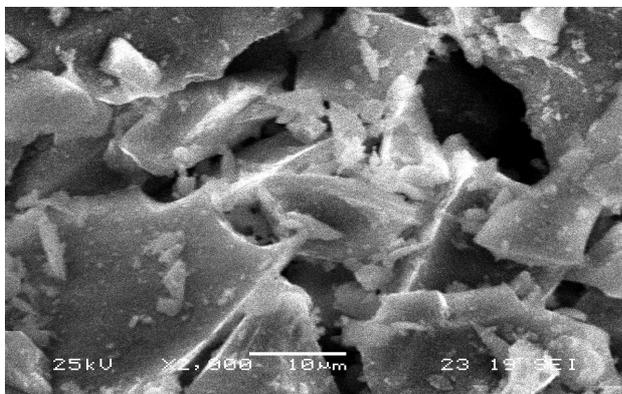


Рис. 9. SiO_2 $S_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$

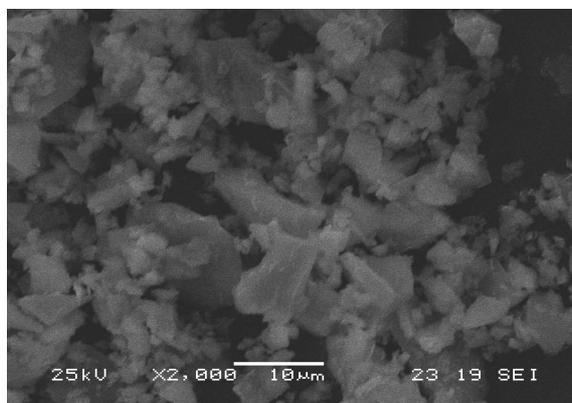


Рис. 10. SiO_2 $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$

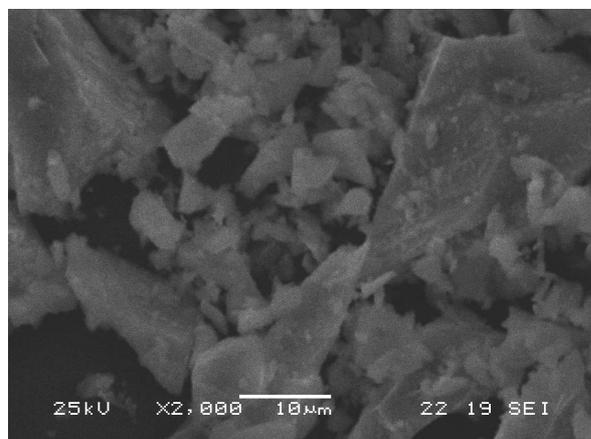


Рис. 11. SiO_2 $S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

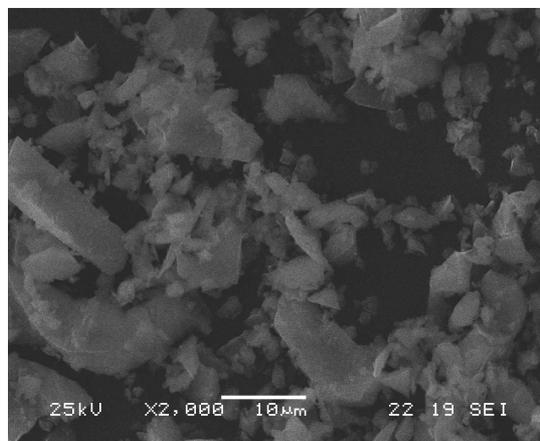


Рис. 12. SiO_2 $S_{\text{уд}} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$

Наблюдаемые на снимках кристаллиты больших размеров имеют блочный характер, с малыми размерами областей когерентного рассеяния, которые фиксируются методом рентгеновской дифракции.

Хорошее согласование результатов рентгеноструктурного анализа и метода высокоразрешающей электронной микроскопии подтверждает правильность избранного

метода определения размера частиц и возможность использования обычного (не малоуглового) дифракционного анализа в дальнейшем как основы для методики быстрого оценивания качества помола песка и цемента, как в научных исследованиях, так и для промышленного использования. Дополнительным достоинством метода является возможность получения информации не только о размерах кристаллитов, но также и о фазовом составе.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения уже сейчас используется для анализа цементного теста. Это позволяет определить структуру образующегося геля и характерные параметры его гидратированных мезоструктур [17]. Новые расчетные методы позволяют более надежно вычислять распределения электронной плотности из диаграмм углового рассеяния [18]. К сожалению, разрешающая способность использованного нами прибора не позволяет получить точность, необходимую для восстановления электронной плотности образца.

Выводы

Впервые проведено экспериментальное исследование уширения линий при прохождении рентгеновского излучения через сухие строительные дисперсные системы на примере песка и цемента. Простейшая интерпретация полученных нами экспериментальных результатов может основываться на модели рассеяния на отдельных частицах шарообразной формы. Это позволяет произвести оценку удельной поверхности порошков различной дисперсности. Однако данный метод в применении к частицам неправильной формы с распределением по размерам приводит к существенным погрешностям. В работе нами экспериментально установлены законы изменения ширины рентгеновских K_{α} линий от удельной поверхности. Они носят монотонный характер, что позволяет решать как прямую, так и обратную задачу рассеяния, т.е. определять удельную поверхность порошка по ширине линий. Данная методика может быть распространена и на материалы, полученные спеканием дисперсных частиц. Однако влияние соединительных мостиков между частицами в таком материале на рассеяние рентгеновского излучения требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения, выходящего за рамки данной работы. Такое исследование потребует, в частности, повышения экспериментальной точности приборов.

Список литературы

1. Головинский П.А., Золототрубов Д.Ю., Золототрубов Ю.С., Перцев В.Т. Исследование распространения ультразвукового импульса в дисперсной фрактальной среде // Письма ЖТФ, 1999. - Т. 25, вып. 11. - С. 14-18.
2. Головинский П.А., Перцев В.Т., Кузьменко Р.В., Алексеева Е.В. Релаксация плотности гранулированных систем при вибрации // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2001. - Т. 3, № 1. - С. 18-21.
3. Зевин Д.М., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1965. – 362 с.
4. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. – М.: ИИЛ, 1950. - 572 с.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. - М.: ГИФМЛ, 1961. – 604 с.
6. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: ИИЛ, 1961. – 363 с.
7. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. – 586 с.

8. Ito Y., Omote K., and Harada J. A new small angle scattering technique for determining nano-scale pore/particle size distributions in thin film // *Advances in X-ray Analysis*. - 2003. - V. 65. - P. 56-60.
9. Свєргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, - 1986.
10. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. - М.: Наука, 1964.
11. Guinier A. and Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. - New York: Wiley, 1955.
12. Бекренев А.Н., Терминасов Ю.С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. – Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1979.
13. Small-angle X-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press, 1982.
14. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. - М.: Металлургия, 1982.
15. Миркин П.С. Справочник по рентгеноструктурному анализу. - М.: Иностранная литература, 1961.
16. Русаков Ф.Ф. Рентгенография металлов. - М.: Атомиздат, 1977.
17. Allen A.J. and Thomas J.J. Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering // *Cement and Concrete Reserch*. - 2007. - V. 37. - P. 319-324.
18. Pape E.H. X-ray small angle scattering. A new deconvolution method for evaluation electron density distributions from angle diagrams. // *Biophysical Journal*. - 1974. - V. 14. - P. 284-294.
19. Anishchik S.V. and Medvedev N.N. Three-dimensional Apollonian packing as a model for dense granular systems // *Phys. Rev. Lett.* - 1995. - V. 75, No. 23. - P. 4314-4317.
20. Holian B.L. and Hammerberg. Onset in incommensurate interfacial instability in a minimal model of dry friction // *Phys. Rev. E*. - 2003. - V. 68. - P. 036101(4).
21. Попов В.Л., Дудко О.К. Физическая мезомеханика. - 2003. - Т. 6, вып.4. - С. 103-110.

Головинский Павел Абрамович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: golovinski@bk.ru
Алексеева Елена Валериевна – асс. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: alenaalekseewa@mail.ru

О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Показана возможность определения рентгенофлуоресцентным и термогравиметрическим методами количественного состава наноразмерных систем кремнезём – вода с целью расчёта массовой доли модифицирующей наноразмерной добавки и воды затворения

Ключевые слова: *золь-гель метод, кремнезём, флуоресцентный, термогравиметрический анализ, просвечивающая электронная микроскопия*

Одним из методов управления свойствами высокопрочных материалов (керамик и бетонов) является модифицирование их структуры наноразмерными частицами различной формы. В области наноразмерного масштаба частиц имеют место качественные эффекты, определяемые зависимостью химических и физических свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних объемах частиц. Такие частицы и их ансамбли приобретают иную физико-химическую и механохимическую активность и, как следствие, могут принципиальным образом изменять процессы синтеза, структурообразования, менять термодинамику и энергетику в дисперсной системе, какой является бетонная смесь.

Эффект от введения наноразмерных частиц выражается и в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и появляется носитель квантово-механических проявлений [1]. Расчеты показывают, что уже при дозировке наноразмерных частиц кремнезема 0,1% от массы цемента в системе появляется порядка 100 000 м² дополнительной активной площади раздела фаз и 2 МДж избыточной поверхностной энергии; а при дозировке 2% – в системе реализуется до 2·10⁶ м² дополнительной площади раздела фаз, что на порядок превосходит площадь поверхности частиц всех остальных компонентов бетонной смеси, включая цемент. Вследствие этого, присутствие в системе наноразмерных частиц будет существенным образом менять обстановку формирования системы твердения.

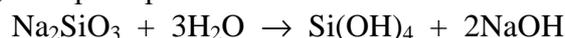
В работе [2] сформулированы основные требования (структурообразующий, технологический, экономический и экологический аспекты) к наноразмерным частицам как модификаторам структуры бетонов. Однако применение наноразмерного кремнезема в строительной индустрии сопряжено с определенными проблемами. В данном случае необходимо обеспечить равномерное распределение нанодисперсного модификатора по объему модифицируемого материала. Задача эта крайне сложная, и в общем случае практически невыполнимая, даже если наночастицы инертны и не склонны к агломерации. Между тем существует возможность синтеза наноразмерных частиц кремнезема в виде водно-солевой суспензии – по золь-гель методу, и введения этих частиц в маточном растворе (содержащем уже воду затворения) в цементную смесь. При применении наноразмерных частиц в качестве модификаторов структуры бетонов следует учитывать разные возможные негативные последствия и побочные эффекты их влияния на структуру и свойства бетонов. Они могут быть следствием неверного выбора состава добавок и/или их передозировки. Так, чрезмерно высокая дозировка, например наноразмерных частиц кремнезема может привести к «отравлению» системы, значительному замедлению процессов гидратации и твердения. Это может объясняться большой площадью их поверхности, высокой химической активностью, что создает условия для химического связывания воды затворения кремнеземом в малорастворимые кристаллогидраты и, соответственно, в таком случае возможно формирование дефицита воды для процессов

гидратации минералов цемента. В этом случае для технологического расчета количества необходимой воды затворения и дозировки вводимого нанокремнезема необходимо точно знать количественное соотношение кремнезема и воды, входящей в его структуру.

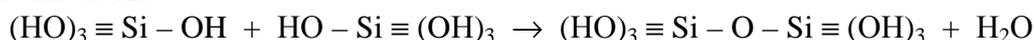
Таким образом, целью данного исследования было установление количественного состава наноразмерных систем $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, синтезированных золь-гель методом.

Золь – гель технология обладает преимуществами по сравнению с традиционными методами получения наноматериалов, так как позволяет обеспечивать высокую чистоту материалов и гомогенность получаемого модификатора, регулировать микроструктуру материалов на начальной стадии процесса, изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах и т.д.

В основе синтеза наноразмерного кремнезема лежит реакция гидролиза силиката натрия в водном растворе, которая протекает по схеме:

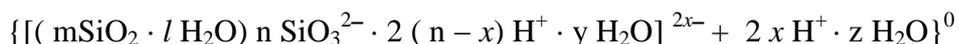


Монокремневая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях $< 0,011$ г/л в области pH от 1.0 до 8.0. Выделяющаяся в результате реакции гидролиза кремневая кислота содержит в своем составе силанольные группы ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). В процессе поликонденсации образуются заподимеризованные кремневые кислоты:

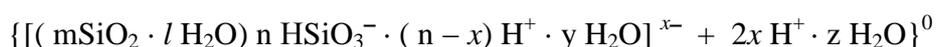


Мономолекулярные кремниевые кислоты неустойчивы и обычно конденсируются в полимерные состава $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Поликремниевые кислоты в воде практически нерастворимы, легко образуют коллоидные растворы – золи.

Химическая реакция поликонденсации является основным химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения оксидных материалов и, в частности, на основе кремнезема [3]. В результате поликонденсации кремниевых кислот в водной среде образуется зародышевый золь, происходит рост его частиц. Кинетика процесса контролирует образование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым во многом определяя влияние начальных условий на свойства гелей и структуру конечных материалов. Формула мицеллы золя кремниевой кислоты может быть записана следующим образом:



или



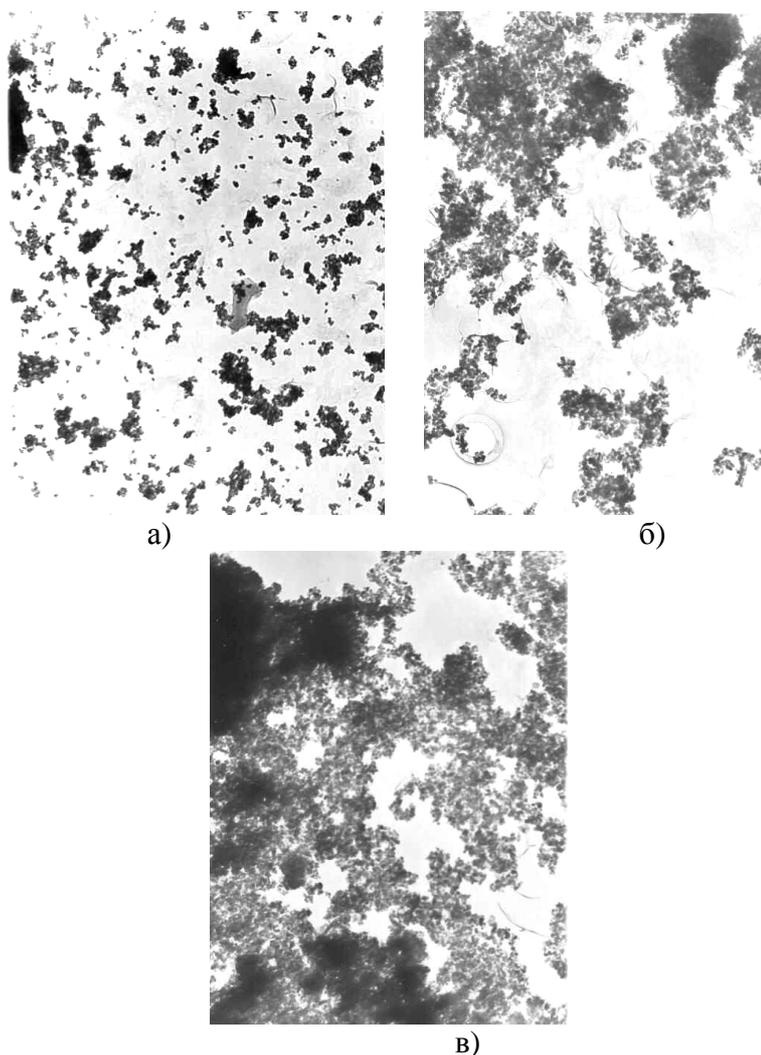
Частицы дисперсной фазы (SiO_2) проявляют большое сродство к молекулам дисперсионной среды (H_2O), адсорбируя их в первую очередь. В результате чего агрегат коллоидной частицы гидрозоля кремниевой кислоты имеет собственную гидратную оболочку ($l\text{H}_2\text{O}$). Свежеприготовленные гели могут содержать до 300 моль связанной воды на 1 моль SiO_2 .

В данной работе синтез наноразмерного кремнезема осуществлялся по методике, описанной в работе [4].

Размер частиц полученных композиций оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В зависимости от времени созревания золя, размер частиц изменялся следующим образом: через 14 дней с момента синтеза размер частиц составлял 2 – 5 нм, через 21 день – 20 – 50 нм, через 30 дней – 50 – 70 нм. Соответственно изменялась и морфология системы, сначала наблюдались отдельные частицы, затем небольшие и средние агломераты, через 30 дней сроски агломератов (рис. 1).

Для установления количественного состава системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ использовали рентгенофлуоресцентный и дериватографический методы анализа.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) основывается на зависимости интенсивности линий спектра определяемых элементов от их содержания в пробе [5]. При РФЛА первичное рентгеновское излучение, получаемое с помощью рентгеновской трубки, падает на анализируемый образец, в результате этого взаимодействия образец излучает вторичное рентгеновское излучение, которое в отдельных компонентах является характерным для химического состава образца. Содержащиеся в образце атомы сорта z излучают компоненты с типичными для них длинами волн λ_i , атомы z_i в концентрации C_i оказывают пропорциональное влияние на интенсивность I_i этих компонентов во вторичном излучении. Величины λ_i и I_i фиксируются с помощью спектрометра и определяют z_i и C_i , т.е. проводят качественный и количественный элементный анализ.



Размер метки для а) 50 нм, б) 100 нм; в) 200 нм

Рис. 1. Микрофотографии композиций образцов: а) через 14 дней, б) через 21 день, в) через 30 дней, полученные по данным ПЭМ

Для получения качественного спектра требуется выбрать оптимальные условия возбуждения. Речь идет об оптимальном выборе материала и величине напряжения трубки.

В данной работе был использован родиевый анод с $\lambda=0,615\text{\AA}$; напряжение на анод подавалось 30 экВ и сила тока 30 мА. Время набора интенсивности спектра 300 секунд. Родиевый анод использовали потому, что наиболее интенсивная флуоресценция получается, когда анод изготовлен из элементов с большим z , вследствие чего чувствительность метода будет лучше. РФЛА проводили на приборе VRA – 30 (Carl Zeiss Yena). Режим съемки был следующим: кристалл анализатор – LiF (200), $2d = 4.028\text{\AA}$; рентгеновская трубка – Rh, $\lambda = 2.291\text{\AA}$; детектор – сцинтилляционный счетчик; коллиматор – $0,15^\circ$; набор импульсов в точке – 100 с; количество измерений интенсивности в точке – 3.

Образцы для анализа готовили путем прессования таблеток из порошков с добавлением полихлорвинилового спирта. Образцы для калибровки готовили путем механического перемешивания оксидов алюминия и кремния. Масса образцов 0,5 г.

Массовую долю диоксида кремния в системе $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ рассчитывали методом интерполяции, исходя из калибровочного графика (табл. 1 и рис. 2), полученного для механических смесей оксидов кремния и алюминия. Для образца системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ получили набор интенсивности линий спектра для кремния. Данные сведены в таблицу 2.

Таблица 1

Данные для градуировочных кривых

С, масс.%, SiO_2	Масса SiO_2 , г	I, имп/с	С, масс.%, Al_2O_3	Масса Al_2O_3 , г	I, имп/с
0	-	-	100	0,50	7005
10	0,05	570	90	0,45	6346
20	0,10	1497	80	0,40	5460
30	0,15	2227	70	0,35	4737
40	0,20	3220	60	0,30	4114
50	0,25	4104	50	0,25	3392
60	0,30	4867	40	0,20	2568
70	0,35	5871	30	0,15	1995
80	0,40	6951	20	0,10	1226
90	0,45	7569	10	0,05	499
100	0,50	8521	0	0	-

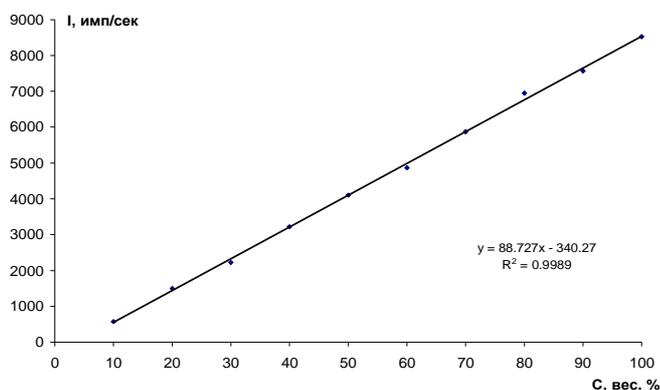


Рис. 2. Градуировочный график для РФЛА оксида кремния

Экспериментальные данные набора интенсивности линий спектра для системы $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Интенсивность линий	Фон 1	Фон 2
3848,91	204	118
3851,14	212	116
3847,68	201	112
3862,11	211	121
3839,86	216	109
$I_{\text{ср}} = 3849,94$	$\Phi_{1\text{ср}} = 208,8$	$\Phi_{2\text{ср}} = 115,2$

Интенсивность линии спектра элемента от его содержания в образце определяется формулой:

$$I_{\text{л}} = I_{\text{ср}} - (\Phi_{1\text{ср}} + \Phi_{2\text{ср}}) / 2, \text{ где } \Phi_{\text{ср}} - \text{среднее значение фона.}$$

$$I_{\text{л}} = 3849,94 - (208,8 + 115,2) / 2 = 3687,94$$

$I_{\text{л}} = 3687,94$, используя калибровочный график, находим массовую долю диоксида кремния в образце $\omega_{\text{SiO}_2} = 45,4 \%$.

Рассчитаем массу диоксида кремния и воды в образце:

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \%, \text{ следовательно } m_{\text{SiO}_2} = \frac{\omega_{\text{SiO}_2} \cdot m_{\text{навески}}}{100 \%}.$$

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{45,4 \% \cdot 0,5 \text{ г}}{100 \%} = 0,227 \text{ г} \text{ диоксида кремния в образце.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ г} - 0,227 \text{ г} = 0,273 \text{ г} \text{ воды в образце.}$$

Проведем расчет формулы для системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ по данным РФЛА:

$$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль.}$$

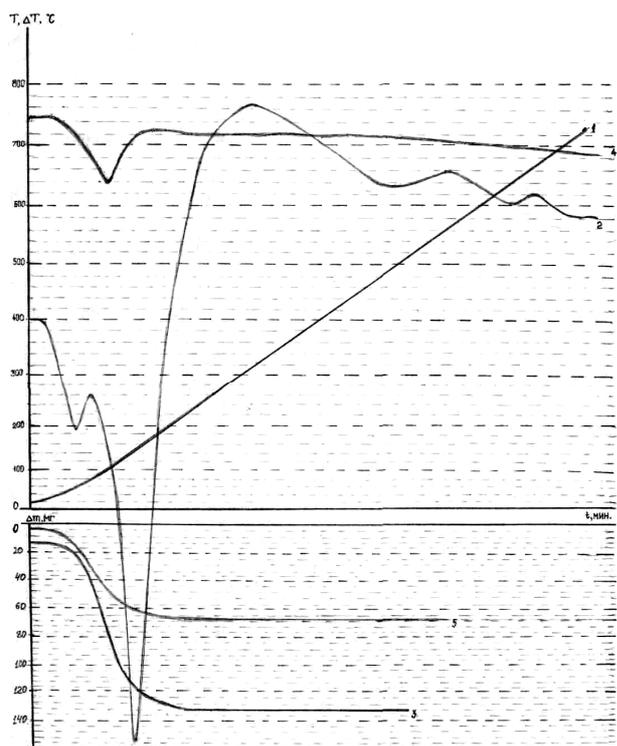
$$m_{\text{навески}} = 0,5 \text{ г}; m(\text{H}_2\text{O}) = 0,273 \text{ г}; m(\text{SiO}_2) = 0,227 \text{ г.}$$

$$v_{\text{SiO}_2} = \frac{0,227 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,0038 \text{ моль}; \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,273 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,0152 \text{ моль.}$$

Значит, формулу системы можно записать как $\text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Массовая доля воды в навеске } \omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,273 \text{ г}}{0,5 \text{ г}} \cdot 100 \% = 54,6 \%.$$

Термический анализ и дифференциальный термический анализ (ДТА) заключается в измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты [6]. В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталона) в процессе линейного повышения окружающей температуры. Для этих целей мы использовали оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Термогравиметрический анализ образца проводили на дериватографе марки "Paulik – Paulik 3M". Дериватограф представляет собой многофункциональную систему для термического анализа, позволяющую на одной ленте получить ТГ-, ДТG- и Т-кривые образца (Т – температура). Аналитические весы имеют точность $20 \pm 0,2$ мг при предельном отклонении, рабочий интервал измерения массы – от 10 мг до 10 г. Максимальная температура в печи 1100°C . Печь может работать только при атмосферном давлении. Таким образом, по числу, форме и положению различных экзо- и эндотермических пиков относительно шкалы



- 1 – T – кривая температуры;
 2 – ДТА – кривая зависимости изменения энтальпии от температуры;
 3, 5 – ТГ – кривая зависимости изменения массы от температуры и времени;
 4 – ДТГ – кривая зависимости изменения массы по времени dm/dt от температуры.

Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа, полученные для образца $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - кривые 1, 2, 3; для образца системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ кривые 1, 4, 5.

($\nu = 10^\circ/\text{мин.}$, чувствительность – 1/10)

температур производится качественная и количественная идентификация исследуемого образца. Кривые термогравиметрического анализа получены для исходного кристаллогидрата силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также для системы $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты представлены на рис. 3. Начальная температура -20°C , скорость нагрева печи -10° в минуту.

Для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ навеска образца составляла 274 мг. Потеря массы, определяемая по кривой 3, составила 120 мг. Потеря массы при повышении температуры происходит за счет удаления воды из кристаллогидрата, при этом на кривой 2 (ДТА) наблюдаем несколько (пять) эндотермических пиков, которые накладываются друг на друга, в температурной области $20 \dots 700^\circ\text{C}$, с минимумами при следующих температурах $55, 120, 490, 620, 700^\circ\text{C}$. По-видимому, это связано с постепенной отдачей сначала адсорбционной воды, слабо связанной воды, сильно связанной или кристаллизационной воды. Проведем по полученным данным расчет массовой доли воды в образце, а также определим количество моль воды, входящей в кристаллогидрат.

$$M(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 284 \text{ г/моль}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{навески}) = 0,274 \text{ г}; m(\text{воды}) = 0,120 \text{ г}; m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0,154 \text{ г}.$$

$$\nu_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = \frac{0,154 \text{ г}}{122 \text{ г/моль}} = 0,0013 \text{ моль}; \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,120 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,0067 \text{ моль}.$$

Значит, состав образца можно записать как $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Массовая доля воды в навеске} \quad \omega, \%(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,120 \text{ г}}{0,274 \text{ г}} \cdot 100 \% = 43,8 \%$$

Для образца системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ навеска составляла 120 мг. Потеря массы, определяемая по кривой 5, составила 64 мг. Потеря массы при повышении температуры происходит за счет удаления воды из образца, при этом на кривой 4 (ДТГ) наблюдаем один эндотермический пик в температурной области $40 \dots 180^\circ\text{C}$ с минимумом при температуре

100 °С. Проведем по полученным данным расчет массовой доли воды в образце, а также определим количество моль воды, входящей в систему $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Проведем расчет формулы для системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ по данным ДТА.

$M(\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}) = 78 \text{ г/моль}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

$m(\text{навески}) = 0,120 \text{ г}$; $m(\text{воды}) = 0,064 \text{ г}$; $m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0,056 \text{ г}$.

$$V_{\text{SiO}_2} = \frac{0,056 \text{ г}}{60 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,00093 \text{ моль}; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,064 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,0036 \text{ моль}.$$

Значит, формулу системы 2 можно записать как $\text{SiO}_2 \cdot 3,8 \text{ H}_2\text{O}$.

$$\text{Массовая доля воды в навеске } \omega, \%(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,064 \text{ г}}{0,120 \text{ г}} \cdot 100 \% = 53,3 \%$$

Результаты исследования синтезированных наноразмерных систем кремнезем – вода двумя независимыми методами хорошо согласуются между собой. Полученные данные по количеству воды, входящей в состав гидрозоля кремнезема, позволят рассчитать массу безводного наноразмерного кремнезема, а также необходимый объем воды затворения при модификации цементного камня.

В заключение стоит отметить, что структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных частиц кремнезема может быть результатом нескольких взаимосвязанных процессов. Они обеспечивают повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала. Присутствующие в системе наноразмерные частицы способны за счет увеличения объема адсорбционно- и хемосорбционносвязываемой ими воды уменьшать объем капиллярносвязанной и свободной воды, приводить к изменению реологических свойств цементного теста и бетонной смеси, к повышению их вязкости и пластической прочности.

Список литературы

1. Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008, №5. - С. 30 – 32.
2. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. - 2009, № 2. - С. 42-49.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Синтез наноразмерных частиц для модифицирования структуры цементного камня / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких и др. // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: сб. докл. междунар. науч.-практич. конф. – Белгород, 2007. - С. 302 – 305.
5. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 256 с.

Артамонова Ольга Владимировна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ol_artam@rambler.ru
Сергуткина Октябрина Романовна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

УДК 528.2

А.А. Лукин, З.С. Лукина, А.К. Тарханов, А.В. Солодкий

ТЕКСТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ В МЕТАЛЛАХ С ОЦК РЕШЕТКОЙ

Исследуются текстуры прокатки и волочения в ОЦК металлах. Установлено, что рассеяние во внешних слоях образца гораздо больше, чем внутри. Обнаружено влияние коэффициента трения на конечную ориентировку текстуры при прокате.

Ключевые слова: *текстуры, ОЦК металлы, кристаллит, электротехническая сталь ЭС*

Изменения кристаллической ориентировки при прокатке и протяжке изучались достаточно подробно, так как они имеют практическое значение. В проволоке были найдены относительно простые текстуры деформации.

При исследовании текстур волочения в ОЦК металлах (стальная проволока) нами были получены однозначные результаты: после протяжки всегда возникала аксиальная текстура с преимущественным направлением диагонали грани куба $\langle 110 \rangle$. Эта текстура обнаружена и в других ОЦК металлах: железо и его сплавы, вольфрам, молибден, ниобий [1, 2]. Типичная аксиальная полюсная фигура представлена на рис. 1.

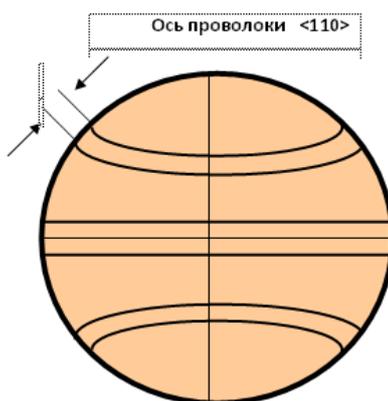


Рис. 1. Аксиальная полюсная фигура $\{100\}$ стальной проволоки после протяжки $\varepsilon = 65\%$, φ – рассеяние текстуры. Ось текстуры лежит в плоскости проекции

Образование текстур было представлено как преимущественные направления всех кристаллитов, лежащие точно параллельно выбранному направлению (для аксиальных текстур – ось проволоки). Однако в действительности такие идеальные текстуры не встречаются. Точные ориентировки принимают только часть кристаллитов, остальные – более или менее отклоняются от идеальной ориентировки. Это отклонение называется рассеянием.

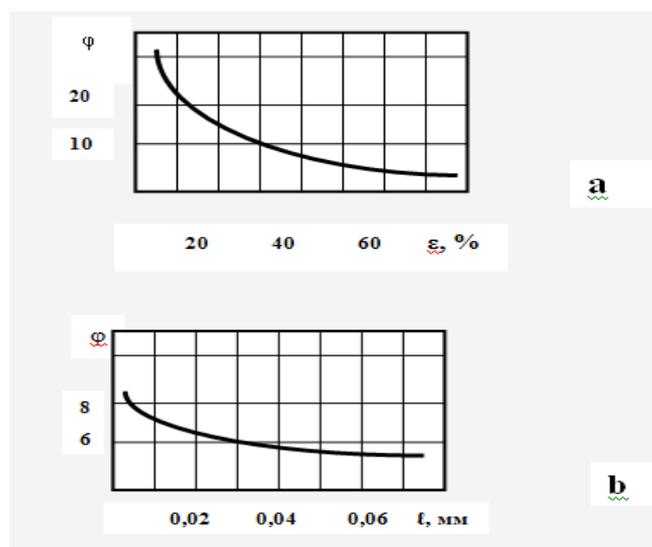
В проволоке деформированной более 90% рассеяние невелико и составляет всего несколько градусов. Число кристаллитов, отклоняющихся от идеального положения, будет тем меньше, чем больше это отклонение. Точно определить величину рассеяния можно по длине дуги почернения на дебаевских кольцах рентгенограммы.

На рис. 2 представлена зависимость рассеяния текстуры от степени деформации и от расстояния до поверхности проволоки.

Как показали рентгеновские исследования (рис. 2 б) рассеяние во внешних слоях образца гораздо больше, чем внутри и может возникать даже хаотичная ориентировка, что наблюдали и другие исследователи [3].

В работе проводились исследования ограниченных текстур, формирующихся при прокатке. Возникающая при этом текстура значительно сложнее текстуры волочения: если проволока имеет только одно главное направление, то в листе обнаруживается несколько главных элементов, а именно, направление проката (НП) и поперечное направление (ПН), которые позволяют установить главную плоскость – плоскость листа – и третье главное направление – нормаль к плоскости листа (НН).

Исследования по текстуре прокатки ОЦК металлов – железа, молибдена, ванадия, вольфрама, тантала и хрома – показали сравнительно одинаковую картину, особенно в отношении главных (основных) ориентировок [4, 5].



a - от степени деформации ϵ
b - от расстояния до поверхности проволоки l

Рис. 2. Зависимость рассеяния φ аксиальной текстуры

В работе исследовалась электротехническая сталь ЭС (технический сплав Fe+3%Si, трансформаторная сталь) являющаяся важнейшим магнитно-мягким материалом, используемым для изготовления магнитопроводов и магнитоактивных частей разнообразных электротехнических устройств.

По условиям ее эксплуатации к этой стали предъявляются следующие основные требования: легкость намагничивания и перемагничивания (т.е. высокие значения магнитной проницаемости); высокие значения магнитной индукции; минимальные потери при перемагничивании. Выполнение первых двух требований определяет размеры и вес электрических обмоток и магнитных сердечников трансформаторов. Минимальные потери на перемагничивание определяют КПД трансформаторов и их рабочую температуру.

Магнитные характеристики сильно зависят от толщины стали, размеров зерна, удельного электросопротивления, поверхностного покрытия, чистоты стали и т.п. На рис. 3 представлены полюсные фигуры {100} основных ориентировок, встречающихся в ОЦК металлах.

Если множество зерен имеют одинаковую ориентацию (плоскости и направления) в пространстве металла, то говорят, что металл обладает преимущественной кристаллографической текстурой (или текстурован). Металл может иметь несколько преимущественных ориентаций зерен, или несколько типов текстуры. Кристаллографические текстуры во многом определяют анизотропию механических и физических свойств металлов, поэтому их изучению уделяется большое внимание. Можно

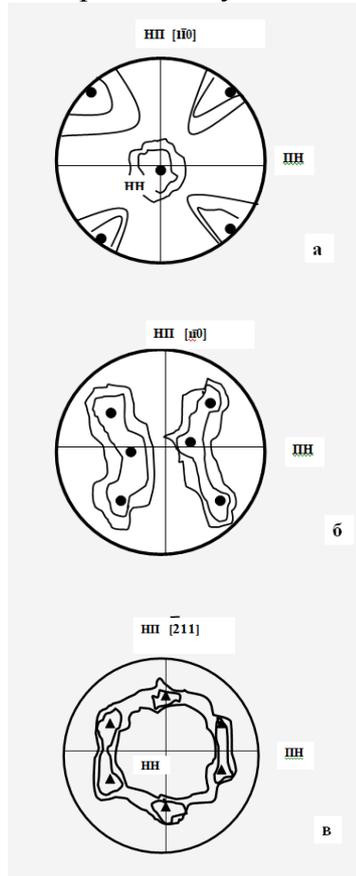
отметить, что управление текстурой дает возможность регулировать пластичность, что особенно важно для холодной деформации малопластичных металлов; дает возможность снижения сопротивления деформации а, следовательно, и энергозатрат на деформацию и себестоимость готового изделия.

Текстура деформированного металла зависит от многих факторов, среди которых следует отметить исходную текстуру литого металла, тип кристаллической решетки, температуру, степень и скорость деформации, условия трения на контакте металла с деформирующим инструментом, схему напряженно-деформированного состояния. Зачастую эти факторы оказывают на процессы текстурообразования противоположное влияние.

В металлах с ОЦК решеткой отмечается единственное направление скольжения $\langle 111 \rangle$ и возможность движения дислокаций по плоскостям скольжения $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ [4, 6]. В работе [7] указывается, что пластическая деформация в железе при комнатной температуре осуществляется путем скольжения по плоскостям $\{110\}$ и $\{112\}$. Всего таких систем скольжения 24: 12 систем типа $\langle 111 \rangle \{110\}$ и 12 – типа $\langle 111 \rangle \{112\}$.

Авторами были выявлены системы скольжения для различных ориентировок зерен при коэффициентах трения равных 0; 0,2 и 0,5.

Анализ устойчивости ориентации семи типов благоприятно ориентированных зерен показал, что в результате скольжения дислокаций неизменной остаются ориентации зерен с плоскостями $\{001\}$ и $\{112\}$ параллельными плоскости проката. Остальные зерна изменяют свою ориентацию - «поворачиваются» и стремятся к устойчивому положению.



- а – $(001)[110]$
- б – $(112)[110]$
- в – $(111)[211]$

Рис. 3. Основные ориентировки ограниченных текстур, встречающихся в ОЦК металлах

При этом положении параллельно плоскости проката устанавливаются плоскости {115} и {117}, когда плоскость проката {001}, или {113} и {123}, когда плоскость проката {112}. Устойчивость ориентации зерен обеспечивается симметричной работой систем скольжения относительно приложенной нагрузки. Изменение ориентации зерна наблюдается в том случае, когда работает одна система скольжения, что «поворачивает» кристаллит. При повороте уменьшается ориентационный фактор действующей системы скольжения и растет у вторичных систем скольжения. Когда ориентационные факторы действующей и вторичных систем скольжения сравниваются, изменение ориентации зерна прекратится.

Таким образом, в трансформаторной стали наблюдаются три основные текстуры: {001}<110>, {112}<110> и {111}<211>.

Рассеяние текстуры зависит от степени деформации, величины коэффициента трения на границе образец-инструмент и других факторов [8].

Выводы

1. Установлено, что рассеяние во внешних слоях образца гораздо больше, чем внутри, что объясняется воздействием на образец инструмента (через силы трения).
2. Обнаружено влияние коэффициента трения на поверхности образец-инструмент на конечную ориентировку текстуры при прокате.

Список литературы

1. Geisler A.H. Trans. Metallurg // Soc. AIME. - 1956, v. 206. – P. 1259-1263.
2. Lange I. Z. Metallkunde. - 1962, В. 53.
3. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. - 312 с.
4. Курдюмов В.Г., Ермолаев Г.Н., Коняев Ю.Л. // ФММ. – 1976. - Т. 42, вып. 2. - С. 441-444.
5. Matsuda A. // Trans. JIM. - 1978. - v. 19, №9. - P. 466-474.
6. Гиндин Н.А., Мацевитый В.М., Стародубов Д.А., Аксенов В.К. // ФММ. - 1971. - Т. 31, вып. 3. - С. 600-605.
7. Matsuda A. // Trans. JIM. 1978. vol. 19. №9. h. 466-474.
8. Лукин А.А., Тарханов А.К., Астанкова Н.С. Вестник ФТФ // Сборник науч. трудов студентов и аспирантов физ.-техн. ф-та. – Вып. 4. - Воронеж: ВГТУ, 2009. - С. 99-101

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

Лукина Зоя Семеновна, к.п.н. - доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru

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

Солодкий Александр Викторович - студент, группа ФМ -051 Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru

УДК 691.002.8

О.Б. Кукина

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОГЕННОГО КОНВЕРСИОННОГО МЕЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние температуры термической обработки отхода производства нитроаммофоски на содержание вредных примесей аммиака и аммиачной селитры.

Ключевые слова: *строительные материалы, отходы производства, конверсионный мел, аммиачная селитра.*

В настоящее время производство строительных материалов требует рационального использования минерального сырья, которое включает два самостоятельных направления:

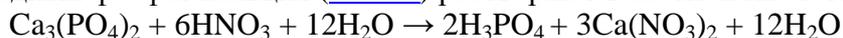
- комплексное использование сырья путем разработки новых, замкнутых технологических схем на проектируемых предприятиях с полным использованием всех (попутных) продуктов на основе современных достижений науки и техники;
- использование отходов промышленности, накапливаемых в отвалах и представляющих собой техногенное сырье, переработка которого требует дополнительных средств.

Вопрос комплексной оценки техногенных продуктов с целью их применения в производстве строительных материалов достаточно изучен. Накопленный опыт исследования различных техногенных отходов полезен для решения задач получения материалов с более высокими физико-механическими показателями [1].

Для повышения качества строительных материалов, получаемых из техногенного сырья, значительного снижения экологического ущерба, необходимо представлять полную диагностическую информацию о химико-минералогическом составе, агрегатном состоянии, технических условиях образования, годовом объеме производства и обязательно санитарно-гигиенические характеристики (радиоактивность и канцерогенность) каждого техногенного продукта данного производства, а также, если нужно, то рекомендации по устранению вредных примесей из отходов.

На предприятиях минудобрений, в частности, Россошанском Воронежской области ОАО "Минудобрения", где производят сложное минеральное удобрение нитроаммофоску, техногенный карбонат кальция (конверсионный мел) образуется с общим объемом более 300000 тонн в год. При этом протекают следующие химические процессы [2]:

1. Природный фосфат кальция ([апатит](#)) растворяют в азотной кислоте:

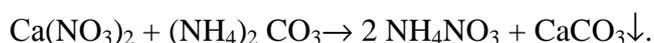


2. Полученную смесь охлаждают до 0 °С, при этом нитрат кальция кристаллизуется в виде тетрагидрата - [Ca\(NO₃\)₂·4H₂O](#), и его отделяют от фосфорной кислоты.

3. На полученный [нитрат кальция](#) и неудалённую [фосфорную кислоту](#) действуют [аммиаком](#), и в итоге получают нитрат аммония:



4. Нитрат кальция конвертируют в нитрат аммония с выводом до 70% кальция при вымораживании:



Качественный и количественный состав нитроаммофоски приведен в табл. 1.

Таблица 1

Качественный и количественный состав нитроаммофоски

Наименование компонента	Химическая формула	Массовая доля, %
Моно- и диаммонийфосфат	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23,2
Фосфат кальция	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ CaHPO_4	4,5
Хлорид калия	KCl	27,5
Нитрат аммония	NH_4NO_3	39,0
Фторид кальция + примеси	CaF_2	5,3
Вода	H_2O	0,5

Согласно данным химического анализа, техногенный карбонат кальция (конверсионный мел) содержит в своем составе 86% CaCO_3 , а также 3,66% примесей аммиачной селитры.

По результатам физико-механических и физико-химических исследований конверсионный мел может быть использован в качестве наполнителя в клинкерных и бесклинкерных системах твердения [3]. Это позволит частично утилизировать многотоннажный техногенный карбонат кальция в отрасли строительных материалов.

Однако для использования техногенного карбоната кальция в качестве компонента строительных композитов, в нем не должны содержаться аммонийные соли, которые при гидролизе выделяют вредный для здоровья газ – аммиак:



Нами проведен направленный поиск условий, при которых полностью удаляется аммиак из техногенного карбоната кальция. Так как аммиачная селитра разлагается при температурах выше 100 °С с выделением аммиака, можно определить концентрацию иона аммония, перешедшего в водный раствор при кипячении прокаленного карбоната кальция. При температурах выше 200 °С кристаллическая структура техногенного CaCO_3 разрушается, при этом примеси свободного аммиака и аммиачной селитры выходят из глубины кристаллической решетки на поверхность, сами при этом разрушаются с удалением аммиака. В данной работе концентрацию выделяющегося аммиака определяли методом отгонки летучих компонентов из кипящих растворов (рис. 1).

Порошок техногенного карбоната кальция подвергался термической обработке при температурах 100, 250 и 450 °С. Затем навеску 4,0000 г прокаленного конверсионного мела заливали 100 см³ дистиллированной водой, помещали в колбу Вюрца и кипятили 30 минут. Выделяющимся аммиаком насыщали раствор серной кислоты, находившийся в склянке Дрекслея.

Титр раствора, г/см³, прореагировавшей серной кислоты по гидроксиду аммония рассчитывали по формуле (1):

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1000}, \quad (1)$$

где $T_{H_2SO_4/NH_4OH}$ - титр раствора серной кислоты по гидроксиду аммония; $C_{эH_2SO_4}$ - молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты по данным титрования, моль/дм³; $M_{эNH_4OH}$ - молярная масса эквивалента гидроксида аммония, г/моль.

Концентрацию серной кислоты после насыщения её аммиаком определяли титрованием 0,05 н. раствором гидроксида натрия.

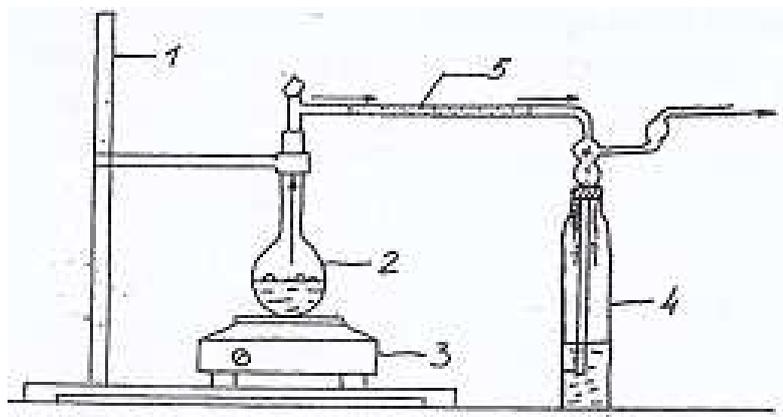


Рис. 1. Установка для отгонки летучих компонентов:

1 – штатив; 2 – колба Вюрца; 3 – электрическая плитка; 4 – склянка Дрекслея; 5 – резиновый шланг.

Зная, что титр серной кислоты по гидроксиду аммония – это масса NH₄OH, которая реагирует с 1 см³ серной кислоты, рассчитывали массу гидроксида аммония, г, прореагировавшего с 50 см³ раствора серной кислоты по формуле (2):

$$m_{NH_4OH} = T_{H_2SO_4/NH_4OH} \cdot 50 \quad (2)$$

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры прокаливания конверсионного мела на массовую долю аммиака в пробе

Проба	Температура термической обработки, °С	Концентрация эквивалента прореагировавшей серной кислоты, моль/дм ³	Массовая доля гидроксида аммония в пробе, %
1	100	0,023	1,01
2	250	0,003	0,13
3	450	0	0

Выводы

Результаты исследований показали, что при термической обработке отхода производства минерального удобрения нитроаммофоски - конверсионного мела, аммиак и аммиачная селитра удаляются из кристаллической решетки продукта. Уже при температуре

250 °С остаточное содержание гидроксида аммония в техногенном карбонате кальция составляет 0,13 %, а при 450 °С и вовсе отсутствует.

Для частичной утилизации техногенного продукта – карбоната кальция в производстве строительных материалов в качестве возможного способа очистки его от вредных примесей аммиака и аммиачной селитры возможна термическая обработка отхода при температурах 250 – 450 °С.

Список литературы

1. Чернышов Е. М., Сергуткина О. Р., Потамошнева Н. Д., Анохина И В., Власов В. В. Концепция, методология и инженерные решения комплексной и глубокой переработки техногенных продуктов в строительные материалы // Высокие технологии в экологии: Труды 2-ой междунар. конф. - Воронеж, 1999. - С. 352 - 357.

2. Позин Н.Е. Технология минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1989. - 351 с.

3. Кукина О.Б., Сергуткина О.Р. Генезис техногенного карбоната кальция (отхода производства нитроаммофоски) и его идентификационные характеристики как сырьевого компонента для строительных материалов // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы пятых академических чтений РААСН. – Воронеж, 1999. – С. 241 – 244.

Кукина Ольга Борисовна - к.т.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. тел.:(473)2369350, (473)2532306. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

А.В. Пожидаева, С.А. Пополитова, Н.С. Мыльникова, С.С. Глазков,

Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих – неполярной, кислотной и основной для древесины березы и полимерного модификатора на основе поливинилацетата. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлены физико-механические и энергетические свойства модифицированной древесины, которые согласуются со структурными и функциональными особенностями материалов.

Ключевые слова: модификация, пропитка олигомеры, полимеры, физико-механические свойства древесных образцов, свободная поверхностная энергия и ее составляющие.

Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Качество композиционных материалов в большой степени определяется уровнем адгезионного контакта на границе раздела фаз «наполнитель – связующее», который в свою очередь зависит от характера межфазного взаимодействия [1,2]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [3-5].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленной химической модификации древесины различных пород изучение поверхностных энергетических характеристик древесного образца методом тестовых жидкостей. При достижении поставленной цели решались следующие задачи: выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей. В работе в качестве объектов исследования служили образцы древесины следующих пород: сосна, дуб и береза. Свойства исходной древесины представлены в табл. 1.

Таблица 1

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} , %	Коэфф. разбухания, % на % влажности			Твердость торцевая, Н/мм ²
					рад.	танг.	объем.	
Сосна	505	66,4	1,31	185	0,18	0,31	0,51	28,4
Береза	640	58,0	0,91	135	0,29	0,34	0,65	46,3
Дуб	690	54,9	0,80	116	0,20	0,30	0,52	65,5

Анализируя данные табл. 1, приходим к следующим интересным наблюдениям. Для приведенных пород древесины в ряду сосна, береза, дуб с увеличением плотности древесины происходит уменьшение пористости и соответственно удельного объема пустот, максимальной влажности и отмечается рост прочностных показателей, в частности, твердости торцевой. Однако коэффициент набухания, который может характеризовать формостабильность древесного материала, нарушает указанную закономерность. Если рассматривать только величины объемного коэффициента набухания, то при незначительном отличии для сосны и дуба не в пользу указанной зависимости, береза характеризуется значительно большей величиной коэффициента объемного набухания.

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки [6,7], которые в свою очередь зависят, на наш взгляд, от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так, для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных стенок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок.

При изучении энергетических характеристик модифицированной поверхности твердых тел применялись тестовые жидкости с известными энергетическими характеристиками (вода, диодметан, формамид) [8].

Методами исследования служили: метод Ван-Осс-Гуда (VOG) – метод тестовых жидкостей; стандартные (по ГОСТу) методы определения физико-механических показателей исходной и модифицированной древесины; прикладная программа “Mathcad”.

Согласно современным представлениям, свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной – Лившица-Ван-дер-Ваальсовой (σ^{LW}) и двух полярных – кислотной (σ^+) и основной (σ^-). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между отдельными компонентами СПЭ выражаются соотношениями (1) [9]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-} \end{aligned} \tag{1}$$

В данной работе определение компонентов СПЭ исследуемых тел проведено с помощью метода Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. В основе метода лежит аддитивный характер дисперсионных сил, состояние равновесия между которыми на границе раздела трех фаз – жидкость, твердое тело и газ можно представить в виде схемы на рис. 1.

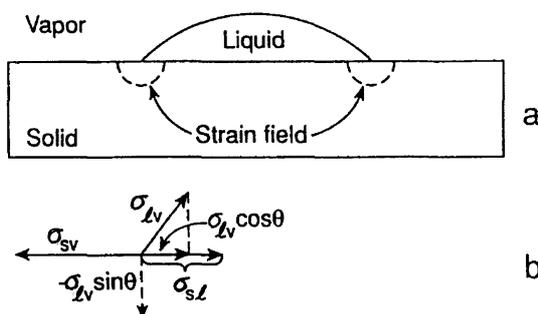


Рис. 1. Схема неподвижной капли на поверхности твердого тела (а), с указанием сил действующих на границе соприкосновения трех фаз (б): σ_{LV} - поверхностное натяжение на границе жидкость – газ; σ_{SV} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ; σ_{SL} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость; Liquid – жидкость; Solid – твердое тело; Vapor - газ; Strain field – область напряжения.

Нами были использованы следующие тестовые жидкости: неполярная – дийодметан и две полярных – вода и формамид с известными величинами СПЭ, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты поверхностной энергии тестовых жидкостей [8]

Жидкости	σ , мДж/м ²	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
Вода	72,80	21,80	51,00	25,50	25,50	70,06
Дийодметан	50,80	50,80	0,00	0,00	0,00	0,00
Формамид	58,00	39,00	19,00	2,28	39,60	32,76

Баланс сил в точке трех фаз, представленный на рис. 2 положен в основу получения системы трех уравнений (2), ранее представленных в обзоре [9]. Данная система необходима для определения трех составляющих СПЭ исследуемой поверхности: неполярной σ^{LW} и двух полярных - кислотной σ^+ и основной σ^- .

Измеряя краевые углы смачивания каждой из тестовых жидкостей на исследуемом материале, и подставляя их величины в систему уравнений (2) с помощью программы Mathcad, были рассчитаны компоненты СПЭ.

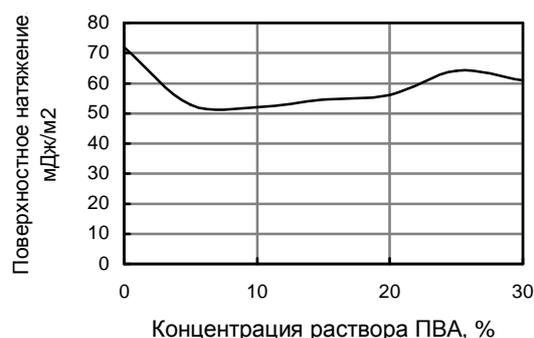
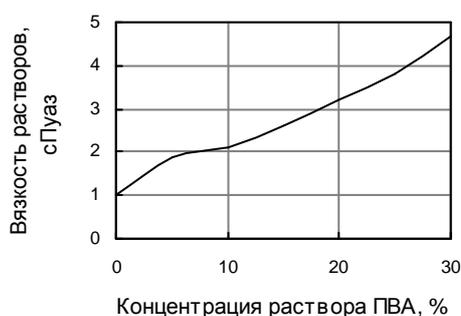
$$\begin{aligned} \sigma_s^{LW} &= \frac{1}{4} \sigma_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 = \frac{1}{4} \sigma^{LW}_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 \\ \sigma_{l1} \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 &= (\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l1}^+)^{1/2} \\ \sigma_{l2} \cdot (1 + \cos \theta_2)^2 &= (\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l2}^+)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

где σ – СПЭ (для жидкостей поверхностное натяжение жидкостей), мДж/м²; верхний индекс LW – физические неполярные (Лившиц-Ван-дер-Ваальсовы) компоненты СПЭ, мДж/м²; θ – краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью, градус; нижний индекс «пробная» характеризует тестовую неполярную или инертную жидкость, то есть дийодметан; нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или жидкости соответственно; нижние индексы 1 и 2 указывают на принадлежность параметров двум полярным тестовым жидкостям, например, воде и формамиду; верхние индексы + и – Льюисовы кислотные и основные компоненты поверхностного натяжения соответственно.

В предварительных исследованиях были изучены представители различных классов полимеров и олигомеров, представленные в табл. 3.

Свойства модификаторов

Название	Структурная формула	M_n	n	d_{15}^{20} , кг/м ³	$T_{пл}/T_{размлт.}$ °C
Парафин	$CH_3 - [CH_2]_n - CH_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$C_{15}H_{31} - C(=O) - O - C_{31}H_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$H - [O - CH_2 - C(CH_2-OH)_2 - O - C(=O) - C_6H_4 - C(=O) - O]_n - OH$	1500-5000	5-15	920-990	95/30
ПВА	$[CH_2 - C(OH)(COOCH_3)]_n$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50



а б
Рис. 2. Зависимости вязкости (а) и поверхностного натяжения (б) для растворов ПВА

Результаты исследований с первыми тремя модификаторами показали перспективность применения для управления энергетическими показателями поверхности контакта полимеров с полярными функциональными группами (пентафталевая смола – ПФС) [3]. Исходя из структурно-функциональных особенностей поливинилацетата (ПВА) были проведены исследования пропиточных модифицирующих составов на его основе.

Начальный этап исследований посвящен исследованию свойств растворов ПВА с различной концентрацией, представленных на рис. 2.

Как следует из рис. 1а, вязкость растворов с повышением концентрации полимера почти монотонно растет. Поверхностное натяжение рис. 1б показывает, что при низких концентрациях полимера 5 – 10 % наблюдается снижение данного показателя, что благоприятно для процессов пропитки.

Далее в исследованных растворах ПВА проводилось вымачивание стандартных образцов (в течение 2...24 ч) березы с последующей сушкой в вытяжном шкафу и в дальнейшем в эксикаторе до постоянной массы. Обработанные образцы исследовали на прочностные свойства и показатели водостойкости.

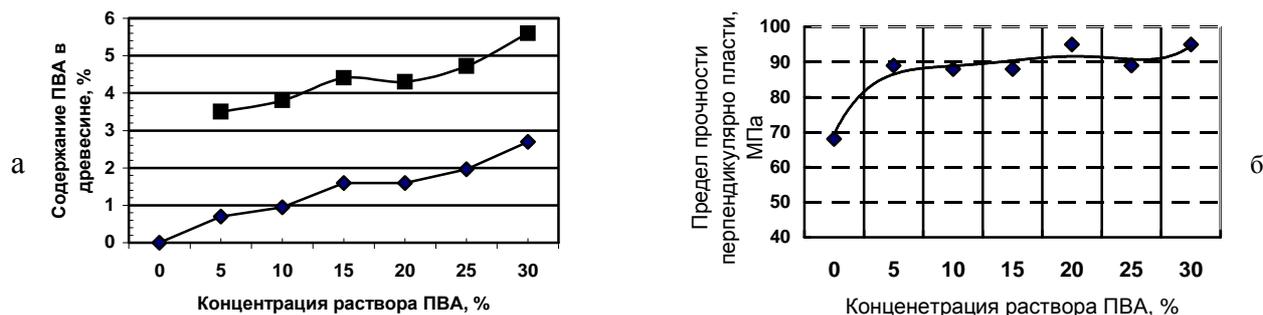


Рис. 3. Влияние концентрации раствора ПВА на содержании полимера в древесине (а) и прочность древесного образца (б)

Как видно из рис. 3б прочность не существенно увеличивается с ростом полимера в образце древесины. То есть увеличение содержания полимера более чем в 5 раз не приводит к повышению прочности более чем на 5 -10 %.

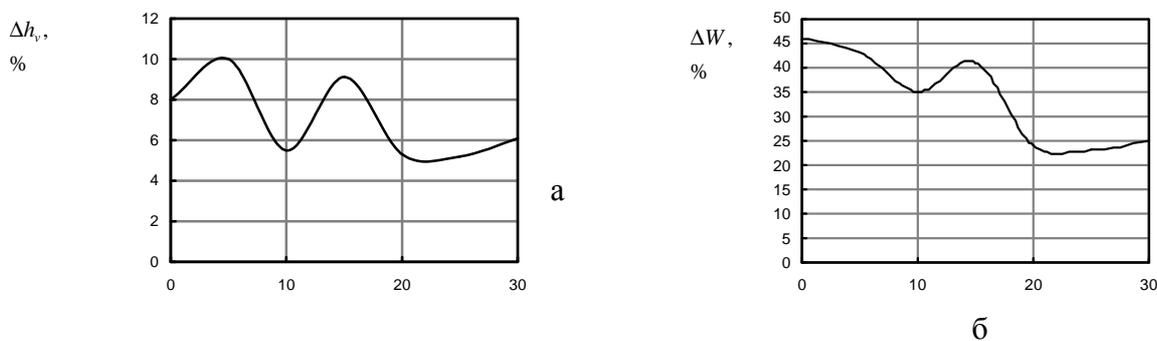


Рис. 4. Зависимости показателя объемного набухания (а) и водопоглощения (б) для модифицированной березы.

Показатели объемного разбухания рис. 4а и водопоглощения рис. 4б при общем снижении данных величин для модифицированных образцов березы имеют пикообразный характер, что вероятно определяется в области низких концентраций более устойчивыми ассоциатами со структурно-функциональной поверхностью древесины.

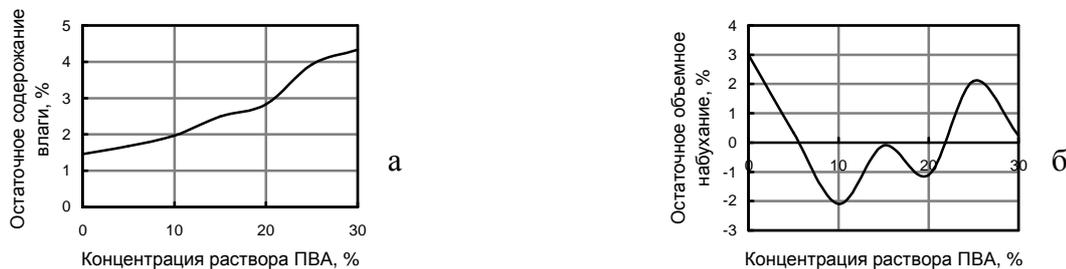


Рис. 5. Зависимости показателя водопоглощения (а) и объемного набухания (б) для модифицированной и вымоченной и тщательно высушенной березы.

Данное соображение подтверждается при дальнейшем исследовании вымоченной и тщательно высушенной древесины (рис. 5а, б), где можно отметить существенный рост остаточного содержания влаги и разбухания в диапазоне большего содержания полимера в модифицированных образцах. Более того для объемного набухания наблюдается переменный характер кривой, где для низких концентраций отмечено либо нулевое либо отрицательное значение величины. Данная информация может служить подтверждением ранее высказанной гипотезе об образовании более устойчивых ассоциатов полимера с древесиной, что проявляется в повышенной формостабильности модифицированных образцов.

Энергетические характеристики поверхности модифицированного образца изучали с помощью установки приведенной на рис. 6.

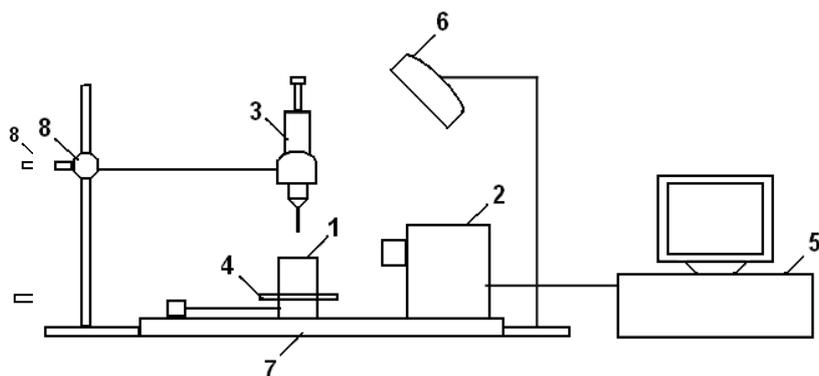


Рис. 6. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 – исследуемый образец; 2 – цифровая видеокамера; 3 – шприц-дозатор; 4 – подвижная платформа; 5 – компьютер; 6 – светильник; 7 – стационарная платформа; 8 – лабораторный штатив.

На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры подсоединенной к персональному компьютеру. Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали и получали величину равновесного краевого угла смачивания.

Результаты статистической обработки экспериментально-аналитических величин для краевого угла смачивания тестовых жидкостей и соответствующих компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в табл. 4.

Таблица 4

Энергетические характеристики модифицированной поверхности древесины

Содержание ПВА, % масс.	σ , мДж/м ²	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
0	39,6	21,0	2,2	13,6	53,2	25,6
5	43,4	0,009	0,5	0,14	43,6	0,31
10	38,6	2,7	0,4	2,1	40,7	5,1
15	41,2	5,9	1,3	5,5	46,7	11,8
20	41,5	18,7	1,4	10,2	51,7	19,7
25	39,0	59,7	9,0	46,5	85,4	54,4
30	39,7	27,0	0,6	8,3	47,9	17,2

Данные табл. 4 согласуются с ранее рассмотренными результатами физико-механических свойств модифицированной древесины. Так, для нижнего интервала концентраций полимера наблюдается более высокая гидрофильность, определяемая низким содержанием кислотно-основной компоненты при минимальных значениях СПЭ.

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты согласуются со структурой и функциональным содержанием как модификаторов (табл. 3), так и физико-химическими (таблица 2) и энергетическими показателями используемых пород древесины

Список литературы

1. Соломатов В. И. Синергетика композиционных материалов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994.– 153 с.
2. Бормотов А.Н., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Данилов А.М., Соколова Ю.А. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография. – М: Изд-во Палеотип, 2006. – 272 с.
3. Глазков С.С. Сорбционные процессы с периодическим изменением полярности целлюлозосодержащей поверхности композитов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009 , Том 9. Выпуск 2. – С. 233- 238.
4. Глазков С.С. Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. - Т. 9, вып. 1. – С. 59- 65.
5. Глазков С.С. Адсорбционные процессы в условиях изотермической пропитки древесины растворами олигомеров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008 , Т. 8, вып. 3. – С. 454 - 464.
6. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 400 с.
7. Харук, Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. – Новосибирск: Наука, 1976. – 190 с.
8. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces // Chem. Rev. 1988. - V. 88. - P. 927-941.
9. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. - P. 1-27.

Пожидаева А.В. – студентка четвертого курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Пополитова С.А. – студентка первого курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Мыльникова Н.С. – студентка первого курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Глазков С.С. – д.т.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

А.М. Усачев

КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННЫЙ СПОСОБ СУШКИ

Показано, что процесс сушки в технологии строительных материалов является наиболее ответственным технологическим переделом. Предложен новый контактно-диффузионный способ высушивания сырца керамического кирпича. Получены значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги при различных вариантах и режимах контактно-диффузионной сушки.

Ключевые слова: конвективная сушка, внутренняя диффузия, трещинообразование, управление.

Сушка – это удаление влаги из твердых материалов путем ее испарения с последующим удалением образовавшихся паров в окружающую среду. При сушке удаляется, как правило, влага, связанная с материалом физико-химически (адсорбционная и осмотическая) и механически (влага макро- и микро-капилляров). Химически связанная влага не может быть удалена в процессе сушки.

Цели сушки весьма различны: улучшение структурно-механических и термических свойств материала, обеспечение длительного хранения материалов, исключение перевозки балласта и др. Сушка является наиболее распространенным технологическим процессом; нет такой отрасли промышленности, где бы этот процесс не имел места. Достаточно указать, что на сушку тратится более 12% топлива [1], добываемого в стране, чтобы оценить энергоемкость этого процесса. Однако сушка является не только теплотехническим процессом, на который расходуется много топлива и энергии, но и технологическим процессом, при котором происходят необратимые физико-механические, коллоидно-физические и другие изменения.

Процесс сушки является одним из важнейших и ответственных моментов в технологии производства строительных материалов и изделий. В производстве керамического кирпича пластического формования этот процесс оказывает решающее влияние на качество готовой продукции, так как именно в этом периоде закладывается структурный фундамент для получения кирпича высокого качества. Трещины, появляющиеся при сушке, обуславливают брак изделий, неравномерные деформации даже при отсутствии трещин также ведут к браку изделий или приводят к снижению их сортности.

Выбор условий сушки (температура, давление, относительная влажность, скорость движения сушильного агента) зависит от физико-химических свойств высушиваемого материала, его начальной и конечной влажности и др.

В настоящее время в промышленности строительных материалов применяется несколько способов сушки [2-6]:

- 1 – конвективный;
- 2 – радиационный (под воздействием инфракрасного излучения);
- 3 – контактный (непосредственный контакт высушиваемого материала с нагреваемой поверхностью);
- 4 – высокочастотный (под воздействием электрического поля высокой частоты).

Наиболее широкое промышленное применение получил конвективный способ сушки.

В основном варианте конвективной сушки сушильный агент (горячий воздух, дымовые газы и др.), предварительно нагретый в калорифере до максимально допустимой температуры, движется в сушилке, непосредственно соприкасаясь с высушиваемым

материалом. Таким образом, конвективная сушка сопровождается тепло и влагообменом между сушильным агентом и влагой высушиваемого материала. Давление паров жидкости на поверхности материала с повышением температуры возрастает, и пары диффундируют в поток сушильного агента. Возникающий при этом градиент концентрации влаги в материале заставляет ее перемещаться из глубинных слоев к поверхности со скоростью, зависящей от характера связи влаги с материалом.

Интенсивность влагоотдачи от поверхности изделия в объем сушильного агента в первом приближении можно представить уравнением удельной поверхностной влагоотдачи q_{Π}

$$q_{\Pi} = \beta_B (P_{\Pi M} - P_C), \quad (1)$$

где $P_{\Pi M}$, P_C – парциальное давление паров воды у поверхности изделия и в окружающей среде; β_B – коэффициент поверхностной влагоотдачи.

Разность $(P_{\Pi M} - P_C)$ выступает движущей силой процесса. Так как значение $P_{\Pi M}$ является предельно высоким, то при прочих равных условиях скорость процесса будет тем выше, чем ниже значение P_C , что достигается повышением температуры сушильного агента и снижением его влажности.

Скорость перемещения влаги в объеме высушиваемого материала описывается законом внутренней диффузии q_B

$$q_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial l}, \quad (2)$$

где $\frac{\partial C_B}{\partial l}$ – градиент влагосодержания (концентрации влаги) по толщине изделия; D_B – коэффициент диффузии влаги.

Так как в процессе конвективной сушки скорость поверхностной влагоотдачи в несколько раз выше скорости внутренней диффузии, то в высушиваемом изделии неизбежно возникает градиент влагосодержания – внешние слои имеют меньшую влажность, чем внутренние. Градиент влажности является причиной внутренних напряжений, деформаций, приводящих к трещинообразованию. В качестве критерия трещинообразования был выбран критерий Кирпичева Ki [6], определяемый по формуле

$$Ki = 2 \frac{U_{ц} - U_{нов}}{U_n}, \quad (3)$$

где $U_{ц}$ и $U_{нов}$ – влагосодержание в центральном и поверхностном слоях изделия, кг/кг; U_n – начальное влагосодержание изделия, кг/кг.

В исследованиях на модельных образцах, изготовленных из глины Семилукского месторождения Воронежской области, нами был установлен критический перепад влажности, т.е. значения влажности в центральном $U_{ц}$ и поверхностном $U_{нов}$ слоях сырца в момент появления первых усадочных трещин. Высушивание образцов происходило в жестком конвективном режиме при следующих параметрах теплоносителя температура $t = 80$ °С, относительная влажность $\varphi = 15\%$, скорость движения $v = 0,37$ м/с. По полученным данным на основании уравнения (3) было определено допустимое значение критерия Кирпичева Ki , которое составило **0,58**.

Следовательно, если в процессе сушки сырца разница влагосодержания на поверхности и в центре ($U_{ц} - U_{ноя}$) превысит допускаемый предел, определяемый значением критерия Кирпичева, равный **0,58**, то сырец при данных параметрах высушивания будет растрескиваться. Очевидно, что безопасными, с точки зрения трещинообразования, будут такие условия и режимы сушки, при которых образующийся перепад влажности не превышает критической величины. Достигнуть этого при конвективном высушивании практически невозможно из-за неравенства скоростей внешнего и внутреннего влагопереноса. Поэтому в технологии стремятся повысить качество процесса сушки, например, за счет введения в шихту отошающих добавок [7], таких как кварцевый песок, шамот, дегидратированная глина, зола, шлак и др. Но при этом, улучшение сушильных свойств сырца часто приводит к ухудшению формовочных свойств сырья, а также снижению физико-механических показателей готовой керамической продукции.

Улучшение сушильных свойств керамических формовочных масс может быть достигнуто за счет сочетания глин различного качества, отличающихся минералогическим и гранулометрическим составами [8]. Однако в производственных условиях достаточно трудно достичь высокой однородности керамической массы, состоящей из смеси пластичных компонентов с большой разницей в свойствах. Кроме того, не всегда керамическое производство располагает возможностью эксплуатации разнородного глинистого сырья.

Проблема может быть решена за счет внедрения технологии полусухого прессования кирпича, в которой формовочная влажность сырца снижена до 8...11 %. Снижение влажности привело к упрощению процесса сушки и повышению качества кирпича, однако такой кирпич потерял в показателях средней плотности, морозостойкости.

Казалось бы, новые возможности производства лицевого кирпича из рядового глинистого сырья и без использования технологических добавок открывает технология жесткого формования сырца. Но и здесь на пути внедрения имеется масса проблем технического характера, связанных с отсутствием мощного перерабатывающего и прессующего оборудования.

Таким образом, сегодня практически невозможно получить качественное изделие при применении конвективного способа сушки. На наш взгляд эффективность процесса высушивания возможно повысить только в том случае, если исключить из общего потока влаги, движущегося из высушиваемого сырца во внешнюю среду, трудно регулируемый процесс поверхностного испарения, что позволит предохранить высушиваемый сырец от недопустимых влажностных градиентов и защитит его от деформаций и растрескивания.

Данное предложение возможно осуществить за счет использования принципиально нового **контактно-диффузионного способа сушки** [9, 10], не имеющего аналогов в отечественной и мировой практике. Сущность этого способа заключается в том, что основной влажностный поток от сырца во внешнюю среду обеспечивается через посредника, выполненного из пористого влагоемкого материала. Сам посредник может омываться сушильным агентом с любыми температурно-влажностными параметрами, что способствует испарению влаги с его поверхности и, соответственно, интенсифицирует диффузию влаги в самом сырце.

Как показали проведенные исследования, при контактно-диффузионном способе сушки процесс поверхностного испарения влаги отсутствует. Его заменяет диффузионный влагоперенос на границе между сырцом и посредником. В результате этого создается возможность управлять процессом сушки за счет влагоемкостных параметров посредника, что позволяет в необходимых пределах регулировать скорость внешнего влагообмена и в итоге получать бездефектную продукцию.

Сама контактно-диффузионная сушка может быть осуществлена по различным вариантам (рис. 1), что будет зависеть от вида высушиваемой продукции, конструкции тепловых установок, особенностей технологии производства и др.

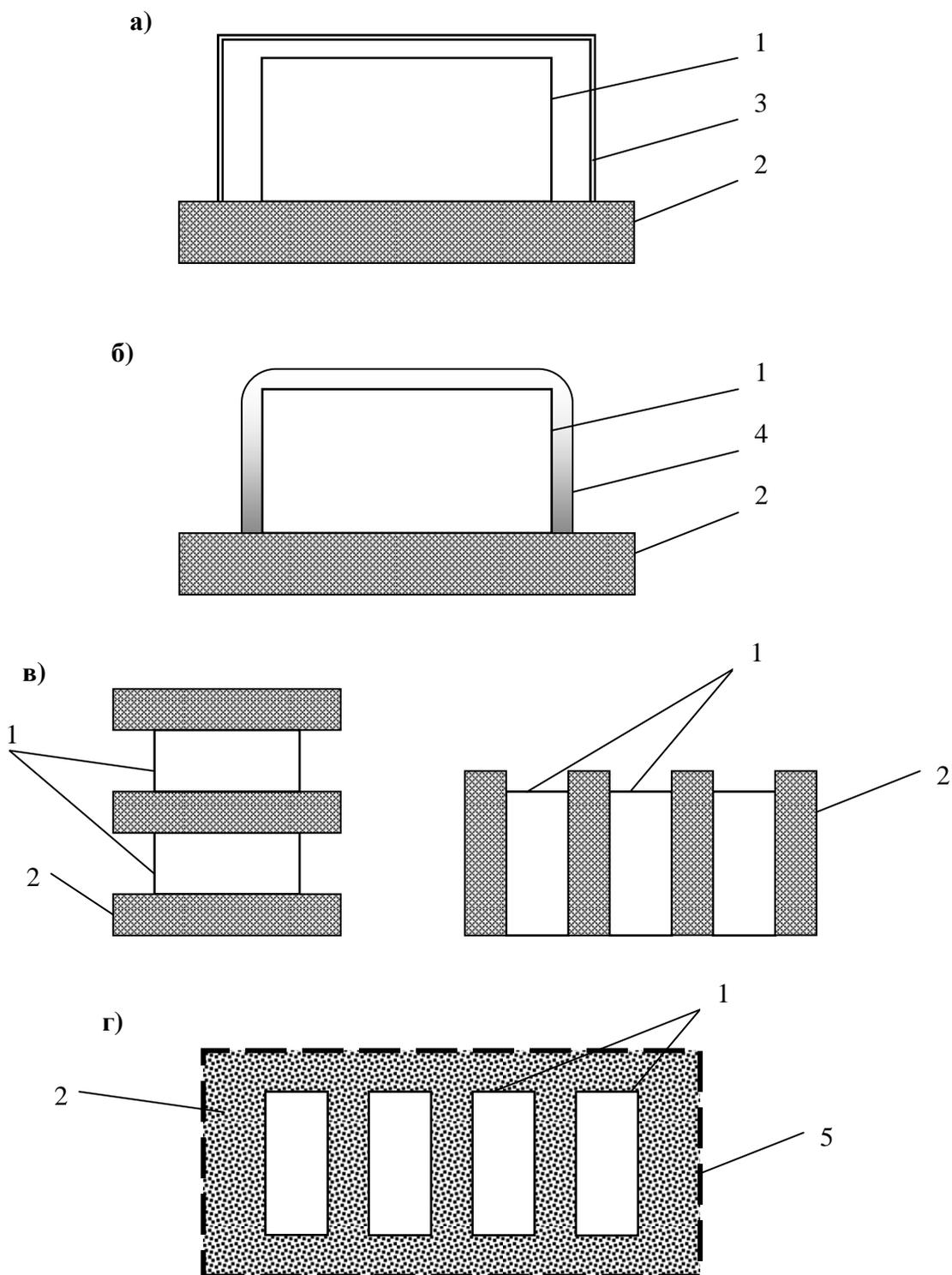


Рис. 1. Варианты контактно-диффузионной сушки:
1 – высушиваемый сырец; 2 – посредник (плитный или сыпучий); 3 – герметизирующий колпак;
4 – влагозадерживающий состав; 5 – перфорированный короб

В целом, независимо от предлагаемых вариантов, контактно-диффузионного способа сушки процесс влагопереноса состоит из следующих элементарных актов:

- перемещение влаги внутри высушиваемого материала к посреднику;
- диффузия влаги из сырца в посредник;
- перемещение влаги в объеме посредника;
- испарение влаги с поверхности посредника в окружающую среду.

Вышеперечисленные элементарные акты описываются системой уравнений [11]:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{сыр} = \frac{k_1 \cdot D_{сыр} \cdot \rho_{сыр}}{h_{сыр}} (U_{сыр} - U_{сырг}), \\ \frac{U_{сырг}}{C_{тсы}} = \frac{U_{посг}}{C_{тпо}}, \\ q_{пос} = \frac{k_2 \cdot D_{сыр} \cdot \rho_{пос}}{h_{пос}} (U_{посг} - U_{пос}), \\ q^I_{пос} = \beta_{пос} (U_{пос} - U_{ср}). \end{array} \right. \quad (4)$$

где $q_{сыр}$, $q_{пос}$, $q^I_{пос}$ – удельное количество влаги, перемещающееся в сырце, посреднике и из посредника в окружающую среду, кг/(м²·ч);

$D_{сыр}$, $D_{пос}$ – коэффициенты диффузии влаги в сырце и посреднике, м²/ч;

$\rho_{сыр}$, $\rho_{пос}$ – средние плотности сырца и посредника, кг/м³;

$h_{сыр}$, $h_{пос}$ – толщины сырца и посредника, м;

$C_{тсыр}$, $C_{тпо}$ – удельные изотермические влагоемкости материалов, кг/(кг·°М);

$(U_{сыр} - U_{сырг})$ – разность влагосодержаний поверхностей сырца, кг/кг;

$(U_{посг} - U_{пос})$ – разность влагосодержаний поверхностей посредника, кг/кг;

$(U_{пос} - U_{ср})$ – разность влагосодержаний между поверхностью посредника и окружающей средой, кг/кг;

k_1 , k_2 – коэффициенты, пропорциональные толщине сырца и посредника.

В настоящее время накоплен большой объем экспериментальных данных (табл. 1), позволяющий решать данную систему уравнений при реализации различных вариантов, при применении различных материалов-посредников, а также при широком диапазоне параметров сушильного агента. В табл. 1 представлены результаты сушки сырца контактно-диффузионным способом, где в качестве посредника выступали: пеношамотный легковес со средней плотностью $\rho_m = 300$ кг/м³, цементный камень с В/Ц = 0,4, а также перлитовый песок насыпной плотностью $\rho_n = 150$ кг/м³ и керамзитовый песок насыпной плотностью $\rho_n = 500$ кг/м³.

Критерий Кирпичева рассчитывался по формуле (3). Величина коэффициента диффузии влаги в сырце и посреднике определялась по формуле

$$D = \frac{q \cdot R}{K_i \cdot \rho_m \cdot U_n}, \quad (5)$$

где q – интенсивность сушки сырца в периоде постоянной скорости сушки, кг/м²·ч;

R – характерный размер тела (например, для пластины – это половина ее толщины), м;

ρ_m – средняя плотность сухого материала, кг/м³;

U_n – начальное влагосодержание, кг/кг.

Коэффициент влагоотдачи с поверхности посредника был определен из закона Дальтона

$$\beta_{noc} = \frac{q_{noc}}{U_{noc} - U_{cp}}, \quad (6)$$

где q_{noc} – удельное количество влаги, диффундирующей через посредник, в периоде постоянной скорости сушки, кг/м²·ч;

U_{noc} – влагосодержание посредника, кг/кг;

U_{cp} – влагосодержание окружающей среды, кг/кг.

Таблица 1

Основные параметры контактно-диффузионной сушки сырца керамического кирпича

Варианты сушки	Вид посредника	Параметры сушильного агента	Оцениваемые параметры контактно-диффузионной сушки				
			Ki_{max}	$q_{сыр}$, кг/ч·м ²	$D_{сыр} \cdot 10^{-5}$, м ² /ч	$D_{noc} \cdot 10^{-5}$, м ² /ч	β_{noc} , кг/м ² ·ч
а)	Пеношамот	t = 20 °С,	0,11	0,03	2,37	3,84	1,45
	Цементный камень	φ = 80 %, v = 0,01 м/с	0,01	0,01	2,19	0,41	0,13
	Пеношамот	t = 80 °С,	0,06	0,60	9,03	18,62	41,3
	Цементный камень	φ = 15 %, v = 0,37 м/с	0,31	0,31	8,49	4,38	3,05
б)	Пеношамот	t = 20 °С,	0,14	0,05	42,50	0,21	2,12
	Цементный камень	φ = 80 %, v = 0,01 м/с	0,05	0,06	48,30	0,07	0,22
в)	Пеношамот	t = 20 °С,	0,40	0,06	2,36	2,46	1,5
	Цементный камень	φ = 80 %, v = 0,01 м/с	0,38	0,05	25,10	0,39	1,07
г)	Керамзит	t = 20 °С,	0,17	0,02	26,9	-	1,07×10 ⁻⁴
	Перлит	φ = 80 %, v = 0,01 м/с	0,28	0,04	7,26	-	2,5×10 ⁻⁴

Из представленных результатов видно, что при любом варианте и параметрах сушильного агента при контактно-диффузионной сушке критерий Кирпичева Ki не превышает предельную величину 0,58. Полученные значения скорости сушки сырца $q_{сыр}$ и коэффициента диффузии влаги в сырце $D_{сыр}$ позволяют оценить интенсивность процесса высушивания и определяются параметрами посредников (величинами коэффициентов диффузии влаги D_{noc} и коэффициентов поверхностной влагоотдачи β_{noc}).

Дальнейшие исследования в этой области будут продолжены в направлении накопления экспериментальных данных, а также усовершенствования математической модели.

В конечном итоге, результаты научного исследования будут способствовать разработке и внедрению в заводскую технологию нового способа сушки. Полученные результаты также позволят усовершенствовать технологию создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления теплоты и электроэнергии.

Список литературы

1. Нохратян К.А. Сушка и обжиг в промышленности строительной керамики. - М.: Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 604 с.
2. Шервуд Т.Г. Сушка твердых тел. - М.: Гослесиздат, 1936. – 344 с.
3. Лебедев П.Д. Сушка инфракрасными лучами. - М.: Госэнергоиздат, 1955. – 148 с.
4. Шумилин А.А. Сушка огнеупоров. - М.: Гос. научн-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1952. – 494 с.
5. Кришер О. Научные основы техники сушки. Пер. с нем. - М., 1961. – 160 с.
6. Лыков А.В. Теория сушки. - М., 1968. – 472 с.
7. Хигерович М. И. Производство глиняного кирпича. - М.: Стройиздат, 1984. – 344 с.
8. Ревва И.Б., Вакалова Т.В., Погребенков В.М. Технологические способы регулирования поведения керамических масс в сушке // Строительные материалы. – 2002. - №4. – С. 10-12.
9. Патент № 2274621 РФ, МПК С04В 33/00. Способ сушки отформованного кирпичасырца / Шमितко Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М., Важинский Р.А.; № 2004116165/03; заявл. 7.06.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11 – 4 с.: ил.
10. Усачев А.М., Шमितко Е.И., Суслов А.А. Повышение эффективности сушильных процессов путем применения контактно-диффузионного способа сушки // Юбилейная Международная молодежная конференция. Туполевские чтения. - Казань; КГТУ им. А.Н. Туполева. - 2005. - Т. 1. - С.126-127.
11. Усачев А.М., Бакалова Е.А. Управление процессом сушки на основе математической модели влагопереноса при контактно-диффузионном высушивании // Наука, техника и технология XXI века: Материалы III Международной научно-технической конференции. - Нальчик. 2007, - Т. I. - С. 151-156.

Усачев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры материаловедение и строительных материалов Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел.: 271-52-35; E-mail: u00066@vgasu.vrn.ru.

Л. Г. Барсукова, С.М. Усачёв, И.Н. Гозенко, В.Т. Перцев, О.Б. Рудаков

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРИЛОВОГО СПИРТА В СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРАКТИКЕ

Рассмотрены условия синтеза силанпроизводных и олигомеров фурилового спирта, возможности их применения в качестве функциональной добавки в строительные материалы.

Ключевые слова: кремнийорганические добавки, фуриловый спирт, фуриловые олигомеры, строительные материалы

В настоящее время перед строительной и силикатной промышленностью стоят новые проблемы, выдвигаемые техникой сегодняшнего дня и требующие своего скорейшего разрешения. Перед наукой и производством вяжущих материалов, например, стоит проблема получения новых высоких марок цементов различного минералогического состава, отличающихся высокой прочностью, термостойкостью и т.д. Весьма важной проблемой является разработка методов получения специальных керамических материалов, различных изделий стекольной промышленности. В разрешении этих крупных проблем существенную помощь может оказать применение кремнийорганических соединений.

Среди простейших кремнийорганических соединений, нашедших разнообразное применение в технике, нужно в первую очередь назвать эфиры ортокремниевой кислоты. Эфиры ортокремниевой кислоты применяют для синтеза полиалкоксополисилоксанов, имеющих большое практическое значение в химии и технологии кремнийорганических соединений. Получение полиалкоксисиланов основано на гидролизе алкоксисиланов и последующей конденсации алкоксисиланолов, образующихся при гидролитическом разложении эфиров ортокремниевой кислоты. Эфиры ортокремниевой кислоты нашли широкое применение также для получения различных высокомолекулярных кремнийорганических соединений, синтезируемых путём совместной конденсации алкоксисиланов или полиалкоксополисилоксанов с начальными продуктами конденсации альдегидов, кетонов, фенолов, аминов и др. [1-4].

Различают несколько методов обработки кремнийорганическими соединениями силикатных и строительных материалов: а) поверхностная обработка, б) пропитка пористых материалов и изделий из них жидкими кремнийорганическими соединениями, в) введение кремнийорганических соединений в исходные массы, служащие для получения силикатных и других строительных материалов, д) комбинированные методы обработки строительных материалов кремнийорганическими соединениями (введение в исходное сырьё, поверхностная обработка, пропитка и др.). Каждый из вышеуказанных методов имеет свои назначения и особенности. Пропитка пористых силикатных и других строительных материалов и изделий из них жидкими кремнийорганическими соединениями основана на просачивании жидкостей по микроканалам и порам в массу исходного материала. Здесь кремнийорганические соединения гидролизуются, а затем конденсируются. Конденсация, в конечном счёте, приводит к образованию геля с высоким содержанием кремнезёма, который, плотно забивая поры и капилляры пропитанных материалов, придаёт последним водонепроницаемость, повышенную термостойкость, большую механическую прочность. Эти свойства обуславливаются образованием полимерных кремнийорганических соединений, и ортокремниевой кислоты.

Но не только в этом проявляется действие кремнийорганических соединений. Действие этих добавок на вяжущие материалы, несомненно, связано с уменьшением или увеличением агрегативного сцепления отдельных частичек при затворении различных вяжущих веществ, оно способствует диспергированию, устраняет комкообразование, содействует формированию наиболее плотной упаковки, увеличивает прочность изделия и положительно влияет на другие свойства вяжущих материалов. Следует отметить, что гель, содержащий высокий процент кремнезёма, получаемый при омылении эфиров ортокремневой кислоты, обладает высокой степенью активности, поэтому попадая в микропоры материалов и изделий он не ограничивается ролью наполнителя. Активный кремнезём принимает участие в сложных физико-химических процессах формирования и образования силикатных материалов, получаемых с участием кремнийорганических соединений.

В случае попадания в микропоры материала водных растворов солей щелочноземельных или тяжёлых металлов между солями и кремнийорганическими соединениями происходит взаимодействие, в результате которого образуются нерастворимые силикаты, забивающие поры. Даже незначительные добавки кремнийорганических соединений в состав вяжущих улучшают их свойства: повышают гидрофобность, водонепроницаемость, плотность, пластичность, термостойкость, устойчивость в агрессивных средах, а следовательно и сроки службы.

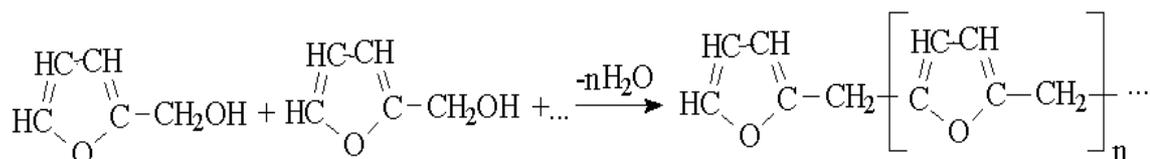
Широко используются эфиры ортокремневой кислоты для получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

Характер этих соединений зависит от степени гидролитического расщепления и конденсации, исходных алкоксисиланов, а также от строения начальных продуктов реакции. Схема процесса описана в [5].

Для синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений в качестве исходного алкоксисилана чаще всего используется тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$, но можно брать и соединения, содержащие в своём составе радикалы, склонные к собственной полимеризации и конденсации. Кроме того, алкоксисилоксановые низко- и высокомолекулярные соединения хорошо сочетаются с обычными органическими высокомолекулярными соединениями или начальными продуктами их конденсации, например мочевины с формальдегидом, фенола с формальдегидом, эпоксидных смол, полиэфиров и др.

В настоящее время расширяется производство и использование фурановых полимеров в связи с освоением дешёвого способа получения фурфурола из отходов сельскохозяйственного производства.

Фурановые полимеры получили своё название за наличие в цепи гетероциклического фуранового кольца. Для производства строительных материалов и изделий из этих полимеров наибольший интерес представляют фурфурацетоновый мономер (мономер ФА), получаемый из фурфурола и ацетона и фурфуриловые олигомеры (ФЛ), получаемые из фурилового спирта:



В присутствии слабых кислот образуется полимер с небольшой молекулярной массой – фуриловый олигомер. В результате этого процесса фуриловый спирт из бесцветной жидкости превращается в тёмную вязкую массу. Контроль за процессом ведётся по температуре, pH и вязкости образующегося продукта ($t=50-100\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,5-3,5$).

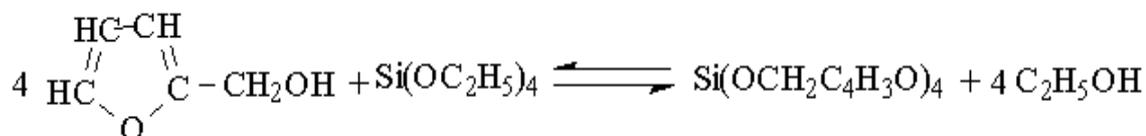
В присутствии сильных минеральных кислот фурановые олигомеры быстро чернеют, твердеют, становятся хрупкими, неплавкими. Более слабые кислоты действуют медленно и олигомеры длительное время остаются вязкими. В нейтральных, а тем более щелочных средах процесс, очевидно, будет протекать ещё медленнее, но его, вероятно, можно ускорить нагреванием.

Продукты отверждения характеризуются высокими антикоррозионными свойствами при различных средах и температуре, но обладают большой усадкой, а поэтому используются, как правило, в сочетании с наполнителями (графитом, асбестом, диабазовой мукой и др.).

Олигомеры фурилового спирта, обладающие высокой смачивающей способностью и текучестью, используют как связующее в производстве стеклопластиков, отличающихся исключительно высокими щелоче- и теплостойкостью, прочностью при растяжении. Однако из-за низкой адгезии фуриловых олигомеров к стеклу прочность при статическом изгибе низка.

Недостатки связующего на основе ФЛ могут быть сведены к минимуму или вовсе устранены, если его модифицировать другими смолами. Модифицированные смолы получают поликонденсацией фурилового спирта с фенолоспиртами, мочевиной, формальдегидом и другими соединениями, часто в процессе получения композита.

В наших исследованиях внимание было сосредоточено на фуриловых олигомерах, так как для улучшения эксплуатационных свойств бетонов нами исследовалась добавка – тетрафурфурилоксисилан (ТФС), образующаяся по реакции переэтерификации:



По предварительным теоретическим предпосылкам О.Л. Фиговского и совместным экспериментам [4,5] эта наноструктурирующая добавка формирует в процессе гидратации цемента в щелочной среде очень активные наночастицы SiO₂, а фурановые циклы, олигомеризуясь, образуют наноплёнки, заполняющие поры и микротрещины бетонов.

Синтез тетрафурфурилоксисилана. Схема синтеза ТФС включает следующие этапы. В реакционную колбу вносят 1/10 часть фурилового спирта, добавляют катализатор (KF осушенный), затем приливают остальные 9/10 частей фурилового спирта. При постоянном перемешивании в реакционную смесь вносят расчетное количество тетраэтоксисилана и через 30 минут начинают нагрев реактора [5]. Нагревание до 90°C продолжают до 45 минут. Затем установку подключают к вакуум-насосу и медленно отгоняют образующийся в процессе переэтерификации этанол (t=50-55 °С, P=600-650 мм рт. ст.). Отгонку спирта продолжают 2 часа, при этом реакционная смесь темнеет и становится вязкой. Как только прекращают отгонку спирта, систему отключают от вакуум-насоса. Еще горячую реакционную смесь сливают в тёмную колбу, герметично закрывают и хранят до использования в холодильнике.

Чтобы сместить равновесие реакции переэтерификации тетраэтоксисилана фуриловым спиртом, последний берется в избытке, этиловый спирт отгоняется. В этих условиях выход ТФС составил 92 %.

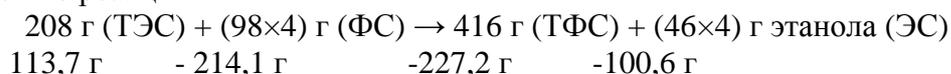
Материальный баланс реакции образования ТФС:

В реакционную колбу ввели 200 мл (226 г) фурилового спирта (ФС)
121,6 мл (113,7 г) тетраэтоксисилана (ТЭС),
2,64 г б/в KF

Итого: 342,3 г.

Поскольку фуриловый спирт взят в избытке, расчёт ведётся по ТЭС.

По уравнению реакции:



Избыток ФС составил $226 - 214,1 = 11,9$ г

Выход ТФС равен 92 %. За один цикл нарабатывается по данной схеме примерно 209 г ТФС.

ТФС и $(100 \times 0,92) = 92,5$ г ЭС или 115,6 мл.

Подводя итог расчётам, получаем состав продукта:

Основной продукт – ТФС – 209 г

ФС – $(11,9 + 214,1 \times 0,08) = 29$ г

ТЭС – $113,7 \times 0,08 = 9,1$ г

ЭС – следы (неполная отгонка)

КФ – следы (частичное растворение)

Отогнанный ЭС - 92,5 г

Итого: 342,3 г.

Таким образом, по количеству отгоняемого этилового спирта можно судить не только об окончании реакции, но и о полноте её протекания. Функциональный состав получаемого продукта идентифицирован методом ИК-спектроскопии [5]. Для него характерны полосы поглощения кремнийорганической группы $\equiv\text{Si-O-CH}_2$ - и сопряженной двойной связи фуранового цикла.

Остаточные количества фурилового спирта заметно влияют на поведение сырьевого ТФС. В смеси с компонентами бетона более реакционноспособный фуриловый спирт проявляет себя в первую очередь, так как при гидролизе ТФС его поликонденсация будет уже второй стадией процесса.

В связи с вышеизложенным представлялось интересным сравнить влияние ТФС, полученного из тетраэтилоксисилана (ТЭС) и добавки, составленной из фурилового олигомера и тонкодисперсного SiO_2 на физико-механические свойства бетона и его компонентов.

Синтез фурилового олигомера (ФЛ). Процесс производства фурилового олигомера ФЛ состоит из трёх стадий: конденсации, нейтрализации, и сушки: в колбу с обратным холодильником вносится 91 масс. ч. фурилового спирта, 9 масс. ч. воды и катализатор – малеиновая кислота (0,4 масс. ч.), предварительно растворённая в 20 мл горячей воды. Количество кислоты определяется рН реакционной массы (рН=1,5-3,5). После создания определённой реакции среды реакционную смесь нагревают до начала кипения (90 °С), затем подогрев прекращают и процесс продолжается за счёт экзотермической реакции. Поликонденсацию проводят в течение 2-2,5 часа, поддерживая $t=80$ °С. Длительность процесса определяется по вязкости образующегося продукта. По окончании поликонденсации реакционную смесь нейтрализуют 50% раствором NaOH, а затем олигомер сушат под вакуумом ($t=95-100$ °С). Готовый олигомер горячим сливают в ёмкость. Его выход составляет 80-85% от массы спирта.

Химические исследования. Были проведены исследования влияния ТФС и добавки, составленной из фурилового олигомера и высокодисперсного силикагеля (полисорба) на физико-механические свойства бетона и его составляющие. Параллельно изучали поведение названных добавок в различных средах.

Образцы ТФС и ФЛ, полученные нами, помещали в водные растворы с разной реакцией среды (рН): в насыщенный раствор Ca(OH)_2 , раствор натриевой соли бензолсульфокислоты (щелочная среда), в дистиллированную воду (нейтральная среда), раствор малеиновой кислоты и раствор 0,1 н соляной кислоты (кислая среда).

В щелочной и нейтральной среде идёт гидролиз ТФС – выделяется осадок $(\text{SiO}_2)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а образующийся фуриловый спирт растворяется в воде. В кислой среде выделяющийся при гидролизе фуриловый спирт образует олигомер, который выделяется в виде тёмной вязкой массы. При нагревании образцов в течение 2,5 часа при $t=75-80$ °С наблюдается усиление поликонденсации фурилового спирта (увеличение вязкости), но только в кислой среде.

Олигомер ведёт себя аналогично. Во всех случаях из растворов выделяется олигомер, а в растворе остаётся фуриловый спирт, не вступающий в реакцию конденсации в щелочных и нейтральных средах. В кислых средах олигомер становится более вязким и к нему прибавляется продукт конденсации спирта, до того находящегося в растворе.

Технологические исследования. Исследования проводили на трёх составах цементного камня: а) цементный камень без добавок с в/ц =0,27-0,30 (эталон); б) цементный камень с добавкой ТФС в количествах 0,5; 1% от массы цемента; в) цементный камень с добавкой, составленной из фурилового олигомера и полисорба в соотношении 4:1 в количествах 0,5; 1; 2; % от массы цемента.

Из данных составов формовали кубики размером $2 \times 2 \times 2$ см, твердение которых осуществляли в водной среде (влажность 100%, $t=20 \pm 5$ °С). Для полученных образцов в возрасте 1, 7 и 28 суток определяли прочностные показатели – плотность и $R_{сж}$. Результаты исследований приведены в таблице.

Все исследованные образцы к 28 суткам испытаний набирали определенную прочность. При сравнении прочностных показателей с добавкой ТФС с контрольными образцами цемента можно отметить, что при малых сроках твердения добавка снижает прочность образцов, но к 28 суткам показатели выравниваются и при количестве добавки в 1% даже несколько превосходит прочность контрольного образца (образец 9). Это можно объяснить замедленностью процессов поликонденсации фурилового спирта в щелочной среде гидратирующегося цемента. Вероятно, процесс можно ускорить пропариванием образцов или осуществлением предварительного процесса гидролиза ТФС и частичной поликонденсации образовавшихся продуктов перед введением их в формуемую массу образцов.

Таблица

Результаты исследования влияния добавок ТФС и ФА+полисорб (Пс) на прочностные свойства цементного камня

№ п/п	Состав образцов	Время твердения, сут.	Средняя плотность (ρ) кг/м ³	Прочность при сжатии ($R_{сж}$), МПа
1	Цемент	3	1900	16,7
2	Цемент	7	1800	17,8
3	Цемент	28	1807	28,2
4	Цемент+0,5% ТФС	3	1856	12,1
5	Цемент+0,5% ТФС	7	1743	8,8
6	Цемент+0,5% ТФС	28	1780	27,8
7	Цемент+1,0% ТФС	3	1820	7,5
8	Цемент+1,0% ТФС	7	1936	22,3
9	Цемент+1,0% ТФС	28	1807	31,2
10	Цемент+0,5% (ФЛ+Пс)	3	2058	21,2
11	Цемент+0,5% (ФЛ+Пс)	28	2122	57,7
12	Цемент+1,0% (ФЛ+Пс)	3	2037	17,3
13	Цемент+1,0% (ФЛ+Пс)	28	2090	43,3
14	Цемент+2,0% (ФЛ+Пс)	3	1995	11,0
15	Цемент+2,0% (ФЛ+Пс)	28	2083	37,9

Интересно показала себя комплексная добавка из фурилового олигомера и полисорба. При всех сроках твердения обнаруживается значительное увеличение прочности образцов по сравнению с контрольными образцами. К 28 суткам испытаний прочность увеличивается в 1,4-2 раза (образцы 11, 13, 15). Следует обратить особое внимание на то, что наилучшим образом проявляет себя добавка в количестве 0,5% (образец 11). При дальнейшем её увеличении до 1%, 2% прочностные показатели падают, хотя и остаются выше контрольных образцов.

Установлено, что добавку ТФС предпочтительнее брать в количестве 1%, а для ФЛ+ПС – 0,5%. Это можно объяснить тем, что добавка ФЛ+ПС начинает действовать практически немедленно после введения, а в добавке ТФС еще должны пройти процессы гидролиза и поликонденсации, а они, как было показано выше, затруднены в щелочной среде системы. Вполне возможно, что для добавки ТФС требуется большего, чем 1% количества, чтобы добиться приемлемого эффекта по прочности, что видно по образцам 4-6 и 7-9. Для проверки эффективности добавки ФЛ+ПС есть смысл изучить ее влияние на прочность цементного камня в меньшем количестве, чем 0,5%. Следует отметить, что выбирая соотношение ФЛ к ПС, мы исходили из соотношения продуктов, которые могли бы получаться при полном гидролизе ТФС, хотя при частичном гидролизе, чего нельзя исключать, их соотношения могут меняться в широком интервале, причем в сторону увеличения поликремнийорганических соединений и уменьшения полифурилового спирта.

Выводы

Проведенные исследования показали, что добавка ТФС для цементных систем малоэффективна и ее применение требует дополнительных технологических операций.

Предложенная комплексная добавка на основе фурилового олигомера и высокодисперсного поликремниевого ангидрида в количестве 0,5% от массы цемента приводит к увеличению прочности цементного камня в 2 раза. Важно отметить, что комплексная добавка более доступна, дешева и химически чиста, следовательно, технико-эксплуатационные свойства материала с ее применением будут более стабильными и иметь экономические преимущества по сравнению с кремнийорганическими добавками типа ТФС.

Список литературы

1. В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов. Технология полимеров. – М.: Высш. шк., 1980.
2. Энциклопедия полимеров. – М.: Изд. «Советская энциклопедия», 1977.
3. Завин Б.Г. Органосиликатные материалы. - М.: Знание, 1986.
4. Фиговский О.Л. Бетоны с наноструктурным вяжущим материалом. Israel Research Center Polimate. - Haifa, Israel, 1990.
5. Фиговский О.Л., Барсукова Л.Г., Перцев В.Т., Усачев С.М., Скрипченков А.В., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. Модифицированные структуры строительных композитов нанодобавкой на основе эфиров ортокремниевой кислоты // Науч. вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. - 2009, вып. 2. - С. 22-29.
6. Усачев С.М., Рудаков О.Б., Перцев В.Т., Барсукова Л.Г. Синтез наноразмерных частиц кремнезема и олигомерных пленок на основе тетрафурфурилоксисилана // Материалы VIII Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». - 14-19 сент. 2008. - Кисловодск - Ставрополь: СевКазГТУ, 2008. - С. 94-96.
7. Рудаков О.Б., Перцев В.Т., Барсукова Л.Г., Усачев С.М. Эффективность применения эфиров ортокремниевой кислоты для модифицирования структуры строительных композитов // Материалы междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве». - SIB-2008. - Т. 1, кн. 2. - Современные проблемы строительного

материаловедения и технологии. - Воронеж: изд-во ВГАСУ, 2008. - С. 449-452.

8. Барсукова Л.Г., Рудаков О.Б., Усачев С.М., Гозенко И.Н. О применении наноструктурирующих добавок кремнийорганической природы к цементным вяжущим веществам. // Материалы V Всерос. конф. «Физико-хим. процессы в конденсир. средах и на межфазных границах «Фагран». - 3-8 окт. 2010, Воронеж: Научная книга. - Т.1. - С. 266-268.

Барсукова Лариса Георгиевна – к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

Перцев Виктор Тихонович – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: peres_v@mail.ru.

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

Тел. (473)-2717617; E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru.

Гозенко Игорь Николаевич – студент ПСК строительно-технологического факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

А.Н. Цыплаков, Г.И. Черноусенко, С.В. Гуров

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОПЕНОБЕТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОТТЕДЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В последние годы в строительном производстве, наряду с широким применением пенобетонных материалов на цементном вяжущем, широкое распространение получили гипсопенобетонные технологии. Это обусловлено не только положительными отличительными способностями гипсового вяжущего, прежде всего быстрыми процессами гидратации и высокой трещиностойкостью изделий и конструкций.

Не менее ценными являются экологические характеристики гипсобетонных материалов, элементов зданий и сооружений, а также объектов в целом, построенных с применением гипса. Эти очевидные достоинства гипсового вяжущего находят применение в производстве таких эффективных строительных материалов, как ячеистые бетоны. Наиболее известным и распространенным становится производство пазогребневых перегородочных блоков с плотностью $D=600\div 800$. Экологическая и технологическая эффективность наших технологий обусловлена не только высокой оборачиваемостью оснастки (3-4 формовки в смену набор распалубочной прочности от 40 минут до 1 часа), но прежде всего высоким уровнем эксплуатационных материалов готовой общестроительной продукции.

Перегородки, исполненные из таких блоков, как правило, не требуют выравнивающей штукатурки, достаточно выполнить шпатлевку. Требования по прочности, звукоизоляции, аккумуляции тепловой энергии, огнестойкости обеспечиваются на должном уровне. Пониженная масса перегородочных стен обеспечивает меньшие нагрузки на перекрытия, что является важным фактором в повышении надежности и долговечности зданий и сооружений.

Исследования современных гидрофобизирующих добавок позволило получить стеновые блоки с высокими влаго- и морозостойкостью. Это обеспечило возможность возведения ограждающих стен зданий из гипсопенобетонных блоков размерами 600x300x100 мм. Показательным является опыт строительства частных домов в г. Нововоронеж и селе Н-Усмань по варианту несъемной опалубки, исполненных из гипсопенобетонных блоков плотностью $D=800$, с заполнением внутреннего объема стен толщиной 250 мм гипсобетоном плотностью $D=400$. Такое исполнение позволило совместить практически все достоинства монолитного строительства с преимуществами возведения зданий и сооружений из мелкоштучных строительных материалов.

Фундаменты выполнялись методом буронабивных свай с монолитным ростверком. Основной каркас дома являлись железобетонные колонны.

Подоснова перекрытия жилого дома выполнена монолитной гипсовой плитой по деревянному каркасу и основой под полы из смесей на гипсовом вяжущем. Экологичность, тепло- и шумоизоляция в таком доме обеспечена на самом высоком уровне в совокупности с уменьшением энергопотребления на обогрев в зимнее и охлаждение в летнее время года.

Следует пояснить, что повышенные характеристики по влаго- и морозостойкости строительных конструкций на гипсовом вяжущем достигаются не только за счет использования гидрофобизирующих добавок. В основе желаемого технологического эффекта лежит объемная структура получаемого строительного материала, состоящего из мелкодисперсных ($d\leq 1$ мм) воздушных сферических пор, вокруг которых формируется вторичный кристаллогидратный каркас с минимальным объемом капиллярных каналов. То есть, в отличие от традиционных бетонов, преобладает закрытая структура пор, проявляющая повышенную устойчивость к проникновению влаги из внешней среды.

Вводимые в водно-гипсовую смесь различные мелкодисперсные наполнители (песок, доломитовая мука, зола уноса, фуллерены и т.п.) позволяют не только управлять параметрами плотности, но и модифицировать набор других эксплуатационных показателей строительных изделий и конструкций, исполненных из этого материала.

Для гипсобетонных изделий характерна низкая деформационная устойчивость на изгиб. Этот недостаток эффективно компенсируется не только применением фибры (полипропиленовой, полиамидной), но также использованием при затворении смесей латексов, клеев и др., которые дополняют формирование кристаллогидратной матрицы процессами полимеризации. Такая улучшенная структура приобретает свойства упругой пластичности, а каждая из сферических воздушных пор может выполнять роль демпфера, гасящего проникновение возникших микротрещины в глубину массива гипсопенобетона.

Данный строительный материал с достаточным набором требуемых эксплуатационных параметров следует считать композитным материалом на гипсовом вяжущем – гипсокомпозит.

Чтобы этот новый строительный материал состоялся в широкой строительной практике, необходимо не только внимательно изучить результаты опытно-экспериментального строительства, выполненного авторами, выявить устойчивые позитивные эффекты, но и провести спектр научных исследований оптимизации рецептур, регламентов выполнения строительных работ, а, в итоге, разработать нормативные документы, которые дадут возможность использования этого материала в рабочих проектах различных зданий и сооружений.

Россия занимает первое место в мире по запасам гипса, а по потреблению занимает более скромные позиции по сравнению с развитыми странами. Низкий уровень энергетических затрат на его производство позволяют смело заявить о перспективах широкого использования в строительной практике гипсокомпозита, как конкурентного строительного материала.

Наше предприятие использует в качестве сырья гипс из месторождения Али-Бердуковское (Карачаево-Черкессия). Чистота гипса до 98%. Гипс имеет кислотность, аналогичную кислотности кожи человека ($\text{Ph}=5,5$), совершенно не имеет запаха и является диэлектриком. Все изделия на основе гипса обладают высокой парогазопроницаемостью. Жилье соответствует концепции три «Э», а именно: Экологичность. Экономичность. Энергосбережение.

Цыплаков А.Н., директор ООО «Экострой».

Черноусенко Г.И., технолог ООО «Экострой».

Гуров С.В., инженер ООО «Экострой».

Тел/факс: (473) 296-94-48, 296-94-49 (многоканальный), 8-915-588-96-89.

E-mail: es-zavod@mail.ru.

А.И. Дмитренко, Н.С. Никулина, О.Н. Филимонова, С.С. Никулин, Г.Ю. Вострикова

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

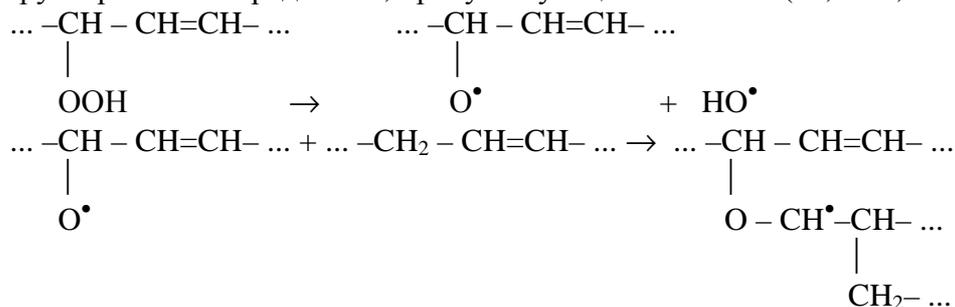
В работе исследовано влияние пропиточных составов на основе модифицированной нефтеполимерной смолы на свойства древесноволокнистых плит (ДВП).

Ключевые слова: модификатор, полимер, ДВП, смолы

В последние годы разработка новых технологий использования вторичного сырья способствует увеличению производительности процессов, более полному и экономичному использованию дорогостоящего сырья, расширению ассортимента выпускаемой продукции.

Одним из таких побочных продуктов предприятий нефтехимической промышленности является углеводородная фракция C_9 . На её основе в настоящее время в промышленных масштабах освоен выпуск нефтеполимерной смолы, используемой в качестве пленкообразующего в лакокрасочных составах [1]. В работе [1] показана модификация нефтеполимерных смол малеиновым ангидридом, акриловыми мономерами и их эфирами, позволяющая снизить их окисляемость. Модифицированные малеиновым ангидридом нефтеполимерные смолы могут быть использованы в производстве бумаги, картона и др. Перспективным направлением применения модифицированных нефтеполимерных смол является их использование в качестве пропиточных составов для улучшения свойств древесины и древесных плитных материалов [2-3].

В данной работе модифицированные нефтеполимерные смолы были использованы в качестве пропиточных составов для древесноволокнистых плит (ДВП). Обработку проводили следующим образом. Предварительно высушенные и взвешенные образцы ДВП погружали в пропиточную ванну, содержащую нефтеполимерную смолу на основе фракции C_9 , модифицированную 6% коагулятом от производства каучука СКС-30 АРК, с добавкой ~ 10% сиккатива и выдерживали согласно плану эксперимента в течение заданного времени при температуре 40 °С. Пропитанные образцы ДВП вынимали из ванны, подсушивали и подвергали термообработке. После термообработки образцы охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Содержание модифицированной нефтеполимерной смолы на основе фракции C_9 в образцах определяли гравиметрическим методом по изменению массы ДВП. Дополнительное введение сиккатива способствует ускорению как процессов образования гидропероксидов, так и их распаду. Реакции, протекающие с участием кислорода воздуха, интенсивно протекают в поверхностных слоях. Ограниченность доступа кислорода вглубь композиции уменьшает долю окислительных процессов, возрастающую роль приобретают реакции высокотемпературной полимеризации. Эту реакцию активируют различные радикалы, присутствующие в системе (R^\bullet , RO^\bullet , ROO^\bullet)



Процесс пленкообразования неизбежно сопровождается окислительной деструкцией, в результате которой образуются соединения, содержащие карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы. Это приводит к ещё большему увеличению содержания функциональных групп, способных взаимодействовать с активными группами лигнина и целлюлозы. Вероятность протекания таких процессов особенно велика в поверхностных слоях, в условиях формирования пленки с большим доступом кислорода воздуха.

Исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента по схеме греко-латинского квадрата четвертого порядка [4].

Изучили влияние таких факторов, как продолжительность пропитки, температура термообработки и продолжительность термообработки. Для каждого фактора были взяты четыре уровня варьирования: продолжительность пропитки (фактор А) – 15, 30, 45, 60 с; температура термообработки (фактор В) – 110, 130, 150, 170 °С; продолжительность термообработки (фактор С) – 1, 3, 5, 7 ч.

Свойства ДВП, подвергнутых модифицирующей пропитке, контролировали по изменению таких показателей как прочность при изгибе, водопоглощение, разбухание по толщине.

После обработки экспериментальных результатов с использованием вычислительных средств были получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных технологических параметров процесса на свойства образцов ДВП:

- прочность при изгибе, МПа

$$Y_{\text{проч.}} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (24,95 + 0,12 \cdot a) \cdot (19,14 + 7,4 \cdot 10^{-2} \cdot b) \cdot (27,01 + 0,56 \cdot c);$$

- водопоглощение (через 24 ч), %

$$Y_{\text{водопог.}} = 2,61 \cdot 10^{-3} \cdot (21,70 - 5,67 \cdot 10^{-2} \cdot a) \cdot (34,03 - 0,102 \cdot b) \cdot (21,04 - 0,355 \cdot c);$$

- разбухание по толщине (через 24 ч), %

$$Y_{\text{разбух.}} = 5,76 \cdot 10^{-3} \cdot (14,30 - 2,87 \cdot 10^{-2} \cdot a) \cdot (18,76 - 3,95 \cdot 10^{-2} \cdot b) \cdot (13,40 - 5,50 \cdot 10^{-2} \cdot c);$$

На основе полученных экспериментальных результатов построены графические зависимости, показывающие влияние вышеперечисленных факторов на свойства образцов ДВП.

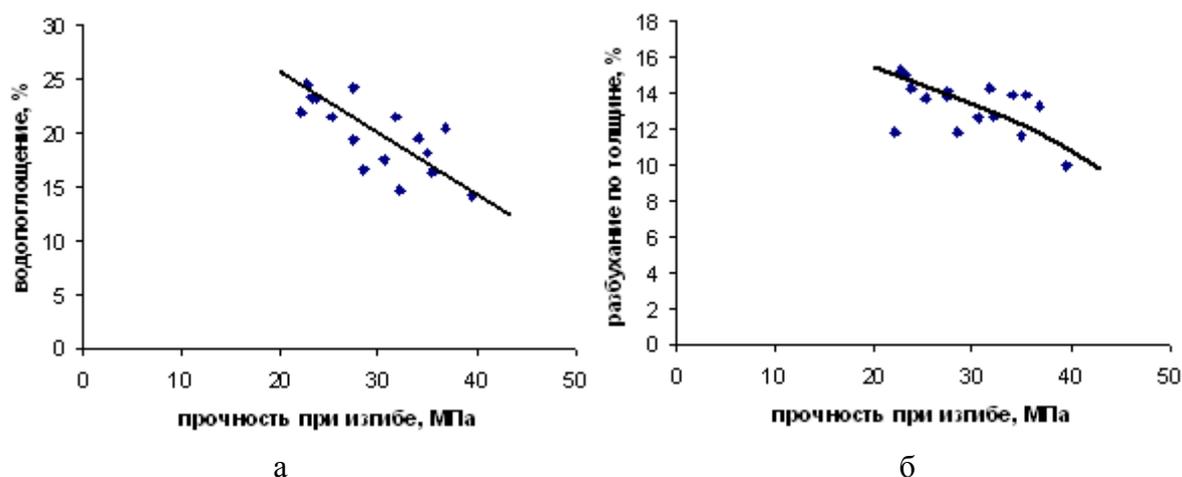


Рис. Зависимость прочности при изгибе (а) от водопоглощения и (б) от разбухания по толщине.

Полученные экспериментальные данные показывают, что условиями, обеспечивающими наилучшие характеристики модифицируемых плит, являются: продолжительность пропитки 60 с; температура термообработки 170 °С и продолжительность термообработки 7 ч. Однако влияние такого фактора как продолжительность пропитки на свойства ДВП в исследованных интервалах незначительно.

Это связано с тем, что ДВП обладает малой плотностью и модифицированная нефтеполимерная смола легко проникает в её структуру за короткий промежуток времени. Наиболее существенное влияние оказывают продолжительность и, особенно, температура термообработки. Это связано с тем, что при повышенных температурах ускоряются процессы структурирования. Образующийся пространственно-структурированный полимерный каркас придает ДВП не только улучшенные гидрофобные свойства, но и повышенные прочностные показатели.

Содержание модифицированной нефтеполимерной смолы в ДВП в зависимости от технологических условий проведения процесса пропитки и последующей термообработки изменялось в достаточно широком интервале с преимущественным содержанием от 5,1 до 14,5% от массы плиты.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений, полученных по вышеприведенным уравнениям и в обозначенных условиях, представлено в таблице и показывает их хорошую сходимость.

Таблица

Расчетные и экспериментальные значения показателей ДВП, полученные при оптимальных значениях факторов

Показатели	Расчетные значения	Экспериментальные значения	Погрешность, %
Предел прочности при изгибе, МПа	36,9	38,2	3,5
Водопоглощение, %	14,8	13,1	11,5
Разбухание по толщине, %	11,4	10,3	9,6

Анализ результатов эксперимента, физико-механическая, а также физико-химическая сущность исследуемого явления предполагают, что между водопоглощением и разбуханием по толщине, водопоглощением и прочностью при изгибе должна существовать тесная корреляционная связь с положительным эффектом. Полученные данные и свидетельствуют о положительной корреляции между величинами разбухания по толщине и прочности при изгибе от водопоглощения, рассматриваемых как случайные.

На основании визуального осмотра срезов пропитанных образцов ДВП можно сделать вывод о равномерном распределении модифицированной нефтеполимерной смолы в объеме получаемой плиты, заполнении всех производственных дефектов, микро- и макропор.

Образующийся каркас из пространственно-структурированного материала способствует снижению выделения формальдегида из изделий, в которых в качестве связующих использованы феноло- или мочевиноформальдегидные смолы [5].

Применение для повышения гидрофобных свойств и прочностных показателей ДВП продуктов полученных из отходов и побочных продуктов нефтехимического производства позволяет решать вопросы, не только касающиеся улучшения свойств изделий, но и вопросы экологического характера.

Выводы

1. Пропитка ДВП полученной нефтеполимерной смолой, модифицированной отходом производства бутадиен-стирольных каучуков, позволяет улучшить водоотталкивающие свойства плитных материалов и повысить их прочность при изгибе.

2. Установлено, что наилучшие результаты у пропитанных ДВП достигались при температуре пропитки 60 °С, температуре термообработки 170 °С и продолжительности термообработки 7 ч.

Список литературы

1. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы: учеб. пособие. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
2. Черная А. Н., Никулин С.С. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции С₉ вторичным пенополистиролом и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 4. – С. 28–33.
3. Черная А.Н., Никулин С.С. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции С₉ малеиновой кислотой и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая промышленность. – 2007. – Т. 84, № 7. – С. 340–346.
4. Ахнозарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1985. – 328 с.
5. Эдмон Роффаэль. Выделение формальдегида из древесностружечных плит. - М.: Экология, 1991. - 160 с.

Дмитренков Александр Иванович - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Тел. раб. 253-76-59; дом. 235-74-80; моб. 8 903 6532267; E-mail: chem@vglta.vrn.ru.

Никулина Надежда Сергеевна - к.т.н., ст. науч. сотр. НИС Воронежской государственной лесотехнической академии. тел. раб. 253-67-22; дом. 227-36-93; моб. 8 950 766 15 15; E-mail: noodl-on-sky@mail.ru.

Филимонова Ольга Николаевна, д.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежской государственной технологической академии. Тел. раб. 249-60-24; дом. 248-37-17; моб. 8 920 211 94 63.

Никулин Сергей Саввович – д.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежской государственной технологической академии. тел. раб. 249-60-24; дом. 227-36-93; моб. 8 920 21 45 095; E-mail: Nikulin_sergey48@mail.ru

Вострикова Галина Юрьевна - к.х.н., ст. препод., кафедра физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. тел. раб. 236-93-50; дом. 274-36-55; моб. 8 908 139 62 03; E-mail: vostr76-08@live.ru.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Изучены защитные свойства никель-фосфорных покрытий на стали. Методом сканирующей зондовой микроскопии исследован микрорельеф поверхности Ni,P-покрытий различной толщины. Определена взаимосвязь между толщиной, пористостью и коррозионной устойчивостью покрытий.

Ключевые слова: *никель-фосфорное покрытие, атомно-силовая микроскопия, микрорельеф поверхности*

Никель-фосфорные покрытия на металлах образуются в результате процесса химического восстановления никеля гипофосфитом натрия, называемого химическим никелированием [1-4]. Совместно с осаждением никеля происходит соосаждение фосфора. Вследствие этого продукт, образующийся в результате химического никелирования (ХН), представляет собой не чистый никель, а всегда содержит фосфор, который включается в покрытие в основном в виде соединений интерметаллического типа. Поэтому в результате химического осаждения получают аморфный наноструктурированный сплав Ni-P с содержанием фосфора $\approx 7...10\%$. Наличие фосфора придает покрытию большую по сравнению с чистым никелем коррозионную стойкость. Связано это с тем, что при коррозии растворяется преимущественно никель, а фосфор либо не окисляется, либо окисляется очень медленно и постепенно накапливается на поверхности, сокращая ту ее долю, на которой никель активно растворяется [5].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании защитных свойств никель-фосфорных покрытий на стали. Химическое осаждение Ni, P-покрытий осуществляли из кислого электролита (рН 5,5), содержащего соль никеля NiCl_2 , гипофосфит натрия NaH_2PO_2 в качестве восстановителя, глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в качестве комплексообразователя и ацетат натрия CH_3COONa в качестве буферизирующей добавки [6-8].

Покрываемые образцы из стали предварительно очищали от механических загрязнений, обезжиривали и травили. Температуру $80\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе осаждения поддерживали с точностью $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью термостата «УТУ». Подготовленные образцы завешивали в горячий электролит на $10...60$ минут. По истечении заданного времени никелирования промытые в воде и высушенные образцы взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0005$ г.

Толщину покрытия и скорость его осаждения оценивали по увеличению массы образца [6, 7]. Пористость покрытия на стали определяли путём выявления в нем пор с помощью реактивов, взаимодействующих с покрываемым металлом с образованием окрашенных соединений. Исследование проводили методом погружения, то есть погружали образцы с никель-фосфорным покрытием в раствор, содержащий гексацианоферрат калия. На высушенных образцах подсчитывали количество пор, соответствующее числу синих точек [6, 7]. Коррозионные испытания проводили в условиях ускоренной коррозии при полном погружении образцов в 3% раствор хлорида натрия NaCl . Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом [6].

Морфологию поверхности покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии с использованием сканирующего зондового микроскопа «Nanoeducator».

Микрорельеф поверхности покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа «NanoEducator» фирмы NT-MDT (г. Зеленоград). Действие сканирующего зондового микроскопа основано на взаимодействии зонда с поверхностью исследуемого образца. В микроскоп встроена цифровая видеокамера, которая позволяет производить выбор участка для сканирования, контролировать состояние зонда и процесс его подвода к поверхности образца. АСМ позволяет получать в нанометровом диапазоне трехмерные изображения поверхности образцов с разным типом проводимости. Последующая цифровая обработка данных дает возможность анализа различных характеристик поверхности для изучения шероховатости и локальной структуры поверхности материалов.

Микроскопические исследования поверхности проводили на образцах со свежесажженным сплавом Ni-P без какой-либо предварительной обработки поверхности покрытия. Размер скана 10,21 мкм × 10,21 мкм, разрешение 276 × 276. Оценку шероховатости поверхности осуществляли на основе средней квадратичной шероховатости S_q , являющейся определяющей характеристикой шероховатости [9]. Вычисление этого параметра проводили с помощью программного обеспечения сканирующего зондового микроскопа [10].

Исследование микрорельефа поверхности с помощью СЗМ показало, что поверхность никель-фосфорных покрытий имеет сфероидальную структуру, между сфероидами имеются углубления – поры (рис. 1). Сфероиды обнаруживаются при толщинах покрытий более 3 мкм. Поверхность сфероидов мелкозернистая, их длина порядка 2-4 мкм, высота 50...70 нм.

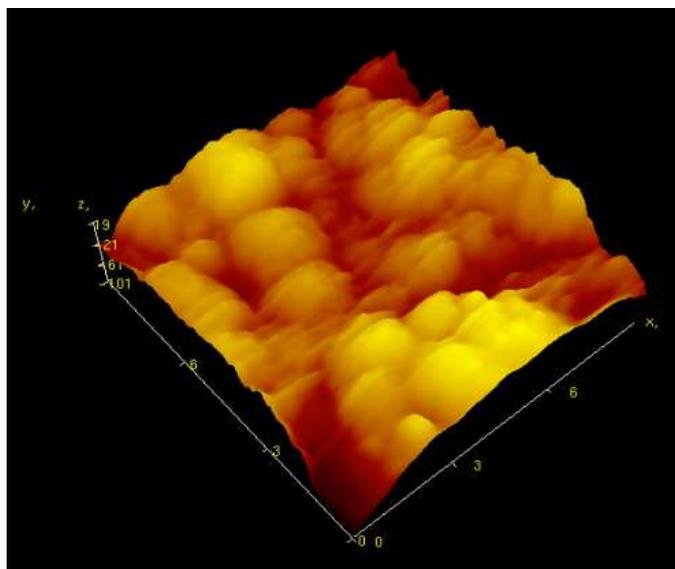


Рис. 1. 3D-изображение микрорельефа поверхности Ni,P-покрытия

Наличие вытянутых в плоскости подложки сфероидов свидетельствует об аморфной структуре сплава [11]. Аморфным сплав Ni-P становится в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку никеля.

По мере увеличения толщины покрытия размер сфероидов увеличивается от 1 мкм до 4...5 мкм, они срastaются между собой, поры затягиваются (рис. 2).

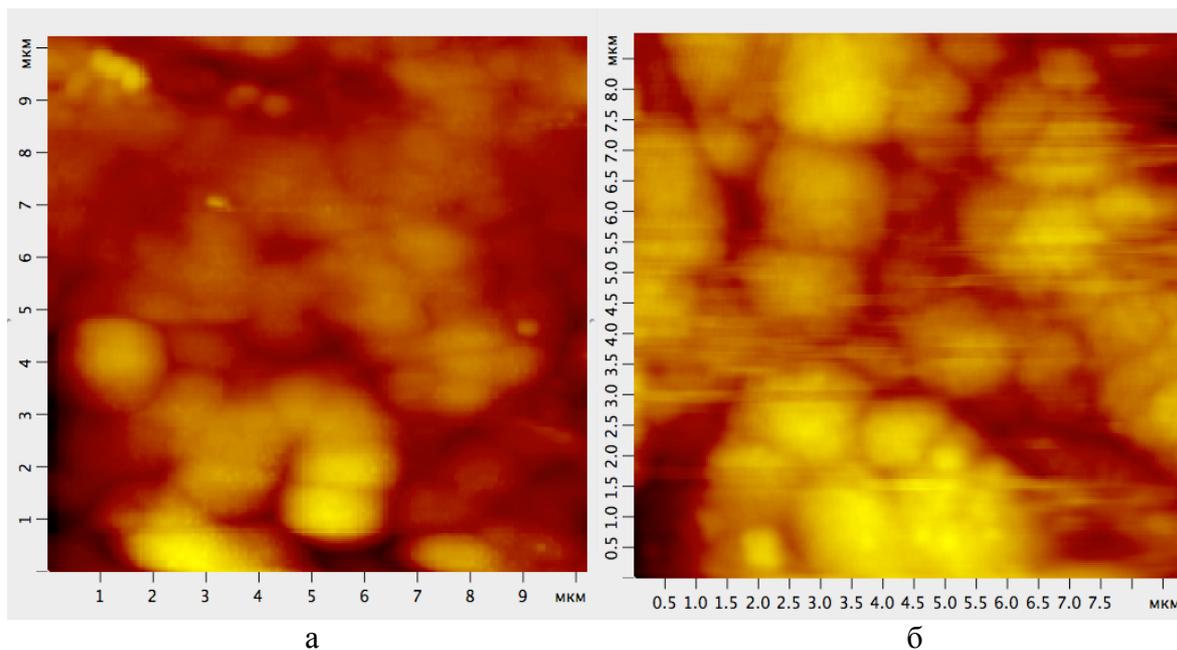


Рис. 2. 2D-изображения поверхности никель-фосфорных покрытий с толщиной h :
а – 3,56 нм; б – 8,28 нм

Также по мере роста толщины покрытия несколько увеличивается шероховатость поверхности (рис. 3) за счет увеличения размера сфероидов.

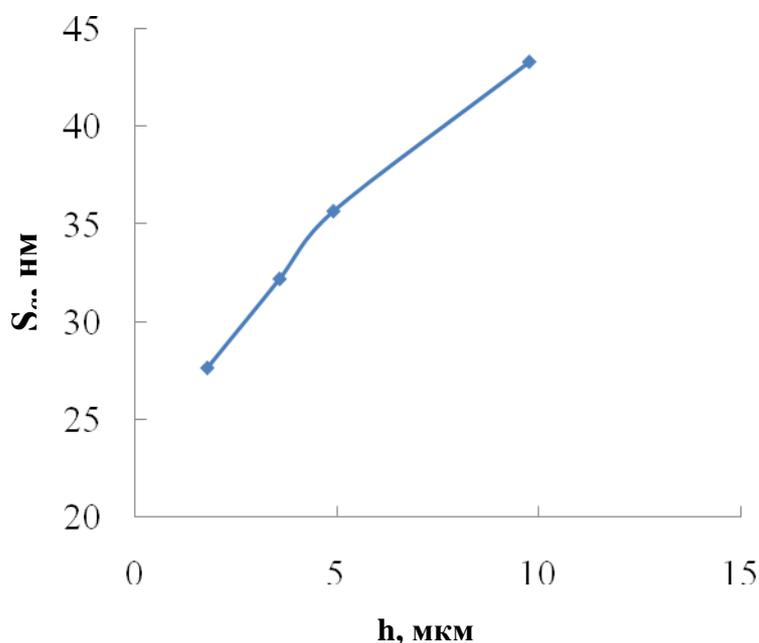


Рис. 3. Зависимость средней квадратичной шероховатости поверхности S_q от толщины Ni,P-покрытия h

Тем не менее, испытания показали, что число пор в никель-фосфорных покрытиях на стали, определенных методом погружения, существенно уменьшается по мере увеличения толщины покрытия (рис. 4, кривая 1). При достижении толщины покрытия ≈ 8 мкм число пор практически не меняется.

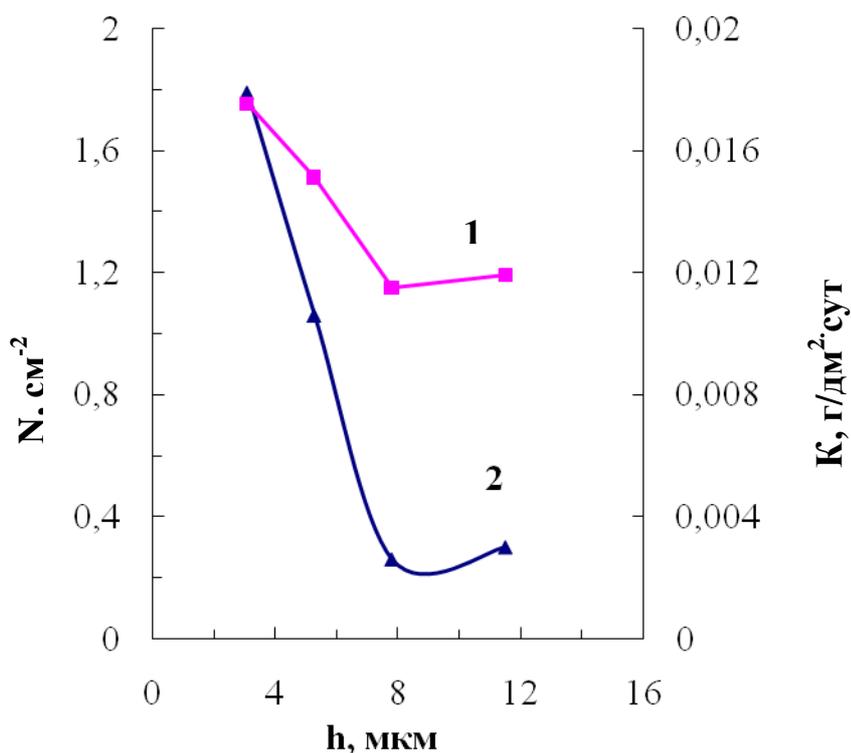


Рис. 4. Количество пор N (1) в никель-фосфорном покрытии на стали и скорость коррозии K (2) образцов в зависимости от толщины покрытия h

Аналогичным образом изменяется скорость коррозии образцов в 3% растворе NaCl (рис. 4, кривая 2). По мере увеличения толщины покрытия скорость коррозии закономерно уменьшается и выходит на постоянный уровень. При этом наблюдается полная корреляция с числом пор в никель-фосфорном покрытии (рис. 4, кривая 1). При толщине покрытия более 8 мкм скорость коррозии существенно не изменяется.

Таким образом, для получения коррозионно устойчивых никель-фосфорных покрытий на стали их толщина должна быть как минимум 8 мкм. При этом в результате снижения пористости Ni,P-покрытия скорость коррозии стали достигает своего минимального значения. Исследование микрорельефа покрытий методом атомно-силовой микроскопии показало, что снижение пористости с увеличением толщины покрытий и, как следствие, их шероховатости связано с увеличением размера и срастанием сфероидов, наблюдаемых на растущей поверхности сплава Ni-P.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Воронежского инновационного бизнес-инкубатора (ВГАСУ).

Список литературы

1. Лататуев В.И., Ганай Г.Н., Денисов А.Д. Металлические покрытия химическим способом. - Алт. кн. изд-во, 1986. – 208 с.
2. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико – химические основы процесса химического никелирования. – М.: Изд-во Ан СССР, 1960. – 65 с.
3. Грилихес С. Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

4. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. Свиридова В.В. – Минск: Изд-во Минского гос. ун-та, 1987. – 270 с.

5. Петухов И.В., Щербань М.Г., Скрябина Н.Е., Малинина Л.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение Ni-P покрытий в 0.5M H₂SO₄ // Защита металлов. - 2002. - Т. 38, №4. - С. 419-425.

6. Практикум по прикладной электрохимии / Н.Г. Бахчисарайцыян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др. – Л: Химия, 1990. – 304 с.

7. Слепцова О.В., Фофанов Б.А., Шальнев А.Н. Химическое осаждение никелевых покрытий и их коррозионная устойчивость // Научный вестник ВГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения». – 2008, вып. 1. – С. 47-51.

8. Соцкая Н.В., Рябинина Е.И., Кравченко Т.А. Роль органических добавок в электролите химического осаждения никеля // Защита металлов. - 2003. - Т. 39, №3. - С. 281-285.

9. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии // Заводская лаборатория, 1998. - № 9, Т. 65. - С. 27-37.

10. Руководство пользователя СЗМ.

11. Петухов И.В. Влияние компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P-покрытий // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №2. – С. 162-172.

Слепцова Ольга Валентиновна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00548@vgasu.vrn.ru.

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

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭСТЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕКОРАТИВНОГО БЕТОНА

В статье изложены проблемы связанные с получением мелкозернистого декоративного бетона. Дан анализ основных дефектов и возможные пути их устранения. Приведены результаты исследования влияния гранулометрического состава песка на декоративные и физико-механические свойства бетона

Ключевые слова: декоративный мелкозернистый бетон, гранулометрический состав песка.

В последние годы при проведении отделочных работ отчетливо прослеживается тенденция роста потребности в изделиях из декоративного мелкозернистого бетона: тротуарные и фасадные плиты, балясины, вазоны, бортовые камни, столбы, скульптурные барельефы, горельефы и др.

Эта тенденция характерна для большинства развитых стран, и связано это с тем, что декоративный бетон является наиболее дешевым отделочным материалом с гарантированными прочностными свойствами и сроком службы. Однако для него характерен ряд недостатков, снижающих его архитектурную выразительность:

- значительные усадочные деформации;
- ухудшение внешнего вида при размораживании материала;
- наличие на поверхности высолов и раковин диаметром 0,2...3 мм.

Усадочные деформации и размораживание проявляют себя, в основном, на стадии эксплуатации изделий. Они встречаются в бетонных изделиях различного назначения, но особо ярко заметны в изделиях из декоративного бетона. Связано это, во-первых, с тем, что при изготовлении декоративных изделий имеющих сложный рельеф поверхности и мелкие детали орнамента, используются высокоподвижные бетонные смеси с применением мелких заполнителей. Во-вторых, с тем, что для повышения декоративных свойств этих изделий традиционно используются портландцементы высоких марок, в том числе белый и цветные с повышенным содержанием C_3A и C_2S , а также отбеливающие минеральные добавки, пигменты и др. Все эти факторы приводят к увеличению водопотребности бетонных смесей, что в свою очередь вызывает увеличение усадочных деформаций, повышение водопроницаемости и снижение морозостойкости бетона [1].

Высолы проявляется в виде белесого налета на поверхности бетона, который портит внешний вид окрашенного бетона. Образование высолов связано с массопереносом гидроксида кальция к поверхности материала, где он вступает в реакцию с углекислым газом воздуха, образуя малорастворимые в воде карбонаты кальция. Распространение последних по поверхности бетона и обуславливает наличие на ней белесого налета. Высолы можно разделить на первичные и вторичные. Первичные появляются на начальной стадии твердения бетона в виде белого слоя толщиной до 0,2 мм, закрывающего поверхность цветного бетона. Исчезают такие высолы в естественных условиях в течение долгого времени. Вторичные высолы проявляются при атмосферном воздействии на бетон в процессе эксплуатации. Внешне это проявляется как общее осветление цветового тона бетона. Это явление наблюдается до тех пор, пока гидратационные процессы не примут затухающий характер. Наблюдения показывают, что налет постепенно смывается и примерно через год исчезает.

Раковины обнаруживаются сразу после распалубки изделий в виде макропор размером 0,2...3 мм, хаотично распределенных как на поверхности, так и по объему изделий.

С таким явлением сталкиваются практически все производители декоративного бетона. Оно наименее изучено. Одним из способов снижения усадочных деформаций и повышения морозостойкости является механоактивация вяжущего [1]. Однако этот способ предусматривает использование комплексных химических модификаторов, дополнительного оборудования (механо-активаторов) и расширение производственных площадей, что ведет к снижению конкурентоспособности изделий из декоративного бетона из-за повышения их себестоимости.

Устранение высолов возможно за счет предотвращения миграции свободного гидроксида кальция к поверхности бетона, что осуществляется с помощью введения активных минеральных добавок, связывающих $\text{Ca}(\text{OH})_2$; использования цементов с нормальным или пониженным содержанием трехкальциевого силиката; использования влагоненасыщенных теплоносителей; воспрепятствования увлажнения декоративной поверхности бетона в ходе тепловой обработки и в последующие 7...14 суток; покрытия поверхности бетона защитными влагонепроницаемыми составами. Нанесение защитного влагонепроницаемого слоя трудоемко и предполагает наличие дополнительных вентилируемых помещений с определенным температурным режимом, в которых бетон выдерживается до приобретения им сухой поверхности (постоянной влажности). Нарушение этих условий может привести к образованию "заплесневелой" поверхности у обработанного бетона. Кроме того, защитный слой недолговечен и повторное его нанесение в эксплуатационных условиях может быть связано с еще большими трудностями.

Химическое связывание гидроксида кальция достаточно эффективно, но при этом увеличиваются сроки достижения распалубочной и отпускной прочности бетона, понижается его долговечность. Для устранения раковин предпринимаются самые разнообразные приемы, наиболее распространенными среди которых являются: увеличение подвижности формовочной смеси; продолжительности процесса виброуплотнения; механоактивация компонентов бетонной смеси.

Увеличение подвижности бетонной смеси осуществляется за счет повышения расхода воды, либо пластифицирующей добавки, либо и того и другого. Однако увеличение содержания пластифицирующей добавки, сверх определенного значения, приводит к значительному воздухововлечению в формовочную смесь, а увеличение водосодержания обуславливает повышение водопроницаемости и снижение морозостойкости бетона. Увеличение продолжительности вибровоздействия на смесь в значительной мере удлиняет технологический цикл и повышает энергозатраты. Применение композиционных механоактивированных вяжущих при всех своих достоинствах также предполагает наличие дополнительных производственных помещений и оборудования.

Все вышеперечисленные способы достижения высокого качества изделий из декоративного бетона приводят к росту его себестоимости за счет удорожания сырьевых материалов, увеличения количества и продолжительности технологических операций и др. Это является существенной проблемой для производителей, которыми, как показывает анализ отечественного и зарубежного производства, являются мелкие предприятия (минизаводы) с малыми объемами выпускаемой продукции. Приоритетной задачей для таких предприятий является получение качественного конкурентоспособного декоративного бетона за счет применения новых технологических решений, на основе традиционных сырьевых материалов.

Экспериментальные и теоретические исследования, проведенные на кафедре материаловедения и технологии строительных материалов ВГАСУ по указанной проблематике, показывают, что наиболее доступным и простым решением является научно-обоснованный подбор грансостава песка.

В соответствии с нормативными документами [2, 3, 4] для изготовления декоративного мелкозернистого бетона класса В15 и выше должны применяться пески с модулем крупности не менее 2,0 с зерновым составом, расположенным в определенной зоне области пригодных песков. При этом на лицевой поверхности не должны быть раковины диаметром более 1 мм [3].

Влияние гранулометрического состава на декоративные и физико-механические характеристики изучалось на 7 различных песках карьеров Воронежской области. Модуль крупности песков колебался от 1,8 до 3,25. Бетонные смеси готовились с цементно-песчаным отношением 1:3, подвижностью П1 и водоцементным отношением не более 0,4. Для повышения подвижности бетонной смеси вводился пластификатор. Испытания, проведенные на мелких песках, имеющих модуль крупности менее 2,0, показали, что поверхность изделий не соответствовала высоким эстетическим требованиям, так как имела множество раковин диаметром от 1 до 1,5 мм (рис. 2). Хотя физико-механические свойства бетона изготовленного с применением таких песков соответствовали классу В15 (рис.1, № 5, № 6).

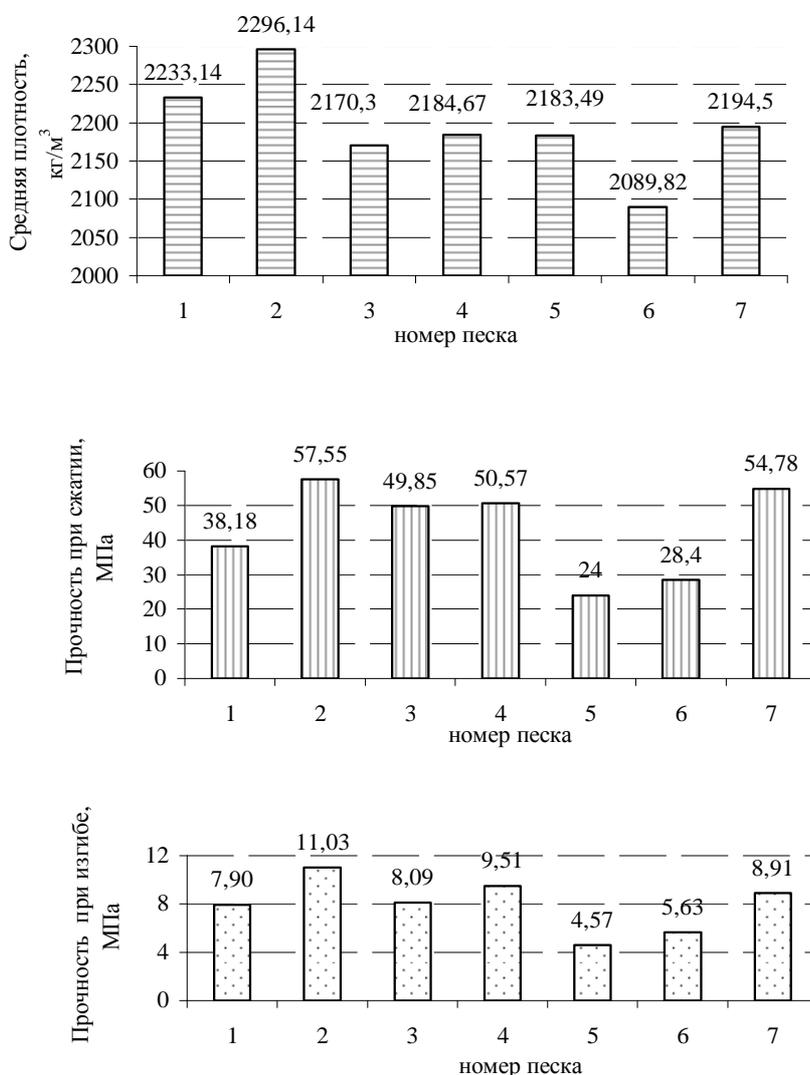


Рис 1. Влияние гранулометрического состава заполнителя на свойства мелкозернистого декоративного бетона

Кроме того, использование мелкого песка осветляет цветовой тон поверхности изделия, что связано, по-видимому, с адсорбцией пигмента не только на поверхность частичек

вяжущего, но и на поверхность мелких (менее 0,3 мм) частичек песка. Данный эффект отмечается также Баженовым Ю.М. [5].

Более высокими физико-механическими свойствами обладает бетон на песках с модулем крупности более 2,0 (класс бетона не менее В22,5). Однако и на изделиях, изготовленных на таких песках (рис.1, 2 № 4 и № 7) наблюдались раковины диаметром от 0,9 мм до 2,5 мм.

Самыми предпочтительными с точки зрения качества лицевой поверхности и физико-механических показателей оказались изделия, изготовленные на песках с номерами 1,2,3 (рис.1). Лицевая поверхность изделий на этих песках не имела дефектов и соответствовала поверхности самого высокого уровня (категория А1 по [4] рис. 3). Морозостойкость такого бетона составила более 300 циклов, при этом после испытания на морозостойкость наблюдался прирост прочности (около 10 %), что говорит о преобладании структурообразующих процессов над деструктивными. Обусловлено это тем, что рационально подобранный грансостав, позволяет в процессе уплотнения бетонной смеси получать более плотную упаковку частиц дисперсной фазы. В дальнейшем такая упаковка будет выполнять функцию скелета, препятствующего появлению усадочных деформаций и повышающего морозостойкость бетона, что способствует более полной передаче архитектурной выразительности.

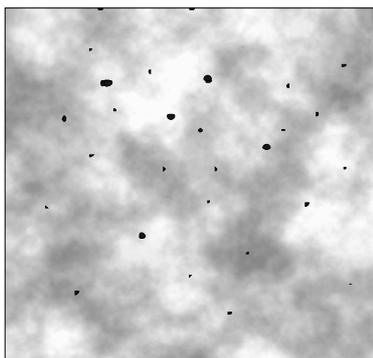


Рис. 2. Фрагмент декоративной плитки с наличием раковин (категория поверхности А5)

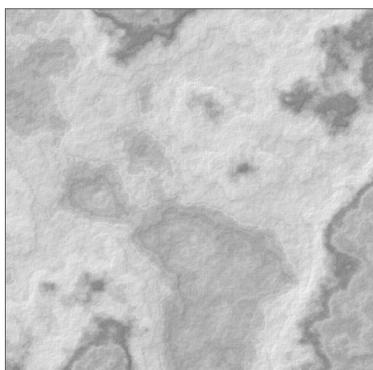


Рис. 3. Фрагмент качественной декоративной поверхности плитки (категория поверхности А1)

Анализ зернового состава этих песков показал, что участки их гранулометрических кривых расположены за пределами зоны рекомендуемой нормативным документом [6].

Таким образом, выполненные исследования показывают, что научно обоснованный подход к грансоставу мелкого заполнителя декоративного бетона позволяет получать изделия с высокими эстетическими и требуемыми эксплуатационными свойствами.

Список литературы

1. В.Р. Фаликман, Ю.В.Сорокин, В.В. Денискин, Н.Ф. Башлыков Архитектурный бетон: новые подходы к обеспечению качества. "Бетон и железобетон", № 5 2002.- с.10-14.
 2. ГОСТ 17608-91 Плиты бетонные тротуарные
 3. ГОСТ 6927-74 Плиты бетонные фасадные
 4. ГОСТ 13015.0-83 Конструкции и изделия бетонные и железобетонные сборные. Общие технические требования.
 5. Ю.М. Баженов. Технология бетона, - М.: Изд-во АСВ 2002.- 500 с.
 6. ГОСТ 26663-91 Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия.
-

Лошак В.В. – главный технолог ОАО «Завод ЖБИ-2», E-mail: wal.wi.lo@rambler.ru.

Черкасов С.В. – доцент кафедры материаловедения и технологии строительных материалов Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail; sergey_v_cherkasov@mail.ru.

Власов В.В. – к.т.н., декан строительно-технологического факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vlasovs@Vgasy.vrn.ru.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Широкое применение поверхностно-активных веществ в промышленности и быту и низкий уровень очистки сточных вод привело к появлению ПАВ в источниках питьевого снабжения городов. В работе освещены методы обработки воды с целью удаления из воды этих веществ.

Ключевые слова: ПАВ, природные и сточные воды, очистка

Методы, используемые в настоящее время для очистки воды от ПАВ, можно разделить на регенерационные и деструктивные. К регенерационным методам относят адсорбционные процессы, ионный обмен, пенную сепарацию, обратный осмос (гиперфильтрацию), экстракцию, химическое осаждение специальными реагентами. Эти методы позволяют извлекать из воды ценные продукты и возвращать их в производство.

Деструктивные методы обеспечивают разрушение загрязняющих веществ в воде. В эту группу входят химическое, электрохимическое, термическое, радиационное и биологическое окисление.

Выбор соответствующего метода определяется концентрацией ПАВ, их химической структурой, составом воды, а также требованиями, предъявляемыми к очищенной воде [1, 2].

Регенерационные методы

1. Метод пенной сепарации

Основан на высокой пенообразующей способности поверхностно-активных веществ. Молекулы или ионы ПАВ адсорбируются на поверхности всплывающего в растворе газового пузырька и таким образом накапливаются в пенном слое. При наличии в очищаемой воде примесей они также концентрируются в пене [3]. Очистку многокомпонентных вод называют пенной флотацией [4]. Установлено, что скорость извлечения анионных ПАВ при пенной сепарации гораздо ниже, чем неионных и катионных [5]. На процесс пенной сепарации существенное влияние оказывает химическое строение ПАВ. Так, алкилбензолсульфонаты с прямой алкильной цепью извлекаются более полно и с большей скоростью, чем алкилбензолсульфонаты с разветвленным радикалом [6]. Для ПАВ существует определенная оптимальная длина углеводородного радикала, при которой эффективность пенной сепарации наибольшая. Уменьшение или увеличение длины алкильной цепи приводит к значительному снижению скорости пенного фракционирования ПАВ, а также к возрастанию той пороговой минимальной концентрации, начиная с которой они извлекаются из водных растворов [4, 7]. На эффективность пенного фракционирования ПАВ оказывают влияние интенсивность подачи воздуха, размер пузырьков газа, pH раствора, наличие электролитов и низкомолекулярных органических веществ, исходная концентрация ПАВ [4, 6-9]. Считается, что метод пенного фракционирования может быть эффективен при очистке вод, содержащих не более 100-200 мг/л ПАВ [10].

2. Флотация

Эффективными методами очистки сточных вод от ПАВ являются флотационные методы, которые благодаря своей простоте, экономичности и высокой производительности получили широкое распространение на практике [1, 11, 12]. Сравнение этих методов с другими методами выделения ПАВ показывает их несравнимо большую эффективность,

особенно при низких (до 200 мг/л) концентрациях выделяемых веществ в растворе [4].

К сожалению, внедрение флотационных методов в практику очистки ПАВ-содержащих сточных вод сдерживается их недостаточной изученностью - отсутствием в литературе сведений, необходимых для проектирования соответствующих флотационных установок.

Проведенные исследования показали, что эффективность флотационного выделения ПАВ определяется природой и концентрацией их в растворе, а также условиями проведения процесса - временем протекания процесса, значением pH среды, температурой, добавками.

Наиболее полно в пене концентрируются ПАВ, образующие на поверхности пузырьков прочные и сухие пленки. Время, необходимое для флотационной обработки растворов ПАВ не превышает 20 мин. Степень флотационного выделения лежит в пределах 40-98 %, Существенным является и тот факт, что при флотационной обработке растворов ПАВ образуется большой объем обводненной пены [13].

Концентрация ионов водорода оказывает существенное влияние на процесс флотационного выделения ПАВ, характер которого зависит от природы выделяемого вещества. При изменении pH раствора изменяется состояние ПАВ в растворе вследствие гидролиза, подавляющего или усиливающего диссоциацию их ионогенных групп, приводящее к изменению их гидратации, что сказывается на способности ПАВ адсорбироваться на поверхности всплывающих пузырьков воздуха. Область значений pH, оптимальных для флотационного выделения ПАВ (обеспечивающих их максимальное выделение), совпадает с областью, где минимально снижается поверхностное натяжение их растворов. Это подтверждается результатами исследований влияния концентрации ионов водорода на поверхностное натяжение растворов ПАВ.

Эффективность флотационного выделения исследуемых ПАВ может быть повышена путем введения в растворы ПАВ специально подобранных осадителей или флотационных носителей. В этом случае удается достичь наибольшего концентрирования ПАВ в пенном продукте, сократить объем пенного концентрата, который, как показали проведенные исследования, не превышает 5-7 % объема обрабатываемого раствора.

Введение в растворы ПАВ реагентов, одновременно выполняющих функции адсорбентов и собирателей (их можно называть флотационными носителями), не только заметно (~ на 10 %) повышает степень их выделения из раствора, но и резко (на 1-2 порядка) сокращает объем раствора, переходящего в пенную фракцию, что значительно облегчает ее дальнейшую переработку.

Это обусловлено тем, что введение в растворы ПАВ носителя существенно увеличивает скорость синерезиса пены и тем самым создает необходимые условия для перехода пенной флотации в пеночную, которая более эффективна. Кроме того, время процесса флотации существенно сокращается.

Исследования показали, что носитель должен вводиться в очищаемую воду в количестве, необходимом для практически полной адсорбции ПАВ, однако не превышающем то количество, которое необходимо для гидрофобизации его поверхности ПАВ, нужной для флотации. Другими словами, эффективность флотации ПАВ с носителем зависит от правильного дозирования носителя.

Основную роль в процессе флотации диспергированных примесей играют поверхностные силы [13], Ван-дер-ваальсовские силы притяжения, электрические силы, возникающие при перекрытии двойных электрических слоев, образующихся вокруг частички в водном растворе, и силы гидратации любых гидрофильных групп на поверхности частички. Действия этих трех сил определяют смачиваемость или несмачиваемость частицы водой. Прилипание частицы к газовому пузырьку тем сильнее, чем хуже ее смачивание водой.

3. Электрофлотация

Процесс электрофлотации основан на всплытии частиц дисперсной фазы за счет пузырьков газа: водорода и кислорода. В очищаемой воде при определенных условиях выделяется множество мельчайших пузырьков газа, которые при всплытии сталкиваются с частицами загрязнений и за счет действия молекулярных и электростатических сил, способствующих слиянию частиц загрязнений с газовыми пузырьками, транспортируются на поверхность раствора. Присутствующие в воде ПАВ способствуют слипанию газовых пузырьков с частицами загрязнений и образованию на поверхности раствора пенного слоя. Сюда же выносятся отдельные компоненты моющих средств, физически адсорбирующиеся на частицах загрязнений и образующие нерастворимые комплексы с загрязнителями или солями воды. Большое влияние на степень извлечения загрязнений имеет размер газовых пузырьков. Слишком большие пузырьки быстро всплывают на поверхность и вызывают турбулизацию жидкости. Если при вакуумной флотации размеры воздушных пузырьков составляют 0,2-0,5 мм, то при электрофлотационной обработке образуются мелкодисперсные газовые пузырьки размером 20-80 мкм. Электрофлотация позволяет удалять из воды примеси, находящиеся в эмульгированном и суспендированном виде, взвешенные вещества и коллоидные частицы [14].

4. Обратный осмос или гиперфильтрация

Очистка воды от ПАВ данным методом описана в работах [15, 16]. Метод заключается в фильтровании раствора через селективные мембраны под давлением, противоположным осмотическому переносу и превышающем осмотическое [17]. Наибольшее распространение получили ацетатцеллюлозные мембраны [4]. Установлено, что анионные ПАВ задерживаются селективными мембранами хуже, чем катионные и неионные [15]. Это объясняется тем, что степень извлечения ПАВ выше в мицеллярных растворах и поэтому резко возрастает при концентрациях, равных ККМ. Для анионных ПАВ, имеющих высокие значения ККМ, селективность разделения составляет 60-80 % при концентрации до 1 г/л, для КПАВ и НПАВ с низким значением ККМ – 90-98 %. По этой же причине эффективность метода повышается с увеличением концентрации растворенного вещества, при переходе от низшего гомолога к высшему, при добавлении электролитов [16]. На процесс гиперфильтрации большое влияние оказывает также температура, рН, величина избыточного давления, проницаемость и селективность мембран [4, 8].

5. Ультрафильтрация

В последнее время интенсивное развитие в технологии очистки воды получили процессы мембранного разделения [18]. Наибольшее распространение в очистке воды от дисперсных органических соединений получил метод ультрафильтрации [19]. В отличие от обратного осмоса ультрафильтрация применяется для отделения загрязняющих веществ, которые обладают молекулярной массой во много раз большей, чем вода.

6. Коагуляция

Удаление ПАВ из воды этим способом происходит в результате одновременно протекающих процессов комплексообразования, хемосорбции и физической сорбции, флокуляции [20]. В качестве коагулянтов чаще всего используют сульфат алюминия, сульфат двухвалентного железа или хлорное железо [6, 21, 22]. При гидролизе этих солей в условиях нейтрализации известью или другими веществами образуются крупнопористые хлопья гидrogелей гидроксидов алюминия и железа, обладающие большой удельной поверхностью. Коагуляция эффективна в минерализованной воде, так как хлопья гидратов оксидов благодаря гидрофильности сорбируют в основном высокомолекулярные соединения и мицеллы ПАВ. Наиболее эффективно процесс происходит на свежобразованных хлопьях.

Спустя 20 – 40 с после коагуляции доступная поверхность хлопьев уменьшается и процесс замедляется. Степень удаления ПАВ зависит от исходной концентрации, рН среды, вида и дозы коагулянта [23]. Применение коагулянтов рекомендуется при незначительном (порядка 20 мг/л) содержании ПАВ в воде или если не требуется большая глубина очистки. Анионные ПАВ лучше удаляются коагулянтами [10].

Извлечение ПАВ из растворов основано на реакциях комплексообразования между катионами алюминия и железа и анионами ПАВ при $\text{pH} < 7$. Понижение рН среды приводит к увеличению степени извлечения ПАВ. При исследовании сорбции ПАВ алкилсульфатов на гидрооксиде железа было отмечено, что уменьшение величины рН среды с 7 до 4,5 способствует увеличению адсорбции ПАВ, а в области рН 7...10 степень адсорбции алкилсульфатов практически не изменяется. В соответствии с комплексообразующим механизмом поглощения анионных ПАВ снижение рН системы, содержащей осадок гидроксида, до рН 4,8...4,5 позволяет удалять до 50...60% ПАВ.

Величина сорбции ПАВ на осадках значительно возрастает при введении в систему минеральных солей и полиакриламида. Резкое возрастание сорбции наблюдается при переходе растворов ПАВ в мицеллярное состояние.

Неионные и катионные ПАВ не сорбируются оксигидроксидами металлов при $\text{pH} < 6$.

Поверхностно-активные вещества коагулируют с красителями. В присутствии ПАВ-красителя анионные ПАВ удаляются при их исходном содержании 30 г/м³ и дозах коагулянта 100-150 г/м³ (в пересчете на ион металла) полностью. Они сорбируются на хлопьях гидрооксидов [24].

Очевидно, что применение коагулянтов для очистки воды от ПАВ недостаточно эффективно. Дополнительные проблемы создает необходимость нейтрализации очищенной воды, в результате чего в ней сильно повышается содержание минеральных солей. Образующийся в процессе обработки воды осадок следует обезвоживать. В дальнейшем обезвоженный осадок подвергают захоронению, что, как известно, ведет к вторичному загрязнению окружающей среды.

7. Электрокоагуляция

Широкое распространение электрокоагулирования в практике очистки сточных вод самых разных отраслей обусловлено рядом положительных особенностей процесса [25]. В их числе формирование дисперсии гидроксидов непосредственно в обрабатываемой воде в момент их наибольшей активности, невысокая требовательность к корректировке рН, достаточное простое управление процессом, отсутствие больших доз реагентов, возможность блокирования с другими процессами в одной установке. Исследования структурных свойств оксигидратов, получаемых электрохимическим способом, показали большой запас энергии на их поверхности, чем при химическом получении. Поэтому электрохимическая коагуляция органических примесей сточных вод существенно отличается от реагентной коагуляции.

Принципиально использование электрохимического коагулирования возможно по двум схемам - прямоточной и циркуляционной. Причем циркуляция воды может быть организована как по внешнему, так и по внутреннему контурам. Характерная особенность электрохимического коагулирования, которую необходимо учитывать в определении его места в технологической схеме очистки воды, состоит в образовании микродиспергированной газовой фазы одновременно с получением коагулирующих агентов. Поэтому эффективность применения схем будет зависеть от правильности оценки системы загрязняющих веществ и свойств обрабатываемой воды. Например, для вод, содержащих ПАВ и обладающих высокой вспениваемостью, более предпочтительна циркуляционная схема. В то время как для сточных вод с высоким содержанием низкомолекулярных органических примесей - прямоточная.

В чистом виде метод электрохимического коагулирования, так же как и реагентного коагулирования, обеспечивает дестабилизацию устойчивых дисперсных систем и подготовку их к последующим стадиям отделения от воды. Учитывая структурно-механические свойства формирующихся гидроксидных комплексов с примесями воды, весьма важным является выбор методов их отделения. В этом качестве наибольшее распространение получили методы осаждения, электрохимической и компрессионной флотации [26].

Наличие микродисперсии газа в обрабатываемой в электрокоагуляторе воде в значительной мере определяет условия отделения коагулированных примесей. Учитывая это, в большинстве технологических решений отдается предпочтение методам флотации.

Электрокоагуляционные установки отличаются компактностью и простотой управления, отсутствием потребности в реагентах, малой чувствительностью к изменениям условий проведения процесса очистки воды (температура, рН среды, присутствие токсичных веществ), получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Применение электрокоагулирования ограничено относительно высокой стоимостью обработки воды этим методом. Однако в ряде случаев применение электрокоагуляции оправдывается специальными требованиями к очищенной воде или к технологическому процессу, а также когда нежелательно увеличение минерализации обрабатываемой воды [2, 19].

8. Химическое осаждение

При относительно небольшом объеме сточных вод, загрязненных каким-либо поверхностно-активным препаратом, применение осаждающих реагентов может оказаться наиболее экономически целесообразным методом очистки благодаря простоте утилизации извлеченных продуктов.

До сих пор методы очистки сточных вод, основанные на осаждении ПАВ, еще не нашли широкого применения, главным образом из-за необходимости для каждой группы ПАВ, а иногда и для отдельных их представителей, подбирать специфические реагенты-осадители. Однако в последние годы в литературе стали появляться сообщения об успешных испытаниях процессов осаждения ПАВ из сточных вод.

Была изучена возможность осаждения анионных ПАВ из воды с помощью катионных высокомолекулярных флокулянтов.

Зампл [27] предложил осаждать анионные ПАВ добавками катионных ПАВ. Метод основан на том, что при взаимодействии анионных и катионных ПАВ образуются комплексы, нерастворимые в воде. Наиболее пригодны в качестве осадителей анионных ПАВ четвертичные азотистые или пиридиновые основания.

Очистка сточных вод от некаля (алкилнафталинсульфоната натрия) может быть достигнута осаждением его в виде слабо растворимой кальциевой соли при добавлении «известкового молока». В осадке, образующемся при отстаивании воды после известкования, содержится до 50 % некаля [10]. Вместо известкового молока для осаждения некаля из сточных вод можно использовать любые известьесодержащие промышленные отходы, например, отходы от производства ацетилена (содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в них достигает 65 %) и др.

Большой удельный объем шлама, невысокий эффект очистки и невозможность утилизации некаля из шламов ограничивают область применения метода.

Было предложено анионные ПАВ осаждать цинкаммиачным комплексом, поскольку ПАВ из осадка легко регенерируется при температуре 20-100 °С. При содержании дибутилнафталинсульфоната натрия в сточной воде до очистки 1,5 г/л применение аммиака цинка позволяет осадить до 96 % ПАВ. Степень регенерации ПАВ из осадка достигает 90 % [28].

9. Экстракция

Удаление ПАВ из воды возможно также путем экстракции. С этой целью очищаемая вода смешивается с нерастворимой в ней жидкостью, в результате чего анионные ПАВ, взаимодействующие с растворителем, переходят в органическую фазу [28]. После этого органический растворитель обрабатывают щелочью и извлекают ПАВ водой в виде концентрата, а растворитель возвращают для повторного использования.

10. Биологическая очистка

Биологические методы основаны на использовании деструктивной способности сложных биологических сообществ, функционирующих в аэробных или анаэробных условиях.

Микроорганизмы осуществляют полную деструкцию загрязнений до газообразных продуктов и воды, обеспечивая тем самым круговорот элементов в природе. Таким образом, при биологической очистке в отличие от других способов не происходит концентрации загрязнений или перевода их в другую форму.

К аэробным методам относятся очистка с помощью активного ила и биофильтрация. Активный ил представляет собой сложный биоценоз, в который входят микроорганизмы и некоторые другие живые организмы, прежде всего простейшие животные. Активный ил используют для очистки сточных вод в искусственных железобетонных бассейнах — аэротенках.

Одним из важных свойств активного ила является способность образовывать хлопья. Эти хлопья состоят из частиц органических загрязнений, микроорганизмов и других живых существ. Благодаря способности к хлопьеобразованию активный ил отделяется от очищенной им воды, оседает и может быть удален из сооружения. Поверхностно-активные вещества при вспенивании сточной воды замедляют оседание активного ила, нарушая нормальную работу очистных сооружений и оказывая тем самым неблагоприятное влияние на очистку.

Биофильтры представляют собой прямоугольные или круглые в плане резервуары, заполненные крупнозернистой загрузкой, на которой и развиваются микроорганизмы, образуя биопленку. Загрузка с биопленкой составляет тело фильтра. В качестве загрузки используют различные материалы с развитой поверхностью, устойчивые к разрушению и безвредные для микроорганизмов: щебень, шлак, галька, керамзит, пеностекло, пенопласт и др. В биофильтрах деструкция загрязнений осуществляется за счет жизнедеятельности микроорганизмов биопленки, состав которой хотя и близок к составу активного ила, но имеет свои особенности [29]. В присутствии ПАВ может наблюдаться смывание биопленки с поверхности загрузки, что также весьма отрицательно сказывается на работе очистного сооружения.

Анаэробное разложение ПАВ в метантенках хотя и происходит, но очень медленно [30, 31]. Видовой состав ила при этом относительно беден, преобладают споровые формы.

При биологической очистке время пребывания сточных вод в сооружении ограничено, и за этот период ПАВ не успевают разрушиться на 100%. Кроме того, активный ил и биопленка не переносят высоких концентраций поверхностно-активных веществ, которые действуют губительно на составляющие их организмы.

Необходимо также отметить, что скорость распада ПАВ в очень большой степени зависит от химической структуры веществ. Из анионных ПАВ наиболее медленно разлагаются алкилбензолсульфонаты (АБС). На процесс оказывают влияние также степень адаптации активного ила, дополнительные источники углерода [32].

Показана зависимость степени ингибирующего действия от химической природы вещества, его концентрации, способности адсорбироваться осадком [33]. Изучена степень изъятия некоторых анионных ПАВ. Для хлорного сульфанола она составляет 29...58%, для сульфанола НП-3 - 11...41%, для НП-1 - 8...35%, для алкилсульфатов - 65...100% [34].

Таким образом, следует, что общепринятые биологические методы обеспечивают очистку сточных вод, содержащих хорошо биоразлагаемые ПАВ в концентрациях, не превышающих 20...50 мг/л. Повышение концентрации или наличие в сточной воде трудноразлагаемых ПАВ приводит к нарушению работы очистных сооружений и даже к выходу их из строя. ПАВ могут оказывать угнетающее действие на организмы, осуществляющие деструкцию загрязнений, вызывать их гибель и деградацию активного ила и биопленки. Кроме того, ПАВ вызывают вспухание ила, затрудняя тем самым его отделение от очищенной воды. Анаэробные методы очистки практически не пригодны для обезвреживания ПАВ-содержащих сточных вод.

11. Адсорбция

Несмотря на возможность достижения достаточно высоких показателей эффективности очистки сточных вод от ПАВ и сопутствующих загрязнений реагентными, флотационными, электрохимическими, окислительными методами, они не обеспечивают большой глубины очистки воды на уровне современных требований. Такая глубина может быть достигнута только сорбционными методами.

Очистка промышленных сточных вод адсорбционным методом находит широкое применение как в России, так и за рубежом. С помощью этого метода достигается высокая степень извлечения органических загрязняющих веществ, что значительно облегчает дальнейшую биологическую очистку сточных вод или полностью ее заменяет. Данный метод позволяет удалять органические вещества различной природы, независимо от их химической стойкости, при отсутствии вторичных загрязнений [35-37]. Для этого необходимо правильно учитывать многие факторы, влияющие на адсорбционный процесс [19, 38]. Прежде всего эффективность адсорбции определяется химическим строением молекул извлекаемых веществ и их состоянием в водных растворах в присутствии сильных электролитов [39]. Хорошо адсорбируются те вещества, в молекулах которых имеются ненасыщенные и особенно сопряженные связи, а также ароматические соединения. Адсорбция молекул растворенных органических веществ на поверхности адсорбента возможна тогда, когда энергия взаимодействия с поверхностью адсорбента будет значительно больше энергии взаимодействия растворенного вещества с водой, то есть больше энергии гидратации.

Адсорбция ПАВ и других органических соединений, способных к обратимости состояния в воде: молекулярно-дисперсному или мицеллярному, существенно отличается по явлениям, происходящим на поверхности раздела фаз.

Скорость адсорбции зависит от концентрации, природы и структуры извлекаемых веществ, температуры воды и свойств адсорбента.

Наиболее эффективными сорбентами для извлечения органических веществ из водных растворов являются активные угли [6, 28, 35, 40-42]. Они имеют ряд преимуществ перед другими сорбентами: жесткая пористая структура, достаточная механическая прочность, химическая и термическая стойкость, а главное – гидрофобность [35].

Однако сорбционная емкость в отношении ПАВ сравнительно невелика - особенно в области низких концентраций - до 0,5 ммоль/л, которая характерна для сточных вод. Емкость углей АГ-3, АГ-5 и БАУ и угля КАД-иодный по анионным ПАВ достигает 1,5-20 мг/г, хотя часть объема пор остается недоступной для больших молекул ПАВ и их ассоциатов.

Еще одно затруднение мешает широкому применению активных углей для очистки воды от ПАВ - трудность регенерации. Десорбцию осуществляют действием растворов солей или кислот в смеси с органическим растворителем, чаще всего с токсичным метиловым спиртом, который нужно отгонять из жидкости. Наиболее полная регенерация достигается прогреванием активного угля, что связано с его высушиванием и потерями при прокаливании до 30% по массе.

Тем не менее, применение активных углей целесообразно, так как другие методы не обеспечивают такого полного извлечения ПАВ из водных растворов. Однако в этом случае активные угли используют после того, как основное количество ПАВ уже удалено какими-то другими методами, то есть на стадии доочистки воды [35].

Для очистки производственных сточных вод все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения. Использование сорбентов на основе природных материалов (глинистые породы, цеолиты и другие материалы) обусловлено сравнительно низкой стоимостью, доступностью, высокой сорбционной емкостью, избирательностью, а также ионообменными свойствами некоторых из них [19].

Среди минеральных сорбентов природного происхождения наибольшее распространение получили глинистые породы, в состав которых входят материалы с регулярной структурой. Дисперсные кремнеземы осадочного происхождения на 68...99% состоят из аморфной двуокиси кремния. К ним относятся опоки, трепел и диатомит [43-45]. Слоистые алюможелезосиликаты делятся на минералы с расширяющейся и жесткой структурой.

Силикаты с расширяющейся структурой (вермикулит и монтмориллонит) составляют основу бентонитовых глин. Эти сорбенты обладают значительной емкостью по отношению к полярным веществам. Их сорбционная емкость значительно превышает катионообменную [46]. Слоисто-ленточные силикаты (пальгорскит и сепиолит) [47] обладают развитой вторичной пористой структурой, что и обуславливает эффективность сорбции высокомолекулярных соединений.

В последнее время большое внимание уделяется цеолитам [19]. Это природные алюмосиликаты, обладающие отрицательно заряженным трехмерным алюмосиликатным каркасом строго регулярной тетраэдрической структурой. В промежутках каркаса находятся гидратированные катионы щелочных металлов, компенсирующие заряд каркаса, и молекулы воды. При нагревании цеолитов из них выделяется вода, в результате чего образуются адсорбционные полости, соединяющиеся между собой порами малых размеров.

В качестве сорбентов наибольшее распространение имеют шабазит, морденит, клиноптилолит [19]. Степень извлечения анионных ПАВ из сточных вод природным или обожженным доломитом может достигать 85...90% [19], однако для этого необходимо создать сильнощелочную среду.

Проведены многочисленные исследования по изысканию и других сорбентов ПАВ на основе природных материалов, осадков органического происхождения и отходов промышленности [48-50]. Основным препятствием практического использования таких сорбентов является низкая сорбционная емкость, и, как следствие, большое количество отходов.

Перспективный интерес представляют углеродные и хемосорбционные волокна, выпуск которых в настоящее время ограничен [19].

12. Ионный обмен

Ионные ПАВ можно удалить из воды с помощью ионного обмена. В настоящее время промышленность производит различные ионообменные материалы в широком ассортименте, что делает возможным их применение в технологии очистки воды. Промышленные ионообменные материалы представлены преимущественно синтетическими смолами. При поглощении ПАВ ионитами происходят сложные процессы, обусловленные не только собственно ионным обменом, но и электростатическими силами и гидрофобным

взаимодействием [51]. Степень извлечения ПАВ зависит от их концентрации, pH среды, свойств ионитов, качества и количества примесей в очищаемой воде.

В высококонцентрированных растворах при образовании ассоциатов ПАВ емкость ионитов уменьшается, так как мицеллы не могут проникать внутрь зерен смолы [52]. В сильно щелочных и сильно кислых средах из-за конкурентного влияния анионов снижается степень поглощения ПАВ [51]. В присутствии неорганических ионов и высокомолекулярных органических веществ смолы «отравляются» вследствие блокировки активных групп ионитов и химического взаимодействия функциональных групп. Случаев применения ионитов для очистки воды от ПАВ в литературе очень мало. В доступной нам литературе имеются данные о попытках использования синтетических анионитов, среди которых обнаружены образцы, поглощающие анионные ПАВ, хотя их сорбционную емкость высокой назвать нельзя [53]. В данных примерах десорбцию осуществляют водными растворами метанола с серной кислотой с последующей отгонкой спирта.

Неионогенные ПАВ ионообменными материалами не извлекаются из-за отсутствия заряженных функциональных групп [10].

К **физическим методам** очистки воды от поверхностно-активных веществ относятся электрогидравлический, ультразвуковой, электростатический, радиационный и магнитный методы.

Радиационная очистка воды – самый быстрый метод, скорость которого зависит от количества энергии излучения, подаваемой в единицу времени. Этот метод не требует введения в воду новых химических реагентов и протекает в одну стадию. Под действием радиации в сточной воде происходят окисление, полимеризация, коагуляция и разложение загрязняющих веществ. Присутствие неорганических и органических примесей не влияет на радиационное разложение ПАВ.

Магнитная обработка также относится к тем методам, которые позволяют интенсифицировать процесс очистки воды без добавления специальных реагентов, в свою очередь загрязняющих окружающую среду и препятствующих применению замкнутого водооборота. Установлено, что при воздействии на воду магнитного поля улучшается флотация взвешенных веществ, ускоряются их осаждение и агрегация, изменяется структура образовавшегося осадка. Преимущества метода электромагнитной обработки заключается в невысокой стоимости оборудования и малых эксплуатационных расходах [19].

Деструктивные методы

Для очистки сточных вод, содержащих биологически жесткие ПАВ, все большее применение находят деструктивные методы, основанные на глубоких превращениях органических молекул в результате редокс-процессов. В настоящее время накоплен опыт применения нескольких видов процессов с участием хлора и хлор-кислородных соединений, озона, кислорода, пероксида водорода [54, 55] и других окислителей. Кроме того, разработан ряд процессов с использованием сильных физико-химических воздействий, которые в настоящее время широко не применяются вследствие их высокой энергоемкости [19].

Одним из прогрессивных способов, применяемых в технологии очистки сточных вод от ПАВ, органических загрязнителей и красителей, является озонирование – эффективный окислительный метод, при котором исключается вторичное загрязнение окружающей среды [56]. При озонировании практически полностью разрушаются ПАВ и красители без образования осадка и без внесения в воду дополнительных загрязнений за счет использования химических реагентов. Имея высокий окислительный потенциал, озон сравнительно легко окисляет растворенные в воде микропримеси, после чего дальнейшая биохимическая очистка становится более эффективной [57, 58]. Озоновые технологии получили распространение в производстве синтетического каучука при очистке воздушных выбросов от стирола, но наиболее эффективно использование комплексной технологии,

заключающейся в озонлизе ненасыщенных эластомеров с одновременным разложением под действием озона остаточных примесей в латексе и воздушной среде, что позволяет организовать экологически выгодный процесс их модификации [59]. Озонирование сточных вод, содержащих ПАВ, перед подачей их на биологическое окисление способствует снижению показателя общей загрязненности — химического потребления кислорода (ХПК) — и одновременно повышению отношения ХПК/БПК (биологическому потреблению кислорода). Перевод трудноокисляемых соединений в биоразлагаемые вещества позволяет обеспечить снижение содержания контролируемых химических веществ в сточных водах до нормативных показателей (ПДК или ПДС — предельно допустимый сброс) [60].

Биохимическое окисление громоздких органических макромолекул, в том числе ПАВ, происходит, как правило, весьма медленно, кроме того, многие из них вообще неокисляемы биологически (разветвленные алкиларилсульфонаты, алкилнафталин-сульфонаты). Один из наиболее эффективных методов деструкции таких веществ — окисление их озоном. Скорость окисления увеличивается при фиксации окисляемого вещества на поверхности, в частности при сорбции на активном угле (АУ). Причем частичная деструкция громоздких органических макромолекул озоном на АУ обычно не приводит к их десорбции, что позволяет произвести полное их окисление озоном [35].

В литературе имеются данные об окислении ПАВ хлором, но практического применения метод не нашел. Показано, что при хлорировании водных растворов, содержащих до 20...30 мг/л алкилсульфатов и алкилбензолсульфонатов, дозами хлора 10...40 мг/л в течение двух часов концентрация ПАВ снижается в среднем на 40 % [23]. Более низкие дозы хлора оказались неэффективными для разрушения анионных и неионных ПАВ [61, 62]. Продукты окисления ПАВ хлором могут проявлять высокую токсичность для теплокровных животных и человека [63, 64].

Электролитическое окисление ПАВ осуществляют в электролизерах различных конструкций с использованием электродов из железа, цинка, алюминия и др. [65]. При этом на электродах происходят процессы окисления и восстановления и одновременно в жидкости наблюдаются электрохимическая коагуляция, электрофлотация и электрофорез. Показано, что эффективность очистки зависит от концентрации ПАВ, pH, времени обработки, материала электродов, плотности тока.

Термическое окисление ПАВ осуществляется кислородом воздуха при температуре до 270 °С и повышенном давлении в жидкости (жидкофазное) или в парогазовой смеси (парофазное). Этот метод рекомендуют для обезвреживания высококонцентрированных стоков, образующихся в небольших объемах, и используется, как правило, только тогда, когда другие методы очистки не применимы, а в наличии имеются дешевые горячие отходы [4]. Метод приводит к вторичному загрязнению воздуха, требует специального оборудования и дополнительных затрат на горючее.

Для окисления ПАВ в сточной воде можно использовать обработку ионизирующим излучением. По этому методу на сточные воды воздействуют γ -излучением радиоактивных изотопов или пучком электронов, генерируемых в ускорителе. ПАВ в очищенной воде окисляются химически активными продуктами радиолиза воды. Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования радиационного способа для предочистки промышленных сточных вод от ПАВ, однако сложность оборудования и высокая стоимость процесса не позволяют применять его на практике.

Довольно широко используют комбинирование физико-химических методов, например последовательное сочетание ионообменного и адсорбционного методов или пенной сепарации с последовательным адсорбционным извлечением ПАВ из флотоконденсата, что позволяет увеличить эффективность очистки [10].

Список литературы

1. Грищенко А.С. Методы очистки сточных вод от ПАВ: Темат. обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 48 с.
2. Клименко Н.А., Тимошенко М.Н. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от синтетических ПАВ // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, №7-8. – С. 534-566.
3. Ибадуллаев Ф.Ю. Пенная сепарация ПАВ из сточных вод // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, №1. – С. 50-59.
4. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
5. Кожанов В.А., Клименко Н.А. Методы определения технологических параметров процесса пенной сепарации ПАВ // Химия и технология воды.–1984. – Т. 6, №2. – С. 177-182.
6. Когановский А.М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – Киев: Наук. думка, 1978. – 175 с.
7. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А, Скрылева Т.Л. Влияние длины цепи и углеводородного радикала ПАВ на эффективность их флотационного выделения из растворов // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, №1. – С. 22-24.
8. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
9. Скрылев Л.Д, Стрельцова Е.А, Скрылева Т.Л. Влияние рН на пенную сепарацию ПАВ // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, №6. – С. 17-18.
10. Ставская С.С., Удод В.М., Таранова Л.А., Кривец И.А. Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ – Киев: Наук. Думка, 1988. – 184 с.
11. Себба Ф. Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
12. Ксенофонтов Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии, 2003. – 160 с.
13. Стрельцова Е.А., Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы очистки сточных вод, загрязненных поверхностно-активными веществами. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – М., 1998. – С.243.
14. Ильин В.И., Колесников В.А., Паршина Ю.И. Электрофлотационная очистка бытовых стоков, содержащих моющие средства // Сантехника. – 2001. - №5. - С. 28-30.
15. Дытнерский Ю.И., Моргунова Е.П. Применение обратного осмоса для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ // Хим. промышленность.–1977, №2.– С. 26.
16. Мигалатий Е.В. Удаление поверхностно-активных веществ из водных растворов методом обратного осмоса // Химия и хим. технология. – 1974. – Т. 17, №8. – С. 1280-1281.
17. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация.–М.:Химия, 1978. – 351 с.
18. Первов А.Г. Юбилей мембранных технологий в ВОДГЕО // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002, №12. – Ч. 2. – С. 6, 32.
19. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод: Учеб. пособие. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2007. – 248 с.
20. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных. – М., 2005. – 576 с.
21. Ефимов А.Я., Таварткиладзе И.М. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – Киев: Техніка, 1985. – 232 с.
22. Бартницкий А.Е., Кожанов В.А., Клименко Н.А. Извлечение ионных ПАВ из водных растворов сульфатом алюминия и метасиликатом натрия // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, №5. – С. 438-440.
23. Шевченко М.А. Применение окислителей и адсорбентов для удаления некоторых СПАВ из питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 1970, №3. – С. 9-11.

24. Когановский А.М., Клименко Н.А. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
25. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. для вузов / Изд. 2-е. - Ч. 1 и 2. - М.: Химия, 1995. – 400 с.
26. Ибадуллаев Ф.Ю. Компрессионная сепарация ПАВ из сточных вод // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, №2. – С. 152-162.
27. Антипова П.С. – В кн.: Охрана труда и техника безопасности. Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности, 4-е изд. НИИТЭХИМ, М., 1967.
28. Когановский А.М. Физико-химические методы очистки промышленных и сточных вод от ПАВ. – Киев: Наук. думка, 1974. – 160 с.
29. Ротмистров М.Н. Микробиология очистки воды. – Киев: Наук.думка, 1978.–268 с.
30. Rismondo R., Lilio-Grandi F. Biodegradabilita di tensioattivi anionici in un modello sperimentale di fossa biologica. – Riv. ital. sostanze grasse, 1968. - 45, №2. - P. 116-121.
31. Treccani V. Ricerche sulla degradazione microbica alchilbenzenesulfonati lineari. – Riv. ital. sostanze grasse - 1971 - 148, №5. - P. 233-235.
32. Павлова М.Р., Барунова С.Г., Игнатова Г.Н., Новаковский Е.М. Биохимическая очистка сточных вод, содержащих ПАВ и нефтепродукты // Микробиологическая очистка воды: Тез. докл. I Всесоюз. конф. – Киев: Наук. думка, 1982. – С. 165-166.
33. Луценко Г.Н., Лукиных Н.А. Сбраживание осадка городских сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества // Водоснабжение и санитарная техника. – 1967, №2. – С. 26-28.
34. Лукиных Н.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. – М.: Стройиздат, 1972. – 96 с.
35. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
36. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. - 592 с.
37. Кинле Х., Бадер Э. Активированные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
38. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод (справочное пособие). – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
39. Tambo N. Basic concepts and innovative turn of coagulation / flocculation // Water Supply, (Jonkoping), 1990. – P. 1-10.
40. Смолин С.К. Равновесная адсорбция ПАВ активными углями различной пористой структуры // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, №10. – С. 883-887.
41. Клячко А.В., Апельцин И.Э. Очистка природных вод.- М.: Стройиздат, 1971.
42. Лавров В.В., Гомолицкий В.Н., Павленко И.В., Рейфман Л.С. Глубокая адсорбционная очистка воды от растворенных органических веществ. Сорбенты и сорбционные процессы: Межвуз. сб. науч. тр. - ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1989. – 180 с.
43. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
44. Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И. Исследование закономерностей сорбции неионогенных поверхностно-активных веществ на слоистых силикатах // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, №5. – С. 420-424.
45. Панасевич А.А., Климова Г.М., Тарасевич Ю.И. Адсорбция неионогенных ПАВ на глинистых минералах, модифицированных солями железа // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10, №5. – С. 464-465.
46. Садомцева О.С. Сорбент СВ-10 для очистки воды от нейтральных поверхностно-активных веществ // Экологические системы и приборы. – 2005, №9. – С. 35-36.
47. Панасевич А.А., Климова Г.М., Максимова В.П., Тарасевич Ю.И. Использование глинистых минералов для адсорбционной очистки пластовых вод от НПАВ// Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, №12. – С. 1097-1100.
48. Воловник Г.И., Терехов Л.Д. Теоретические основы очистки воды. – Хабаровск:

Изд-во ДВГУПС, 2000. – 168 с.

49. Шакирова В.В. Очистка сточных вод от ингибиторов кислотной коррозии и катионных поверхностно-активных веществ // Экологические системы и приборы. – 2005, №9. – С. 44-46.

50. Лыч А.М., Липская Т.И. Физико-химические основы регулирования процессов сорбции ПАВ торфом // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по коллоидно-химическим проблемам экологии (Ашхабад, 20-23 октября, 1991). – Ашхабад, 1991. – С. 100-102.

51. Левченко Т.М., Савчина Л.А. Поглощение ионами растворенных в воде органических веществ // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, №6. – С. 494-507.

52. Браниловский Б.С., Шаманев Ш.Ш., Извлечение алкилсульфатов натрия анионитом из водных растворов // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, №7. – С. 1644-1646.

53. Валашек Ю. Очистка сточных вод от производства дивинилстирольного каучука / Очистка промышленных сточных вод. Труды ВОДГЕО.: – М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. – С. 72-82.

54. Смотракова М.Д. Использование перекиси водорода для обезвреживания концентрированных растворов пенообразователей // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985, №5. – С. 31-32.

55. Файнгольд З.Л., Карпухин В.Ф. Эффективность применения перекиси водорода в процессе очистки сточных вод // Химико-фармацевт. журн. – 1982, №8. – С. 90-92.

56. Грачок М.А. Взаимодействие озона с поверхностно-активными веществами сточных вод спецпрачечных АЭС // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, №2. – С. 128.

57. Кузнецова Т.В., Пальгунов Н.Н. Озонирование сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997, №2.

58. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., В.П. Самойлович. Озонирование в процессах очистки воды – М.: ДеЛипринт, 2007. – 400 с.

59. Полуэктов П.Т., Власова Л.А., Шутилин Ю.Ф. Озонные технологии при обеспечении экологической безопасности в производстве синтетического каучука // Экология и промышленность России. – 2006, №12. – С. 19-21.

60. Полуэктов П.Т., Юркина Л.Л., Корчагин В.И., Власова Л.А. Интенсификация процесса озонирования сточных вод, содержащих алкилсульфонат натрия // Экология и промышленность России. – 2008, №1. – С. 24-25.

61. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М.: Химия, 1982. – 749 с.

62. Штанников Е.В., Ильин И.Е. Гигиеническая оценка барьерной роли водопроводных очистных сооружений в отношении поверхностно-активных веществ и продуктов их трансформации // Гигиена и санитария. – 1979, №1. – С. 15-20.

63. Ильин Е.И. Изучение токсичности продуктов трансформации поверхностно-активных веществ, образующихся в процессе хлорирования воды // Гигиена и санитария. – 1980, №2. – С. 11-14.

64. Шевченко М.А., Таран П.Н. Возможности использования хлора для очистки природных и сточных вод // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, №6. – С. 537-546.

65. Новикова С.П. Очистка сточных вод производства синтетических моющих средств методом электрокоагуляции / Шкарбатова Т.Л., Сокол Е.Л. // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, №4. – С. 352-357.

Г.В. Славинская, А.О. Лекарев

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ

На основании проведенных расчетов сделан вывод о возможности установления способа размещения электролита с анионами тетраэдрической структуры в сетке водородных связей воды сопоставлением количества воды в растворе и таком же объеме чистой воды при той же температуре.

Ключевые слова: *растворы, структура, щелочные металлы, тетраэдрические ионы*

Объект исследования – растворы электролитов с анионами SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^- тетраэдрической структуры. Цель – определение способа размещения анионов такой конфигурации в структуру воды. Расчеты проведены по концентрационным зависимостям плотности растворов электролитов, почерпнутым из справочной литературы.

В современном понимании вода представляет собой единую трижды координированную сетку водородных связей, которая образует каркас, в узлах которого располагаются молекулы воды.

Воду считали простым веществом до тех пор, пока немногим более 200 лет назад Генри Кавендиш и Антуан Лавуазье впервые не установили, что она состоит из атома кислорода и двух атомов водорода [1].

Если бы они располагались на одной линии, то молекула должна быть электрически нейтральной. Но молекула воды представляет собой диполь, то есть один ее полюс заряжен отрицательно, второй - положительно. Это может быть только в том случае, если атомы кислорода и водорода не расположены на одной линии. Действительно, связи между ними образуют угол 104,5 градуса, то есть атомы водорода находятся по одну сторону от атома кислорода. Электронное облако молекулы воды имеет вид четырех лепестков, направленных к вершинам неправильного тетраэдра. В двух вершинах одной грани находятся электронные пары, которые осуществляют связь О-Н, а в двух вершинах противоположной грани - неподеленные пары электронов атомов кислорода. Электронное облако в молекуле воды смещается в сторону атома кислорода, так как он имеет большую электроотрицательность.

Поэтому вблизи атомов водорода возникает избыток положительного заряда и атомы водорода приобретают положительные заряды, а атом кислорода - отрицательный. В воде между ее молекулами происходит сильное взаимодействие: между атомом кислорода одной молекулы и атомом водорода другой образуются водородные связи. Каждая молекула может образовать четыре водородные связи.

В итоге такого взаимодействия большинство молекул связано друг с другом водородными связями. Они образуют кластеры. Имеются молекулы H_2O и вне кластеров, то есть мономерные молекулы: молекулы - одиночки. Оказалось, что они могут находиться между кластерами, а также встраиваться в пустоты между другими молекулами воды в самом кластере [1-2]. Исследователи пришли к выводу, что в пустоты структуры (радиус 0,156 нм) могут входить не только молекулы воды, но и другие частицы - ионы и маленькие молекулы, которые имеют размер менее 0,156 нм [3].

Экспериментальная часть

Тетраэдрические ионы гораздо большего размера, чем радиус полости. Так, радиусы анионов равны: SO_4^{2-} - 0,230; SeO_4^{2-} - 0,234; MoO_4^{2-} - 0,254; WO_4^{2-} , MnO_4^- и CrO_4^{2-} - 0,240; ClO_4^- - 0,236 нм. [4-7]. Каким образом они размещаются в структуре воды?

В работах А.К. Лященко [3] для определения способов образования раствора оценивалась возможность размещения ионов в структуре воды с позиций геометрической целесообразности. При этом однозначный вывод оказывался не всегда возможным. Нами использовался с этой целью неизменный компонент раствора – растворитель, то есть вода. Наши расчеты показали, что количество воды в растворах сильно отличаются для разных веществ. Это объясняется размерами частиц и способом размещения их в воде.

Нами в данной работе рассмотрены растворы солей щелочных металлов с анионами тетраэдрической конфигурации.

Предположим два варианта модели:

1. Анионы раздвигают молекулы воды, тем самым увеличивают имеющиеся полости и полностью или частично внедряются в них.

При этом:

а) количество воды не должно сильно изменяться;
б) суммарная концентрация вещества в растворе должна превышать концентрацию воды в воде, то есть превышать 55,55 моль/л при 298 К.

2. Если входящие анионы замещают молекулы воды в каркасе и (или) полостях, то:

а) количество H_2O в 1 л раствора должно стать меньшим, чем было в 1 л чистой воды;

б) суммарная концентрация частиц в 1 л раствора должна уменьшиться, так как произойдет замещение молекул воды меньшим количеством более крупных ионов.

Для проверки этих версий рассчитали количество воды, которое содержится в растворах солей щелочных металлов лития, натрия, а также растворах кислот по концентрационным зависимостям плотности растворов и воды [9].

На рис. 1 показано количество воды в растворах серной кислоты и сульфатов металлов, радиус которых меньше радиуса молекулы воды: иона натрия - 0,098 нм, лития - 0,068 нм [4].

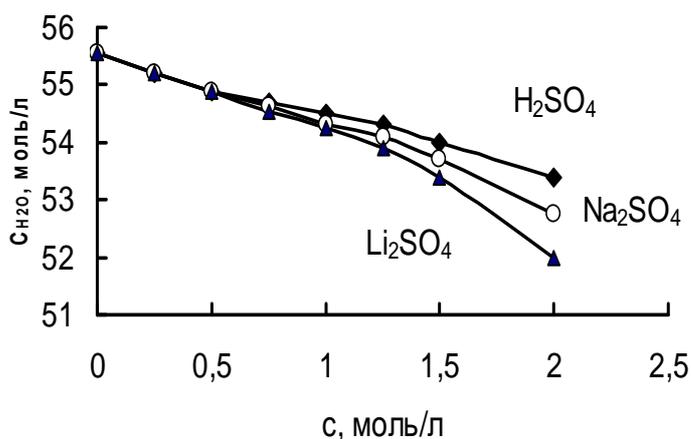


Рис. 1. Количество воды в растворах серной кислоты и сульфатов щелочных металлов

Очевидно уменьшение количества воды, которое тем значительнее, чем больше концентрация электролита. Ионы лития и натрия занимают вакантные полости в структуре воды, как показано в работе [9]. Следовательно, на содержание растворителя повлияли анионы серной кислоты, которые распределились в структуре жидкости путем замещения молекул H_2O . Интересно, что до концентрации 0,5 моль/л вытесняется одинаковое количество воды как самой кислотой, так и солями натрия и лития. Затем оно возрастает. То есть для размещения большего количества в растворе вещества нужно вытеснить несколько большее количество молекул воды, так как, очевидно, накапливаются структурные несоответствия образовавшихся гидратированных комплексов имеющимся пространственным возможностям в структуре воды.

Особо примечателен тот факт, что в разбавленных растворах сульфата лития вытесняется воды больше, чем в растворах сульфата натрия. То есть ион лития меньшего размера менее рационально вписывается с геометрических позиций в структуру воды, чем ион натрия.

Причина может быть в том, что образовавшийся гидратированный ион лития более громоздкий, чем ион натрия с его гидратной оболочкой. Это предположение небеспопечно. Известно, что ион лития образует двойную гидратную оболочку [10]. В ряде работ [9, 11] установлено, что эти гидратные слои отталкиваются. Поэтому гидратный комплекс лития больше гидратного комплекса натрия, менее удобно вписывается в структуру воды, для чего вытесняет несколько большее количество молекул воды. Однако это явление не реализуется в растворах более концентрированных.

Количество вытесняемых молекул воды (n) можно рассчитать [7-8]:

$$n = \frac{C_{\omega}^0 - C_p}{C_{\epsilon}}$$

где C_{ω}^0 - количество воды в 1 л чистой воды, моль/л;

C_p - количество воды в 1 л раствора, моль/л;

C_{ϵ} - концентрация электролита, моль/л.

Результаты расчета по этому уравнению представлены на рис. 2.

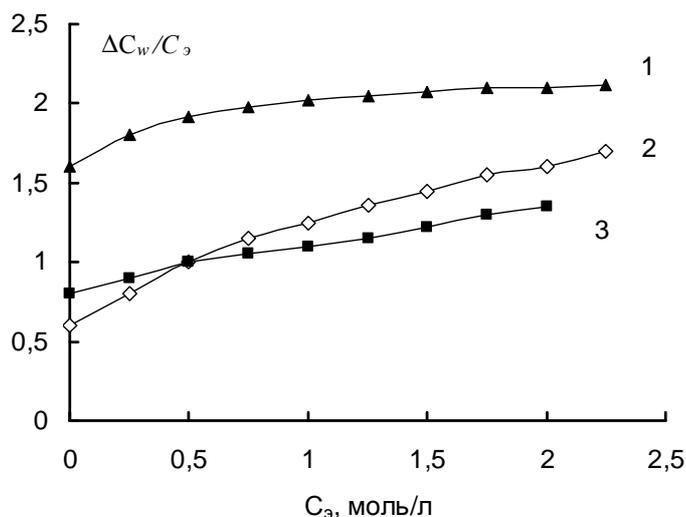


Рис. 2. Количество моль воды, вытесненных одним моль электролита при растворении в воде: 1 – H_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – Li_2SO_4

Из положения кривых на рис. 2 следует, что в растворах с концентрацией меньше 1,0 моль/л при растворении серной кислоты вытесняется менее двух моль воды одним моль соли. Затем это количество становится равным 2 моль H_2O /моль H_2SO_4 и имеет тенденцию к незначительному увеличению с ростом концентрации. То есть, для того, чтобы один сульфат-ион разместился в растворе, нужно вытеснить примерно две молекулы воды. Из чего можно заключить, способ образования раствора серной кислоты в данном интервале концентраций примерно одинаков – это (по терминологии [1]) растворы замещения.

В растворах солей наблюдается монотонное нарастание количества вытесняемых молекул воды, причем их количество значительно меньше, чем в растворе кислоты. Это можно объяснить тем, что вытеснение молекул воды гидратными комплексами металлов компенсируется сильной электрострикцией молекул H_2O в гидратных оболочках: происходит их электрострикция в электрическом поле ионов Li^+ и Na^+ , поэтому уменьшение количества воды не столь велико как в растворе кислоты. Причем из этих данных (рис. 2) следует, что ионы водорода серной кислоты менее сильно «сжимают» воду. Поэтому нужно компенсировать меньшее количество вытесненных кислотой молекул воды. Причина, очевидно, в том, что H_3O^+ - ион оксония с радиусом 0,135 нм [4], имеет меньшую плотность заряда, чем катионы Li^+ и Na^+ меньшего размера, поэтому молекулы воды в гидратной оболочке H_3O^+ - ионов менее плотно расположены. В связи с этим компенсация вытесненного количества молекул воды за счет электрострикции не столь велика, как маленькими ионами щелочных металлов.

Результаты расчета количества воды в растворах сульфатов солей щелочных металлов с катионами, радиус которых равен или больше радиуса молекулы воды: калия - 0,133 нм, рубидия - 0,147 нм и цезия - 0,167 нм - представлен в виде кривых зависимости $C_{H_2O} = f(C_3)$ на рис. 3.

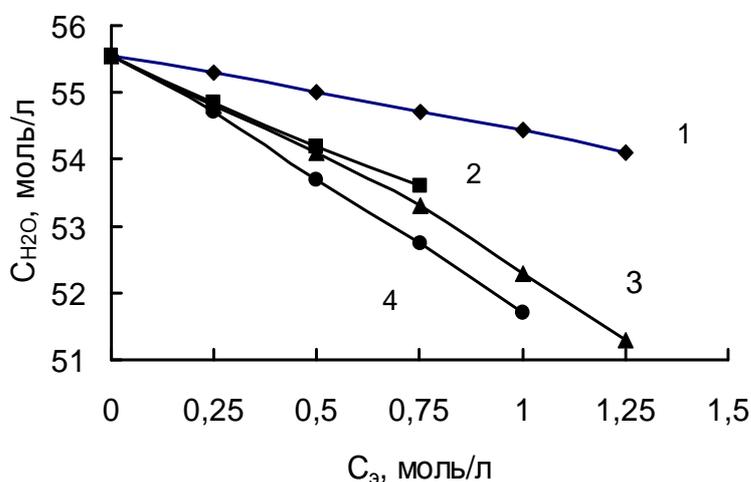


Рис. 3. Зависимость количества воды в растворах серной кислоты и сульфатов солей щелочных металлов от концентрации: 1 – H_2SO_4 ; 2 – K_2SO_4 ; 3 – Rb_2SO_4 ; 4 – Cs_2SO_4

Видно, что в растворах солей с данными катионами воды меньше, чем в растворах кислоты во всех интервалах концентраций, в том числе и разбавленных. Это значит, что путем замещения молекул воды в раствор входят не только сульфат-ионы, но частично и катионы металлов калия и рубидия, хотя геометрически они могут внедряться и в полости структуры. Экспериментальное подтверждение этого имеется в работах [2, 10].

Ионы цезия должны замещать молекулы воды каркаса, так они имеют больший радиус, чем полость. На рис. 4 показано количество молекул воды, которое вытесняет одна молекула при растворении солей в воде.

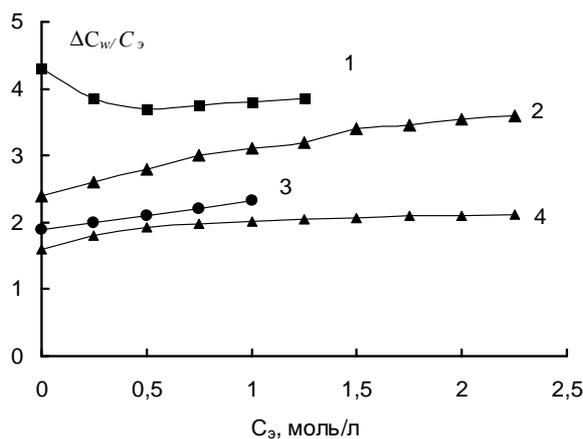


Рис. 4. Количество моль воды, вытесненных одним моль электролита при растворении в воде: 1 – Cs₂SO₄; 2 – Rb₂SO₄; 3 – K₂SO₄; 4 – H₂SO₄

Кроме того, в растворах солей калия, рубидия и цезия воды меньше, чем в растворах лития и натрия (рис. 1, 3). Следовательно, вытесняется большее количество воды. Если считать, что сульфат-ион занимает место двух молекул воды, то ион цезия вытесняет тоже две молекулы воды. Этот вывод можно считать однозначным, так как ион цезия априори не может занять вакантную полость радиусом 0,156 нм. Таким образом, ионы сульфата цезия - и катион, и анион - замещают молекулы воды каркаса при растворении, поэтому 1 моль этой соли вытесняется самое большое количество воды - 4 моль, или, что тоже, 1 молекула Cs₂SO₄ занимает место четырех молекул H₂O. Такие растворы называются растворами замещения. Растворы замещения образуют также хроматы аммония, лития, натрия и калия (рис. 5).

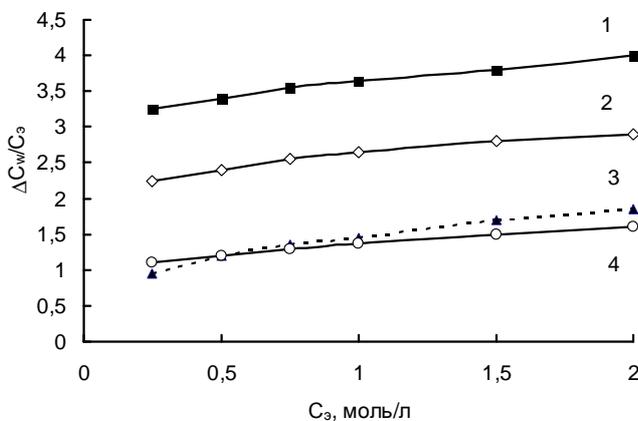


Рис. 4. Количество моль воды, вытесненных одним моль электролита При растворении в воде: 1 – (NH₄)₂CrO₄; 2 – K₂CrO₄; 3 – Na₂CrO₄; 4 – Li₂SO₄

Очевидно, что эти соли так же, как и сульфаты, образуют растворы замещения при растворении в воде. Объем замещения сильно зависит от природы катиона. Он составляет примерно 1,5 моль воды на один моль соли в растворах солей лития и натрия при концентрациях более 1,5 моль/л.

По этим данным сложно назвать количество моль воды, замещаемых в растворе хромат-ионами, так как электрострикция компенсирует эту «убыль». Калий чаще всего располагается и в полостях и замещает молекулы воды в каркасе. Причем с ростом концентрации доля ионов калия в каркасе увеличивается. Поэтому количество вытесненных молекул воды возрастает, что и отражает кривая 3 рис. 4.

В растворах 1-2 моль/л соли калия, согласно расчетам [3, 11], 50 % ионов располагаются в каркасе, то есть они вытесняют молекулы воды. Так как в соли K_2CrO_4 два иона калия, то вытесняется примерно 1 моль воды при растворении 1 моль данного электролита. Тогда можно предположить, что один моль хромат-ионов для размещения в структуре воды должен вытеснить примерно 1,5 моль воды, так как суммарно замещаются 2,5 моль воды.

В растворе хромата аммония по 1 моль воды замещают ионы аммония, а тогда хромат-ионы – от 1,5 до 2-х моль.

На рис. 5 представлена зависимость количества замещенных моль воды от концентрации минеральных кислот с тетраэдрическими анионами. Кислоты отличаются основностью.

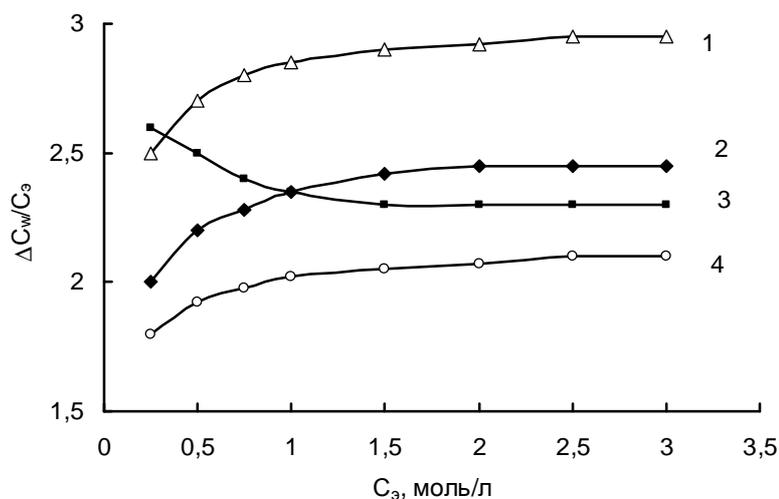


Рис. 5. Зависимость количества моль воды, вытесненных одним моль кислоты при их растворении в воде:
1 – H_3AsO_4 ; 2 – $HClO_4$; 3 – H_2SeO_4 ; 4 – H_2SO_4

Полученные данные говорят о том, что анионы тетраэдрической формы замещают от двух до трех моль воды. То есть они образуют растворы замещения. Оказалось, что компактнее всего упаковывается серная кислота, затем селенистая. Наибольшее пространство для размещения требуют анионы мышьяковистой кислоты.

Аналогичные расчеты проведены для солей щелочных металлов хлорной, молибденовой и вольфрамовой кислот, а также перманганатов калия и натрия. Все эти растворы также являются растворами замещения.

Выводы

1. Показано, что тип раствора электролита по его структурной организации можно определить, не проводя геометрически построений, сопоставляя количество воды в воде и растворе. Верной оказалась первая модель структуры: анионы тетраэдрической формы вытесняют молекулы воды из каркасного положения или полостей.

2. Количество воды в растворе в значительной степени определяется природой катиона растворенного металла. Определенную роль играют процессы электрострикции молекул воды в электрическом поле катионов.

Список литературы

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / М: Изд-во АН СССР, 1957. - 182 с.
3. Лященко А.К. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора // Журн. структур. химии. - 1968. - Т. 9, № 3. - С. 760-768.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под. Ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с. (с. 201).
5. Турова Н.Я. Таблицы по курсу неорганич. химии. - М.: Изд-во МГУ, 1971. - 43 с.
6. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. - Л.: Химия, 1977. - 116 с.
7. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. - 251 с. (с. 23).
8. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Т. 5. - М.: АО «Советская энциклопедия», 1930. - С. 157, 194-244.
9. Славинская Г.В. Плотность и относительное сжатие воды в растворах хлоридов щелочных металлов // Журн. физ. химии. - 2001. - Т. 75, № 4. - С. 652-655.
10. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. - Л.: Химия, 1976. - 667 с.
11. Славинская Г.В. Моделирование структуры водных растворов фтористых соединений // Журн. физ. химии. - 2001. - Т. 75, № 9. - С. 1600-1605.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: slavgv@rambler.ru; тел.: (473) 2-36-93-50.

Лекарев Алексей Олегович - студент 4-го курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, факультет инженерных сетей и сооружений.

УДК 543.183

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

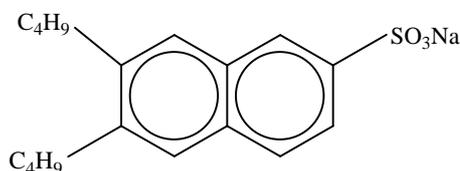
МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ АНИОННЫХ ПАВ АНИОНИТАМИ НА СТИРОЛЬНОЙ ОСНОВЕ

Некаль сорбируется анионитами за счет ионного обмена и физической адсорбции. Ионообменная составляющая возрастает при переводе анионита в солевую форму. Необменное поглощение начинается после исчерпания его полной обменной емкости.

Ключевые слова: аниониты, сорбция, анионное ПАВ, сорбция, механизм.

Проблема поиска эффективных методов удаления поверхностно-активных веществ твердыми фазами возникла в связи с обнаружением соединений этого класса в природных источниках, вода которых используется для нужд населения и промышленности. Наиболее распространено мнение, что ПАВ можно извлекать из водных систем активными углями. Однако, как показали исследования [1], сорбционная способность последних невелика, особенно в отношении анионоактивных ПАВ. Кроме того, проблематичность применения активных углей обусловлена еще и трудностью десорбции поглощенных ПАВ. Для восстановления сорбционной способности уголь прогревают при температуре 300÷ 800 °С без доступа воздуха или обрабатывают водно-органическими растворами в присутствии какого-нибудь минерального вещества, например, серной кислоты или хлорида натрия [2]. В качестве растворителя чаще всего используется высокотоксичный метиловый спирт, который подлежит отгонке после десорбции. Альтернативой активным углям могут быть синтетические аниониты, которые обладают более высокой сорбционной емкостью [3].

Поглощение органических веществ ионитами может протекать по разным механизмам: путем ионного обмена, за счет хемосорбции (химической реакции), а также физической адсорбции вследствие возникновения дисперсионных взаимодействий между инертной матрицей и сорбтивом и др. [4]. В зависимости от того, какой механизм сорбции преобладает, выбирают способ регенерации - восстановления сорбционной емкости анионита. Обычно легче протекает десорбция той части вещества, которая сорбирована по ионообменному механизму. Объект исследования - анионное ПАВ дибутилнафталинсульфонат натрия (некаль): смесь анионных ПАВ - изомерных моно-, ди- и трибутилнафталинсульфонатов натрия, содержащая Na_2SO_4 и другие примеси [5]. В работе использован препарат с молярной массой 342 г·моль⁻¹, формула которого имеет вид:



Активными углями, испытанными нами, некаль сорбируется в незначительном количестве (не более 70 мг/г) [3]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать сорбционную активность ряда органических анионитов в отношении этого вещества, которое обнаружено в природных водах тех районов, где работают (или работали) предприятия по производству синтетического каучука. Серия опытов проведена на анионитах, полученных на стирольной матрице. Основные физико-химические свойства образцов, определенные нами по методикам [6], представлены в табл. 1.

Физико-химические свойства анионитов

Марка анионита	Тип функциональных групп в анионитах на стирольной матрице	Обменная емкость, ($\pm 0,02$) ммоль-экв/г ионита		Доля низкоосновных групп, %	Влагоемкость (В), г H ₂ O/г ионита	
		по NaCl	по HCl		ОН форма	Cl форма
AB-17-2П	R-N ⁺ (CH ₃) ₃ OH ⁻	0,54	3,16	17,0	3,16	2,93
APA-2пГ	R-N ⁺ (CH ₃) ₃ OH ⁻	2,20	2,72	19,0	1,93	1,15
Wofatit AD-41	R≡N ⁺ OH ⁻	0,58	8,14	93,0	1,47	1,68
Purolite A100	R=NH ₂ ⁺ OH ⁻ , R-NH ₃ ⁺ OH ⁻	0,34	4,83	93,0	1,58	1,73

Из данных табл. 1 следует, что испытанные аниониты не являются монофункциональными, так как в них присутствуют ионогенные группы разной степени ионизации. Так, в высокоосновных анионитах AB-17-2П и APA-2пГ функциональные группы представлены в основном четвертичными аммониевыми основаниями с константой диссоциации $K_b=10^{-1} \div 10^{-2}$ моль/л ($K_b=1 \div 2$) [7], но имеются и низкоосновные группы в заметных количествах. Анионит средней основности Wofatit AD-41 содержит третичные диметиламиногруппы, а низкоосновный анионит Purolite A-100 - первичные и вторичные аминогруппы, и оба - небольшое количество высокоосновных групп.

Константы диссоциации функциональных групп анионитов, подобных Wofatit AD-41 и Purolite A-100, зависят от того, каким образом они расположены относительно бензольного кольца. Если аминогруппы присоединены к алифатической цепи матрицы, то $K_b=10^{-3} \div 10^{-5}$ ($K_b=3 \div 5$). Если в анионите третичные или вторичные аминогруппы присоединены к ароматическому радикалу непосредственно или через метильную группу, то $K_b=10^{-6} \div 10^{-9}$ ($K_b=6 \div 9$). Наиболее слабыми являются аниониты, в структуре которых функциональные аминогруппы находятся непосредственно у бензольного кольца: $K_b=10^{-10}$ ($K_b=10$). То есть в отношении анионитов прослеживается определенная закономерность: чем дальше аминогруппа от ароматических или гетероциклических ядер, тем выше их основность, тем сильнее они ионизированы в нейтральной среде [7]. В каталогах фирм-производителей структура функциональных групп данных анионитов не указана, однако на основании проведенных нами экспериментов можно сказать, что при pH~7 низкоосновные группы не ионизируются, поэтому они в растворах NaCl не обменивают свои OH⁻-ионы на анионы других кислот в растворах их солей (табл. 1).

Оказалось, что указанные сорбенты, как и некоторые другие, синтезированные на иных полимерных матрицах, могут быть альтернативой активным углям для сорбции некаля, так как обладают вполне технологически значимыми величинами сорбционной емкости (до 400 мг/г) в условиях, которые найдены экспериментальным путем при изучении нами закономерностей кинетики сорбции данного ПАВ [3]. Установлено, что наибольшие величины поглощения некаля и высокие значения константы скорости сорбционного процесса достигаются при повышении температуры, уменьшении размера частиц анионита, при переводе низкоосновных анионитов в солевую форму и в интервале значений pH 5÷8. С целью выяснения механизма поглощения некаля изучали его сорбцию на анионитах в разных ионных формах. Известно, что иониты низкоосновные в форме свободного основания R-OH способны к диссоциации только в кислой среде, а в нейтральной, и тем более в щелочной среде не могут поглощать вещества за счет ионного обмена, так как их функциональные группы находятся в неионизированном состоянии (слабое основание) [7].

Поэтому сорбция органических веществ на таких матрицах осуществляется, как правило, за счет сил физической адсорбции. В солевой форме низкоосновные аниониты диссоциируют как обыкновенные средние соли, что делает ионообменным механизм сорбции органических анионов принципиально возможным.

В процессе исследований кинетических закономерностей сорбции некаля анионитами установлено, что они способны поглощать это вещество, будучи в гидроксидной форме, в том числе и низкоосновные Wofatit AD-41 и Purolite A-100. Если бы последние содержали только слабодиссоциирующие аминогруппы, то можно было бы априори считать, что протекает физическая адсорбция некаля, так как в данных условиях ионообменный механизм процесса по причинам, указанным выше, невозможен.

Однако среди испытанных нами образцов монофункциональных не оказалось, следовательно, поглощение может происходить за счет физической адсорбции на инертной матрице и по ионообменному механизму на ионогенных группах. На низкоосновных анионитах - в небольших количествах, так как в них доля групп, ионизированных в нейтральной среде, невелика.

О протекании ионообменной реакции на анионитах в OH-форме можно судить по возрастанию pH в результате обогащения системы OH-ионами, вытесненными из твердой фазы (R - матрица анионита), например, по реакции:



а также по количеству ионов натрия. Если ионный обмен имел место, то концентрация ионов Na^+ в исходном растворе и фильтрате должна быть одинаковой. Если некаль поглощается за счет сил физической адсорбции, то на углеродной инертной матрице анионита будет закрепляться вся молекула вместе с ионом натрия. В этом случае в равновесном растворе количество последних должно уменьшиться. Поэтому определять механизм процесса сорбции некаля анионитом в OH-форме можно по концентрациям OH^- и Na^+ - ионов в фильтрате.

Экспериментальная часть

Для выяснения возможности ионообменной сорбции некаля OH-анионитами проведена серия экспериментов на низкоосновном сорбенте Wofatit AD-41 и высокоосновном АРА2пТ.

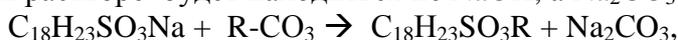
Аниониты Wofatit AD-41 и АРА-2пТ, ранее переведенные в OH-форму и высушенные на воздухе, содержат высокоосновные группы уже не в OH^- , а в CO_3^{2-} - форме. Поэтому перед проведением эксперимента образцы анионитов обрабатывали $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствором NaOH, отмывали до отсутствия OH-ионов в фильтрате (контроль по фенолфталеину).

Для работы использовали влажные аликвоты анионитов сразу же после их регенерации раствором $0,5 \text{ моль} / \text{л}$ NaOH. Для того, чтобы растворенная в воде углекислота не поглощалась анионитами при их отмывке от избытка щелочи, использовалась обессоленная вода, не содержащая H_2CO_3 . Свежеперегнанную дистиллированную воду пропускали через лабораторный ионообменный фильтр смешанного действия, представляющий собой хроматографическую стеклянную колонку диаметром 30 мм и высотой 400 мм, заполненную смесью сильнокислотного катионита КУ-2-8 и сильноосновного анионита АВ-17-8 в соотношении по объему 1:1,5, чтобы обменная емкость загрузки по катионам и анионам была одинаковой. При фильтровании из воды удалялись не только анионы угольной кислоты и других кислот, но и катионы металлов.

Полученную обессоленную воду, свободную от CO_2 , хранили в закрытой склянке с пробкой, в которую вставлена заполненная натронной известью трубка (для изоляции воды от CO_2 воздуха). pH такой воды близок к 6,5 (обычно pH дистиллята обычно $\sim 5,5$ за счет диссоциации растворенной H_2CO_3).

Подготовленные аниониты быстро помещали в стаканчики с пористым дном и центрифугировали 6 мин для удаления адгезионной воды. Затем брали навески с точностью $\pm 0,0002$ г в колбы объемом 100 мл, заливали 50 мл раствора некаля с концентрацией $400 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ($1,17 \text{ ммоль/л}$). Перемешивали суспензию в течение 4 ч на орбитальном встряхивающем аппарате с интенсивностью 190 колебаний в минуту при температуре $293 \pm 2 \text{ К}$ и оставляли еще на сутки. Параллельно навески анионитов такой же массы приводили в контакт с дистиллированной водой, чтобы убедиться в полноте отмывки анионита от регенерационного раствора щелочи. Все колбы плотно закрывали пробками для изоляции растворов от углекислоты воздуха. Кроме того, для определения влагосодержания навески ионитов в бюксах высушивали при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Такая тщательная подготовка воды и анионитов была предпринята для того, чтобы обеспечить достоверность данных об изменении pH раствора некаля и обессоленной воды в результате контакта с навесками анионитов. Если анионит даже частично окажется в форме карбонат-иона, в равновесном растворе будет находиться не NaOH, а Na_2CO_3 :



поэтому pH изменится в меньшей мере.

Проверка чистоты препарата некаля. Однако увеличение pH раствора некаля в результате контакта с ионитом в OH-форме может иметь место и в том случае, если препарат не свободен от минеральных солей. Тогда возможно протекание реакций:



Поэтому, чтобы исключить защелачивание раствора за счет присутствия в некале примесей в виде минеральных веществ по реакциям (2, 3) определяли наличие анионов сильных кислот (серной и соляной) методом кондуктометрического титрования растворов некаля раствором $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$. В присутствии сульфат- и хлорид-ионов должны образоваться малорастворимый сульфат серебра: $2\text{AgNO}_3 + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{NO}_3^-$ и нерастворимый его хлорид: $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow + \text{NO}_3^-$.

Электропроводность раствора некаля обусловлена его диссоциацией на анионы дибутилнафталинсульфоновой кислоты и катионы натрия, а также присутствием солей, если таковые присутствуют в растворе. При наличии сульфат- и хлорид-ионов прибавление к анализируемой пробе раствора AgNO_3 должно уменьшить электропроводность системы. Это следует из сопоставления величин предельной ионной электропроводности сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов при бесконечном разбавлении (λ_0).

Величина λ_0 для сульфат-ионов равна $80,02$; для хлорид-ионов $-76,3$; а для нитрат-ионов $-71,46 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [8]. То есть при образовании осадков Ag_2SO_4 и AgCl из раствора выводятся более подвижные Cl^- и SO_4^{2-} - ионы и заменяются менее подвижными NO_3^- - ионами, что и должно обусловить уменьшение электропроводности раствора.

Концентрацию раствора нитрата серебра устанавливали по фиксальному раствору хлорида натрия. Вид кривой титрования и способ определения точки эквивалентности показан на рис. 1.

Видно, что осаждение хлорид-ионов из раствора NaCl сопровождается уменьшением электропроводности раствора NaCl и резким увеличением электропроводности в точке эквивалентности в полном соответствии с величинами предельной ионной электропроводности хлорид- и нитрат-ионов. Однако электропроводность исходных растворов некаля при добавлении титранта (AgNO_3) не уменьшилась, а возросла (рис. 2), то есть прибавляемые ионы серебра не образовали осадков, а вместе с нитрат - ионами способствовали увеличению электропроводности системы.

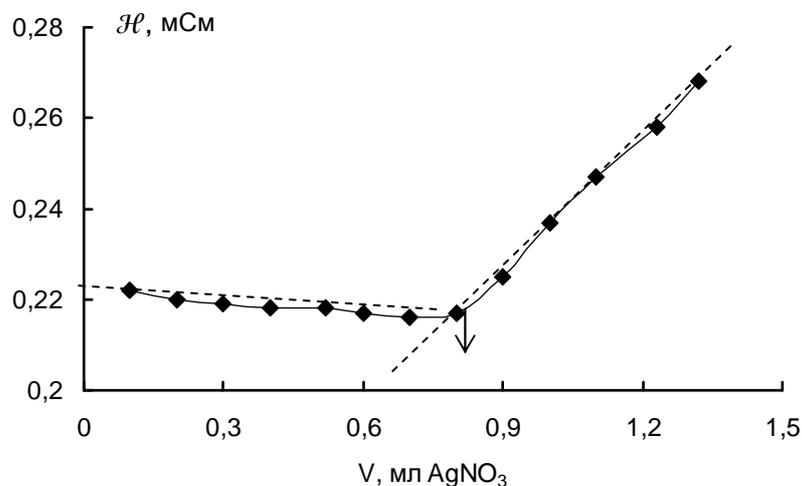


Рис. 1. Изменение электропроводности раствора хлорида натрия в процессе титрования хлорид-ионов раствором 0,01 ммоль/л AgNO₃

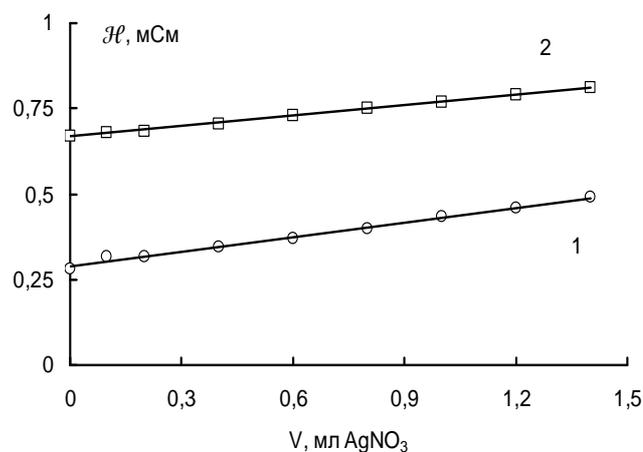


Рис. 2. Кривые кондуктометрического титрования исходных растворов некаля с концентрацией 1,17 (1) и 2,92 (2) моль/л

Это является свидетельством отсутствия солей серной и соляной кислот в испытуемом растворе, а значит и в препарате некаля.

Таким образом, перед началом эксперимента по определению механизма сорбции некаля анионитами в OH - форме исключили возможность изменения pH раствора за счет ионообмена по реакциям (2, 3) с минеральными примесями в растворе. Поэтому мы имеем все основания для интерпретации полученных данных по изменению реакции среды в равновесном растворе в сравнении с исходным как доказательство ионообменного процесса на высокоосновных функциональных группах по реакции (1).

Исследование сорбции некаля анионитами разной основности в OH-форме.

После разделения фаз в равновесных растворах некаля и обессоленной воде

определяли реакцию среды. Оказалось, что рН дистиллированной воды изменился в меньшей степени, чем рН растворов некаля после контакта с анионитами АРА-2пТ и Wofatit AD-41, что следует из положения кривых потенциометрического титрования воды и равновесных растворов некаля, как показано на рис. 3. Концентрацию выделившихся ОН-ионов определяли с использованием иономера марки «Эксперт-001». Титрант - раствор 0,01 моль·л⁻¹ НСl. Электрод измерительный – стеклянный (марка ЭСЛ-43-07СР).

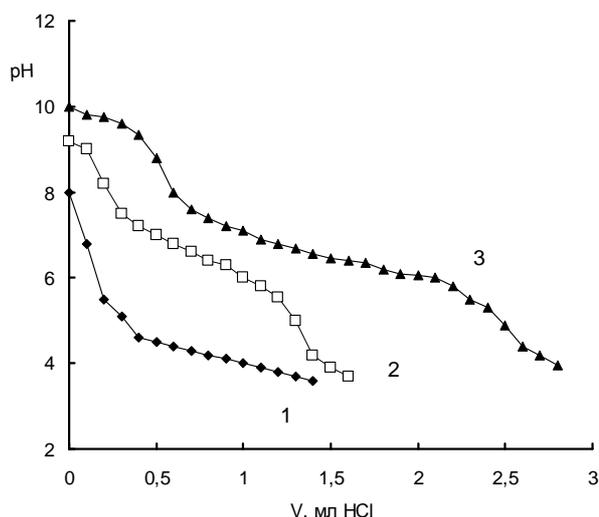


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования обессоленной воды (1) и равновесных растворов некаля после контакта с анионитами в ОН-форме: Wofatit AD-41 (2) и АРА -2пТ (3)

Увеличение значения рН исходных растворов некаля после контакта с ионитами свидетельствует о появлении в равновесных растворах свободных ОН- ионов. Они - продукт ионообменной сорбции некаля по реакции (1):



Анионит АРА-2пТ относится к сильно набухающим: его влагоемкость 13,66±0,003 г H₂O/г абсолютно сухой фазы. Масса навесок влажного образца была равной 1±0,0002 г. Влагоемкость анионита AD-41 - 1,49±0,003 г H₂O/г. Навески - по 0,2 г. Результаты потенциометрического определения ОН- ионов равновесных растворов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные, подтверждающие возможность ионного обмена при взаимодействии некаля с анионитами разной основности в ОН-форме

Анионит в ОН-форме	Навеска сухого анионита, г	Количество высокооснов. групп в навеске, ммоль	С _{ОН⁻} в равновесном растворе некаля, ммоль/л	Количество вытесненных ОН-ионов из навески, ммоль	Доля групп, участвовавших в ионообмене, %	
					От числа высокоосновных	От ПОЕ
Wofatit AD-41	0,080	0,045	0,35	0,018	39	4
АРА 2пТ	0,068	0,149	0,48	0,024	16	13

Из данных табл. 2 следует, что некаль может поглощаться по ионообменному механизму как высокоосновными, так и низкоосновными анионитами, но только на сильно ионизированных функциональными группами.

Исследование сорбции некаля анионитами разной основности в Cl-форме.

Если факт ионообменного поглощения некаля OH-формой анионитов можно устанавливать по изменению реакции среды, то при сорбции на Cl-форме этого сделать нельзя, так как pH раствора не изменится в связи с образованием соли NaCl по реакции:



Поэтому факт ионообменного процесса сорбции можно осуществлять только прямым измерением концентрации хлорид-ионов в растворе некаля до и после контакта с навесками анионитов. При этом для выяснения характера взаимодействия в системе «анионит- некаль» исходили из следующих предположений.

Если некаль сорбируется за счет дисперсионных взаимодействий молекул $C_{18}H_{23}SO_3Na$ с инертной матрицей анионита, то количество натрия в фильтрате должно уменьшиться, так как вся молекула вместе с ионом натрия закрепляется на поверхности или в порах твердой фазы.

Если же имеет место ионный обмен, то концентрация ионов натрия не должна измениться, так как в этом случае анион органической кислоты поглощается анионитом, а ион натрия переходит из раствора набухания во внешний раствор в виде NaCl по реакции (4). Так как некаль может не весь поглотиться навеской, то общее содержание ионов Na^+ в равновесном растворе будет складываться из ионов, которые содержатся в разных веществах: в NaCl, образовавшемся в эквивалентном количестве в соответствии с уравнением реакции (4), и в некале - $C_{18}H_{23}SO_3Na$, оставшемся в растворе после контакта с анионитом. То есть в конечном итоге концентрация ионов натрия в исходном растворе и фильтрате при ионообменной сорбции некаля не должна изменяться.

Таким образом, в случае ионного обмена при сорбции некаля анионитами в хлоридной форме в равновесном растворе должны появиться хлорид-ионы при неизменной концентрации ионов натрия.

Эксперимент заключался в том, что навески воздушно-сухих анионитов в хлоридной форме ($0,03 \pm 0,0002$ г) приводили в контакт на 24 ч (постоянное перемешивание в течение первых 8 ч) с растворами некаля возрастающих концентраций: от 0,25 до 2,92 моль/л

После разделения фаз фильтрованием в исходных и равновесных растворах некаля определяли концентрацию ионов натрия методом фотометрии пламени, а хлорид-ионов - кондуктометрическим титрованием аликвот раствором 0,01 моль/л $AgNO_3$.

Градуировочную зависимость «интенсивность излучения - концентрация Na^+ » устанавливали по фиксальному раствору NaCl (рис. 4).

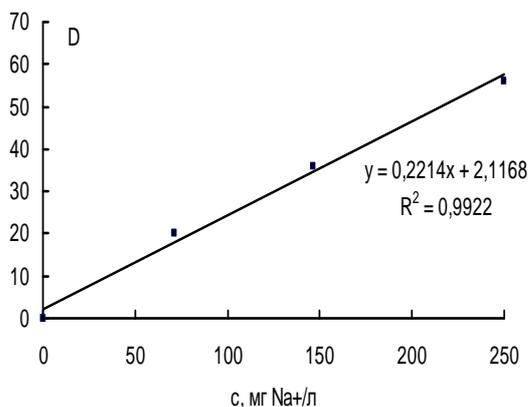


Рис. 4. Градуировочная зависимость для определения ионов натрия методом фотометрии пламени

Эксперимент, проведенный на низкоосновном анионите Wofatit AD-41 в хлоридной форме, контролировали по двум показателям: остаточному содержанию некаля и концентрации ионов натрия в растворе. Изотерма сорбции некаля в интервале концентраций $0,13 \div 1,18$ ммоль·л⁻¹ представлена на рис. 5 (кривая 1), а изменение содержания некаля в процессе данного сорбционного процесса отражают кривые на рис. 6.

Видно, что концентрация некаля в исходных растворах в процессе сорбции уменьшилась в несколько раз (рис. 6, кривая 1).

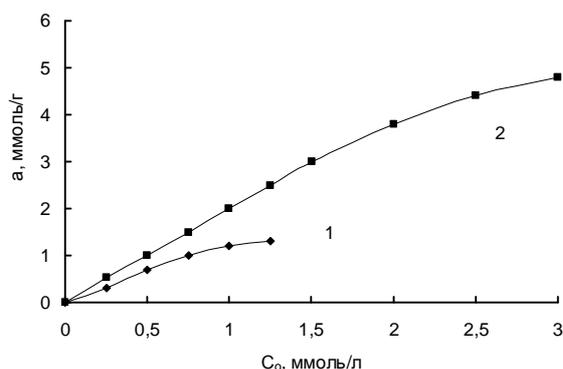


Рис. 5. Изотермы сорбции некаля анионитами в хлоридной форме: 1 - Wofatit AD-41; 2 - APA-2пТ

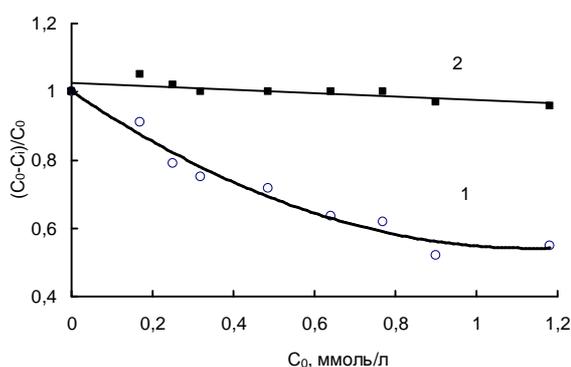


Рис. 6. Относительное изменение концентрации некаля (1) и ионов натрия (2) в равновесном растворе после сорбции вещества анионитом Wofatit AD-41 в хлоридной форме

Однако при этом наблюдаются незначительные изменения концентрации ионов натрия в равновесных растворах некаля в сравнении с концентрацией его исходных растворов (рис. 6, кривая 2). Этот вывод основан на результатах определения содержания ионов натрия в растворах до и после сорбции некаля анионитом.

Выявленные зависимости подтверждают справедливость наших предположений об ионообменном процессе в системе «Cl-анионит - некаль». Однако по этим данным нельзя оценить долю сорбции некаля по ионному обмену.

Для выявления таковой эксперимент проведен на анионите АРА 2пТ в хлоридной форме с использованием растворов некаля в более широком интервале концентраций - до 1000 мг/л (2,92 ммоль/л).

Согласно данным табл. 1, высокоосновные аниониты содержат значительное количество слабо ионизирующихся в нейтральной среде функциональных групп. Известно, что такие группы в солевых формах, подобно солям сильного основания и слабой кислоты, могут подвергаться гидролизу [7].

Для того, чтобы исключить появление хлорид-ионов из навески в результате возможного гидролиза имеющихся в ионите низкоосновных групп, дистиллированную воду после контакта с анионитом в хлоридной форме титровали кондуктометрически раствором азотнокислого серебра.

Вид кривой титрования (рис. 7) свидетельствует об отсутствии хлорид-ионов в воде, следовательно, можно считать, что они не будут поступать в равновесные растворы некаля в процессе его сорбции. Поэтому все обнаруженные хлорид-ионы - результат ионообменной сорбции некаля.

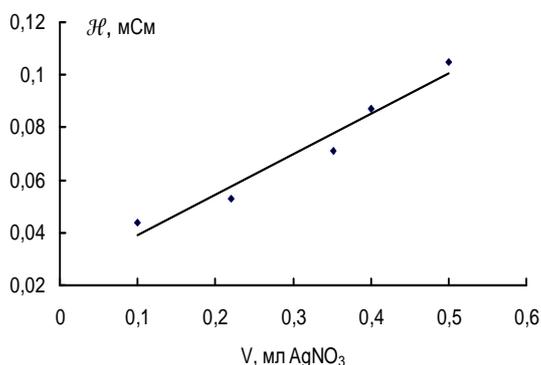


Рис. 7. Кондуктометрическое титрование дистиллированной воды после ее длительного контакта с анионитом АРА-2пТ в хлоридной форме

На высокоосновном анионите АРА-2пТ в хлоридной форме была получена изотерма сорбции некаля в интервале концентраций 1,17÷2,92 ммоль/л. Так как некаль из растворов с концентрацией, меньшей 2,0 ммоль·л⁻¹, поглощался анионитом полностью (C_p=0), изотерма сорбции (рис. 5, кривая 2) построена в координатах a=f(C_o). Сорбцию некаля контролировали как по его остаточной концентрации, так и по содержанию хлорид-ионов в равновесном растворе, которые в случае ионообменного взаимодействия некаля с противоионами функциональных групп должны перейти во внешний раствор по реакции (4).

Концентрацию вытесненных хлорид-ионов определяли кондуктометрически. Кривые титрования на рис. 8.

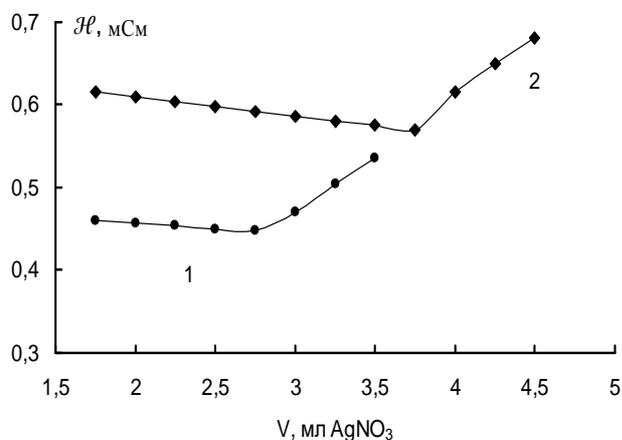


Рис. 8. Кривые кондуктометрического определения концентрации хлорид-ионов в равновесных растворах некаля после контакта с анионитом АРА-2пТ в хлоридной форме. Co=1,17 (1); Co=2,92 (2) моль/л

Величину сорбции некаля в моль/г рассчитали по его остаточной концентрации в равновесных растворах и сопоставили с количеством хлорид-ионов, вытесненных из навесок, контактировавших с растворами некаля разных концентраций. Отметим, что количество ионообменно поглощенного некаля не может быть более его полной обменной емкости.

Так как полная обменная емкость анионита АРА-2пТ равна 2,7 ммоль-экв/г, то по ионообменному механизму может быть поглощено такое же количество некаля. Все, что сорбировано сверх того - необменное поглощение. Зависимости величины поглощения от концентрации исходного раствора показаны на рис. 9. Ход кривой 2 на рис. 9 свидетельствует о том, что в интервале концентраций исходного раствора 0÷1,2 ммоль/л все поглощенное количество некаля сорбировано за счет ионообменной реакции с хлорид-ионами по реакции:



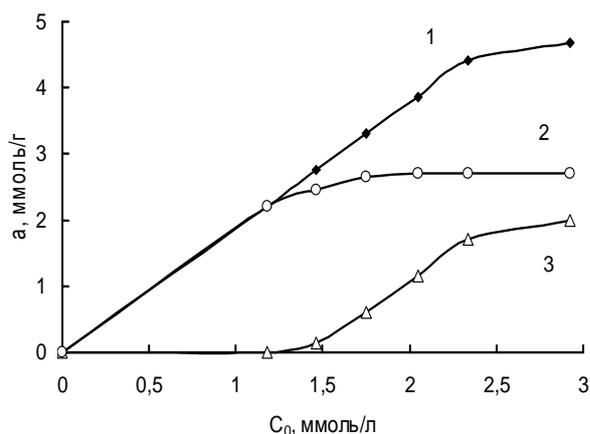


Рис. 9. Изотермы сорбции некаля анионитом АРА-2пТ в С1-форме:
1 - суммарная сорбция;
2 - сорбция за счет ионного обмена;
3 - необменное поглощение

При повышении содержания некаля в растворе это количество не меняется, поэтому зависимость $a = f(C_0)$ представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс. В этот момент начинается сверхэквивалентная сорбция, которая возрастает с концентрацией, что отражает кривая 3 на рис. 9. Можно сказать, что необменно поглощенное количество некаля из раствора с концентрацией около 3 ммоль/л сопоставимо с сорбированным за счет ионного обмена.

Выводы

1. Проведенные эксперименты показали, что некаль сорбируется по ионообменному механизму на сильно ионизированных функциональных группах как высокоосновных, так и низкоосновных анионитов.
2. В обоих случаях имеет место необменное поглощение за счет дисперсионных взаимодействий молекул некаля и атомами углерода матрицы анионитов.
3. Солевые формы анионитов поглощают некаль за счет ионного обмена до полного исчерпания обменной емкости, после чего сорбция продолжается за счет сил физической адсорбции.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев: Наук. думка, 1978. - 176 с.
2. Валашек Ю., Погл Б., Зедек С. Очистка сточных вод от производства дивинилстирольного каучука / Очистка промышленных сточных вод. Труды ВОДГЕО. Под общей ред проф. А.И. Жукова. М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. - 1960. - С. 72-82.
3. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. - Т. 9, вып. 4. - 2009. - С. 521-528.
4. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. - С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та. - 2008. - 154 с.
5. Химический энциклопедический словарь.- М.: «Советская энциклопедия», 1983. - 791 с. (с. 371).
6. ГОСТ 20255.1 - 89. ГОСТ 20255.2 -89. Иониты. Методы определения обменной

емкости. - Москва: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. - 1986. - 13 с.

7. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. - 295 с.

8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@rambler.ru. Тел.(473)2369350.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., асс. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru. Тел.(473)2369350

О.В. Куренкова, Г.В. Славинская

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОННОГО ПАВ НЕКАЛЯ С ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫМИ АНИОНИТАМИ НА ЭПИХЛОРИДРИНОВОЙ МАТРИЦЕ

Исследована сорбция анионного ПАВ - некаля низкоосновными анионитами, обладающими функциональными группами разной степени ионизации. Выявлены преимущества анионита ЭДЭ-10П, имеющего в своем составе высокоосновные ионогенные группы.

Ключевые слова: низкоосновные аниониты, некаль, сорбция.

В связи с ужесточением требований к качеству питьевой воды, начиная с 1996 г, государственным стандартом [1] ограничено содержание некоторых органических соединений. Так, поверхностно-активных веществ не должно быть более $0,5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Эта норма подтверждена действующим в настоящее время нормативным документом [2]. Такая мера явилась ответом на повсеместное ухудшение состояния водного бассейна у нас в стране. Причина в недостаточно эффективной очистке бытовых и промышленных сточных вод. Наличие ПАВ отмечается не только в водах открытых водоемов, но и в подземных водоносных горизонтах, которые чаще всего и являются источниками питьевого водоснабжения городов. В [3] показано, что токсичное действие ПАВ проявляется достаточно многообразно: они способны уменьшать проницаемость биологических мембран эритроцитов, миелиновых оболочек нервов и эпителия кишечника; вызывать нарушения в центральной нервной системе, системе крови, желудочно-кишечном тракте, органах выделительной системы (печени и почках). Существуют данные о возможности канцерогенного действия некоторых ПАВ, например, сульфанола и т.д. Из сказанного следует, что очистка воды от ПАВ - весьма актуальная проблема водоподготовки. Проблема особенно остро стоит в районах, где действовали многие годы заводы по производству синтетического каучука: в водоносных слоях в больших количествах обнаружено анионное ПАВ - некаль, которое использовали в качестве эмульгатора [4].

Экспериментальная часть

Некаль - смесь анионных ПАВ - изомерных моно-, ди- и трибутилнафталинсульфонатов натрия, содержащая Na_2SO_4 и другие примеси [5]. В работе использован дибутилнафталинсульфонат натрия с молярной массой 342 г/моль.

Наши исследования активных углей (АУ) в отношении некаля показали их низкую сорбционную активность: от 0,06 до 0,21 ммоль/г [6]. Поэтому изучалась возможность поглощения ПАВ синтетическими анионитами, которым можно возвращать сорбционную емкость путем их обработки растворами реагентов непосредственно в фильтре, где осуществлялся цикл сорбции.

С целью выбора марки сорбента, пригодного для удаления из воды некаля, испытаны выпускаемые промышленностью аниониты поликонденсационного типа, синтезированные на основе эпихлоридрина и полиэтиленполиаминов. Анионит ЭДЭ-10П - слабоосновный полифункциональный, имеет вторичные и третичные аминогруппы в алифатическом радикале, а также группы четвертичных аммониевых оснований. Согласно литературным данным содержит 12...20% групп высокой основности [7, 8]. Анионит АН-31-слабоосновный, содержит первичные и вторичные аминогруппы [8].

Физико-химические характеристики образцов данных анионитов, определенные нами по методикам [9], представлены в табл. 1.

Таблица 1

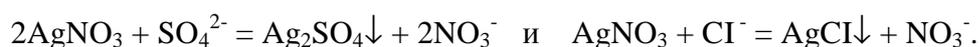
Физико-химические свойства анионитов

Марка анионита	Тип функциональных групп	Обменная емкость, (±0.03) ммоль-экв/г абс. сух.		Доля низкоосновных групп, %	Влагоемкость, г H ₂ O/г ионита (±0,01)		K ^{ЭКВ} _{вл} , ммоль H ₂ O/ммоль экв ПОЕ*
		по NaCl	по HCl		ОН-форма	Cl-форма	
АН-31	=NH, -NH ₂	0	10,24	100	1,08	1,18	5,85
ЭДЭ-10П	R=N-H, R≡N, R-N ⁺ (CH ₃) ₃	1,00	7,72	87	1,32	0,87	9,50

* Полная обменная емкость, ммоль-экв/г.

Из данных табл. 1 следует, что анионит ЭДЭ-10П содержит 13 % высокоосновных групп, что укладывается в интервал, известный из литературных источников [8]. Обычно аниониты низкоосновные в солевой форме поглощают воды больше, чем в гидроксидной. В данном случае эта закономерность не соблюдается. Присутствие высокоионизированных функциональных групп в анионите ЭДЭ-10П оказало значительное влияние на влагосодержание анионита в набухшем состоянии: по этому показателю он, являясь низкоосновным, ведет себя как высокоосновный. Анионит АН-31 обладает только низкоосновными группами.

Препарат некаля был очищен двойной перекристаллизацией. Так как растворы для построения градуировочного графика готовились по точной навеске (в связи с отсутствием стандарта), проведена работа по определению качества препарата. Отсутствие сульфат- и хлорид-ионов установлено методом кондуктометрического титрования раствора некаля 0,01 моль/л раствором AgNO₃ по реакциям:



Электропроводность раствора некаля обусловлена диссоциацией данного ПАВ – соли сильного основания и органической дибутилнафталинсульфоновой кислоты. При наличии сульфат- и хлорид-ионов прибавление к анализируемой пробе раствора AgNO₃ должно уменьшить электропроводность системы. Это следует из сопоставления величин предельной ионной электропроводности сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов при бесконечном разбавлении (λ_0). Величина λ_0 для сульфат-ионов равна 80,02; для хлорид-ионов -76,3; а для нитрат-ионов - 71,46 Ом⁻¹·см⁻¹·моль⁻¹ [10]. То есть при образовании осадков Ag₂SO₄ и AgCl из раствора выводятся более подвижные Cl⁻ и SO₄²⁻ - ионы и заменяются менее подвижными NO₃⁻ - ионами, что и должно обусловить уменьшение электропроводности раствора.

Однако электропроводность раствора некаля при добавлении раствора AgNO₃ не уменьшилась, а возросла, на основании чего был сделан вывод об отсутствии солей серной и соляной кислот в испытуемом растворе.

Наличие в препарате молекул других органических веществ (помимо молекул некаля) проверено методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе “Милихром-6”: на хроматограмме

один пик при малом времени удерживания, что характерно для ионных соединений, каковым и является некаль. Уверенность в чистоте некаля позволила готовить градуировочные растворы по навескам вещества, взятым с точностью $\pm 0,0002$ г.

Для выбора длины волны при спектрофотометрическом определении концентрации некаля получен электронный спектр поглощения раствора в интервале длин волн (λ) в ультрафиолетовой области от 200 до 400 нм. На УФ-спектре зафиксированы 2 пика в области 230 и 290 нм, причем первый пик более интенсивный (рис. 1).

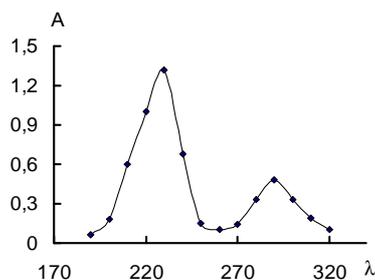


Рис. 1. Электронный спектр поглощения некаля

Это дало возможность проводить измерения оптической плотности растворов с малыми концентрациями некаля при $\lambda=230$, с более высокими концентрациями - при $\lambda=290$ нм без разбавления.

Для сорбционных процессов, особенно если их проводят в динамических условиях, когда эффективность технологии зависит от времени контакта твердой фазы и раствора, необходимы сорбенты с хорошими кинетическими свойствами. Быстрое поглощение сорбтива ионитом позволяет использовать адсорбер при высоких линейных скоростях потока очищаемой среды. От этого зависят производительность оборудования и, следовательно, габариты фильтра.

Кроме того, при хороших кинетических характеристиках можно предполагать образование острого сорбционного фронта, то есть минимальное его размывание по слою загрузки, что дает возможность использования невысокого слоя сорбента [11]. Если сорбционный фронт сильно размыт, то наблюдается высокая доля неиспользованного слоя фильтрующей загрузки, что невыгодно как с экономических, так и экологических позиций.

Поэтому при оценке сорбционных характеристик анионитов исследовали в первую очередь их кинетические свойства. Использован метод ограниченного объема. Эксперимент проводили следующим образом. Подготовленные образцы анионитов подвергали мокрому рассеву для выделения узких фракций разного размера, затем высушивали на воздухе. Навески воздушно-сухого анионита массой $0,03 \pm 0,0002$ г переносили в конические колбы, приливали в каждую по 1 мл дистиллированной воды, закрывали колбы притертыми пробками и выдерживали в течение 1 ч для набухания.

Параллельно две навески воздушно-сухого анионита отбирали в бюксы для определения содержания в них воды путем высушивания до постоянной массы в термостате при температуре 90°C . Набухшие навески заливали 0,05 л раствора некаля с концентрацией $0,589 \dots 0,594$ ммоль/л ($200 \dots 203$ мг/л), колбы помещали на столик встряхивающего аппарата для перемешивания суспензии. Продолжительность контакта навесок анионитов с раствором при постоянном перемешивании от 15 мин до 4-х часов. По истечении заданного промежутка времени фазы разделяли и в растворе определяли остаточное содержание некаля.

Количество поглощенного вещества рассчитывали по разности концентраций (моль/л) исходного раствора (c_0) и фильтрата (c_i) с учетом влагосодержания (B , массовая доля) навески анионита по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c_i) \cdot V}{g(1 - B)} \quad (\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}), \text{ где } V - \text{объем раствора, л; } g - \text{навеска анионита, г.}$$

Каждая точка кинетической кривой получена, таким образом, из независимого эксперимента. На первом этапе выясняли влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость сорбционного процесса: чем быстрее движутся частицы анионита в жидкости, тем тоньше пленка растворителя на твердой поверхности, тем интенсивнее массоперенос сорбтива к зерну.

При ускорении хода мешалки (до 190 колебаний в минуту) достигалась более высокая степень заполнения анионита некалем. Это дало основание для предположения наличия определенного вклада внешнедиффузионного механизма кинетики, который, в соответствии с литературными данными, может иметь место при сорбции органических веществ из разбавленных растворов [11].

Кинетические кривые сорбции, полученные для данных анионитов в условиях разных температур, ионной формы и размера зерна имеют выпуклую относительно оси абсцисс форму. Пример таких кривых для обоих анионитов при разной температуре и разном размере гранул приведен на рис. 2, 3.

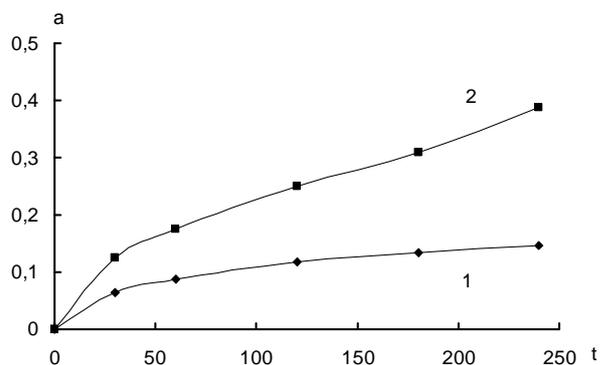


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом АН-31 в ОН-форме при температуре 35 (1) и 20 (2) °C. а - сорбция некаля, моль/г. t - время, мин

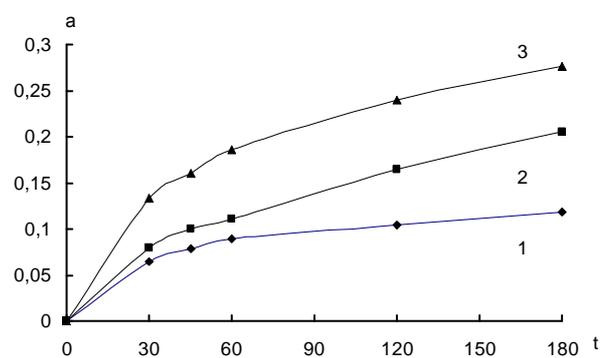


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН-форме при температуре 20 °C в зависимости от среднего радиуса зерна (мм): 1 - 0,72 ; 2 - 0,47; 3 - 0,19

В качестве кинетической характеристики выбрана константа скорости реакции сорбции (k). Так как формула для расчета значений k определяется порядком реакции, находили его графическим методом (рис. 4) путем построения зависимостей в координатах: $\ln c_i - t$ (первый порядок); $1/c_i - t$ (второй порядок); $1/(c_i)^2 - t$ (третий порядок) [12], где c_i - остаточная концентрация некаля в растворе, моль·л⁻¹; t - время, с.

Оказалось, что линейная зависимость выполняется только в координатах уравнения для реакции первого порядка: $-\frac{dc}{dt} = kc$, которое после логарифмирования имеет вид: $\ln c_i = \ln c_0 - kt$, где c_0 - исходная концентрация вещества [4]. Графическое решение уравнения первого порядка на примере сорбции некаля анионитом АН-31 в ОН-форме при разной температуре представлено на рис. 5.

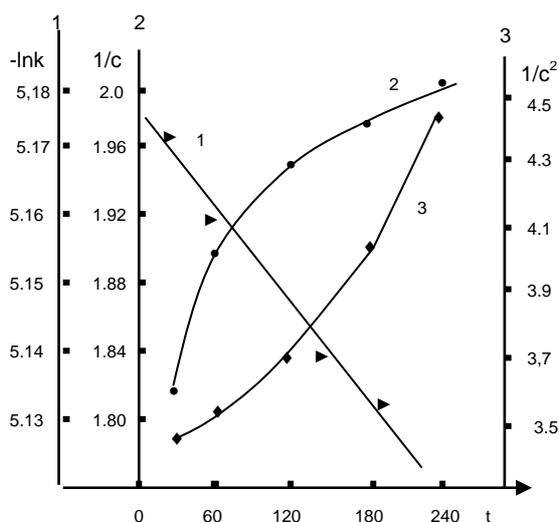


Рис. 4. Графическое определение порядка реакции сорбции некаля анионитом АН-31 в ОН-форме. с - концентрация некаля в растворе после контакта с анионитом, моль/л; t - время, мин

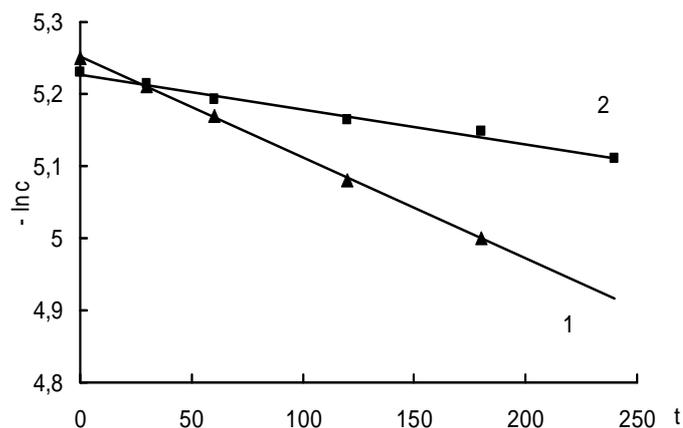


Рис. 5. Графическое определение константы скорости реакции сорбции некаля анионитом АН-31-ОН при температуре 35 (1) и 20 (2) °С. с - концентрация некаля в растворе после контакта с анионитом, моль/л; t - время, мин.

Константы скорости сорбции некаля анионитами в зависимости от температуры, ионной формы и размера радиуса зерна сведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скорости и величины адсорбции (а) некаля анионитами

Марка ионита	Ионная форма	r _{сред.} , мм	T=294 К		T=308 К	
			k·10 ⁻⁵ , с ⁻¹	a±5, мг/г	k·10 ⁻⁵ , с ⁻¹	a±5, мг/г
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,72	0,4	240	-	-
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,47	1,7	310	-	-
ЭДЭ-10П	ОН ⁻	0,19	3,3	375	9,8	375
ЭДЭ-10П	СГ	0,72	0,2	160	-	-
ЭДЭ-10П	СГ	0,47	0,5	180	-	-
АН-31	ОН ⁻	0,69	1,2	225	2,8	360

Из данных табл. 2 следует, что значения константы скорости укладываются в интервал значений $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Причем скорость сорбции увеличивается с уменьшением размера гранул анионита, а также с повышением температуры. Кроме того, очевидно, что перевод в солевую форму обладающего сильнодиссоциирующими функциональными группами анионита ЭДЭ-10П значительно снижает его сорбционную активность, возможно в связи с тем, что заметно уменьшается влагосодержание, то есть суммарный объем порового пространства (табл. 1). Показано, что при длительном контакте (24 ч) сорбция некаля (а) в лучших вариантах условий процесса достаточно велика и превышает 1 ммоль/г.

Низкоосновный анионит АН-31 сорбирует некаль, находясь в недиссоциированной ОН-форме. Это свидетельствует о том, что имеет место физическая адсорбция некаля за счет дисперсионного взаимодействия инертной матрицы сорбента с углеводородным радикалом дибутилнафталинсульфоната натрия. Так как анионит ЭДЭ-10П синтезирован на такой же

матрице, но в отличие от АН-31 имеет высокоионизированные, диссоциированные в ОН-форме функциональные группы, можно предположить, что его более высокая сорбционная емкость относительно некаля обусловлена значительным вкладом ионообменной сорбции в суммарную величину поглощения сорбтива, а также большим на 30% влагосодержанием, что уменьшает стерическое сопротивление матрицы.

Скорость реакции обмена ионов или физической адсорбции определяется самой медленной стадией [11]. Для практической реализации сорбционных процессов важно знать, какая стадия лимитирует массоперенос - диффузия молекул некаля в пленке жидкости на поверхности гранул анионита или его распределение в твердой фазе. Знание стадии, тормозящей массоперенос, позволяет выбрать оптимальные условия сорбционного процесса, например, гидродинамические параметры, размер гранул сорбента, вид противоиона, температуру и др. Поэтому по полученным кинетическим зависимостям определялась стадия, лимитирующая сорбцию некаля в системе. Некоторая доля влияния внешнедиффузионного этапа кинетики установлена по выявленной зависимости скорости сорбции от интенсивности перемешивания. Для оценки роли внутрисферного массопереноса использованы некоторые теоретические критерии.

При внешнедиффузионном механизме кинетики процесс выравнивания концентрации в приповерхностном слое жидкости (диффузионном слое) осуществляется намного быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому градиенты концентрации появляются только в зерне [12]. Для описания кинетики в условиях постоянства концентрации сорбтива на поверхности зерна ионита Баррером, а затем Бойдом и Адамсоном использовано уравнение [13]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\bar{D}n^2\pi^2t/r_0^2) \quad (1)$$

где F - доля превращения вещества, которая является функцией параметра $\bar{D}t/r_0^2$, t - время, в течение которого достигается данная величина F ; n - число слагаемых - целые числа 1, 2, 3... Отношение $B = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ - кинетический коэффициент. После его подстановки уравнение (1) принимает вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2) \quad (2)$$

Bt - безразмерный параметр, предложенный Бойдом, представляет собой решение задачи диффузии в твердом теле определенной формы, например, шара, тогда r - его радиус. Величины F рассчитаны для значений Bt и сведены в таблицы как $F = f(Bt)$. По экспериментально найденным значениям F по таблице [9] находили соответствующие этим F величины Bt и строили зависимость Bt от t (рис. 6).

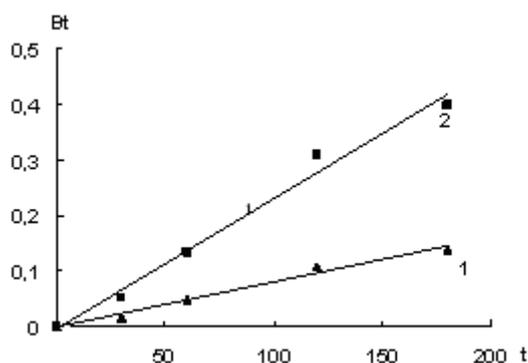


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции некаля анионитами АН-31 (1) и ЭДЭ-10П (2) в функциональных координатах. Вt - параметр уравнения Бойда; t - время, мин.

Величина F зависит от размеров зерна (r_0) и эффективного коэффициента взаимодействия внутри ионита. Если зависимость Вt-t нелинейна, значит ощутимо влияние внешнедиффузионного этапа массопереноса, в таком случае уравнение (2) нельзя использовать для расчета \bar{D} .

На рис. 6 показана линейная зависимость параметра Вt от t при разной температуре для кинетических кривых сорбции некаля, что подтверждает наличие этапа внутридиффузионного механизма кинетики, то есть дает основание для расчета коэффициента внутренней диффузии сорбтива в анионитах по уравнению (2) [13].

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен величине В и коэффициент диффузии вещества внутри зерна может быть рассчитан по уравнению: $\bar{D} = Vr_0^2 / \pi^2$, см²/с

Коэффициент внутренней диффузии характеризует скорость распределения поглощенного вещества в твердой фазе. Поэтому, чем он больше, тем быстрее выравнивается концентрация сорбата, то есть поглощенного вещества, в анионите, тем выше константа скорости процесса. Оказалось, что величина \bar{D} при сорбции некаля анионитов ЭДЭ-10П-ОН в зависимости от условий опыта принимает значения $0,5 \cdot 10^{-9} \div 2,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с, что согласуется с порядком величин коэффициентов диффузии органических веществ в ионитах [14].

При изменении температуры системы от 21 до 35 °С коэффициент диффузии для анионита ЭДЭ-10П (радиус 0,19 мм) увеличился с $0,5 \cdot 10^{-9}$ до $1,7 \cdot 10^{-9}$ см²/с, то есть в три раза. Анионит АН-31 к повышению температуры в этом же интервале еще более чувствителен: величина \bar{D} (радиус зерна 0,6 мм) возрастает в пять раз (от $1,0 \cdot 10^{-9}$ до $5,0 \cdot 10^{-9}$ см²/с).

Выводы

1. Аниониты ЭДЭ-10П и АН-31 на эпихлоргидриновой матрице поглощают некаль как за счет физической адсорбции, так и ионного обмена.
2. Имеет место смешанный механизм кинетики сорбции некаля, но преобладает внутридиффузионное лимитирование массопереноса.
3. Количество сорбированного некаля возрастает при уменьшении размера частиц и повышении температуры.
4. Исследованные образцы промышленно выпускаемых ионитов имеют близкие кинетические характеристики, но предпочтительнее использование анионита ЭДЭ-10П, который при низких температурах обнаружил более высокую константу скорости сорбции и имеет значительно большую сорбционную емкость в отношении некаля.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4. 559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 1996. - 24 с.
2. СанПиН 2.1.4. 1074-01. Санитарные правила и нормы качества питьевой воды. - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2002. - 103 с.
3. Вредные вещества в промышленности: Органические вещества. Справочник / Под ред. Э.Н. Левиной. - Л.: Химия, 1985. - 464 с.
4. Иванов В.А. Влияние на подземные воды жидких выбросов завода СК // Сб. трудов Воронеж. отделения Всесоюз. химического общества им. Д.И. Менделеева. - 1959. - Вып. 2. - С. 175-179.
5. Химический энциклопед. словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983. - 791 с.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

6. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Т. 9, № 4. - С. 521-528.
7. Шемякин Ф.М., Степин В.В. Ионообменный хроматографический анализ металлов. - М.: Металлургия, 1965. - 299 с.
8. Иониты. Каталог. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1975. - 36 с.
9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 232 с.
11. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. - Л.: Химия, 1970. - 336 с.
12. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1977. - 776 с.
13. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматография. Метод разделения ионов. - М.: ИИЛ, 1949. - 333 с.
14. Демин А.А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. - С.-ПБ.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. - 154 с.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., асс. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru; Тел. (473)2369350.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@rambler.ru. Тел. (473)2369350.

УДК 541.183.02

А.А. Леденев, С.М. Усачев, В.Т. Перцев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И СТРУКТУРЫ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА С-3 НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Представлена методика и результаты изучения процессов адсорбции химического модификатора С-3 на поверхности минеральных компонентов различной природы для установления адсорбционной совместимости систем

Ключевые слова: адсорбция, процессы структурирования, поверхностная энергия, химическая активность

Первой характерной особенностью технологии производства различных видов строительных материалов и изделий является применение, как правило, многокомпонентных смесей, состоящих из разнообразных по происхождению, природе, дисперсности, агрегатному состоянию веществ. Вторая особенность заключается в использовании добавок-регуляторов свойств смесей и готовых материалов, состоящих из различных комплексов, позволяющих добиться повышения качества и экономичности строительной продукции. Совместное применение химических и минеральных добавок позволило совершить значительный прорыв в технологии производства высококачественных строительных материалов. Стало возможным получать изделия и конструкции, отличающиеся высокими технологическими и эксплуатационными свойствами.

Процессы структурообразования, протекающие на нано-, микро- и мезомасштабных уровнях структуры строительных материалов характеризуются сложностью, неоднородностью, стохастичностью. На указанных масштабных уровнях происходят взаимодействия на границе раздела фаз, которые, согласно классическим представлениям, обусловлены ионно-электростатическими и молекулярными силами, проявляющимися через образование двойных электрических слоев ДЭС, сольватных оболочек при введении поверхностно-активных веществ ПАВ, адсорбционными и хемосорбционными явлениями, капиллярно-пленочными взаимодействиями и др. Именно адсорбционные явления определяют характер развития и протекания физико-химических процессов формирования структуры материалов, которые зависят от свойств поверхности фаз, дисперсности, природы, свойств жидкой фазы, а также наличия модифицирующих добавок и поверхностно-активных веществ.

Известно, что течение адсорбционных процессов определяется термодинамическими закономерностями, выражающимися в тенденции систем к самопроизвольному уменьшению запаса свободной поверхностной энергии. Стремясь снизить свою поверхностную энергию, дисперсная частица - адсорбент притягивает к себе молекулы адсорбатов [1-3]. Поверхность твердой фазы адсорбента, имея различный минералогический состав и свойства, обладает различной степенью химической активности по отношению к адсорбатам. Поэтому начальная адсорбция происходит не равномерно по всей поверхности адсорбента, а локально, преимущественно на активных центрах, в качестве которых могут выступать различные типы точечных дефектов и дислокаций (линейных, поверхностных, объемных), вакансии, примесные ионы.

Совместное введение в строительные смеси химических и минеральных добавок способствует созданию определенной структуры поверхностного слоя химического вещества на

© Леденев А.А., Усачев С.М., Перцев В.Т.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

минеральном компоненте, что соответственно определяет механизм протекания процессов адсорбции: уменьшение поверхностного натяжения межфазных поверхностей, увеличение величины ξ - потенциала, влияет на характер гидратации вяжущих веществ и др. [4-6]. В этом случае эффективность комплексных добавок должна оцениваться адсорбционной совместимостью минерального компонента к химическому, при этом химический компонент должен равномерно распределяться по поверхности минерального носителя, образуя единое комплексное соединение, работающее по законам синергетики.

В данной работе для изучения процессов адсорбции и выявления структуры образующихся адсорбционных слоев исследовали изотермы адсорбции химического модификатора С-3 на поверхности минеральных компонентов различной природы. В качестве минеральных компонентов (адсорбентов) использовались молотый кварцевый песок, молотый гранулированный шлак Липецкого металлургического комбината, молотый известняк Елецкого карьера, золошлаковые отходы ТЭЦ-1 г. Воронежа, имеющие удельную поверхность твердой фазы, равную 3000 и 5000 см²/г. В качестве химического модификатора (адсорбата) применялся суперпластификатор С-3.

Изучение процессов адсорбции и построение изотерм адсорбции проводилось в следующей последовательности. Сначала готовили серию водных растворов адсорбатов С-3 различной концентрации от 0,002 до 0,05 г/мл. Для раствора концентрацией $C = 0,008$ г/мл с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3 при различной длине волны ($\lambda = 300 \dots 600$ нм) определяли спектр поглощения и принимали рабочую длину волны ($\lambda_{\text{раб}} = 380$ нм) с максимальным значением оптической плотности D .

Далее строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации $D = f(C)$ для растворов всех исследуемых концентраций.

Затем в равные объёмы приготовленных растворов с разной концентрацией вносили одинаковую навеску исследуемых адсорбентов и выдерживали полученную смесь при постоянном перемешивании в магнитной мешалке до установления адсорбционного равновесия (в течении 30 мин). Полученные смеси отфильтровывали и определяли их оптическую плотность D .

Содержание химического модификатора на поверхности минерального носителя определяли спектральным методом по изменению концентрации растворов до и после адсорбции. Равновесную концентрацию раствора (C_p) определяли на основании предварительно построенной графической зависимости – калибровочного графика оптической плотности раствора от концентрации $D = f(C)$.

Количество адсорбированной химической добавки С-3 на единице поверхности адсорбента (в г/см²) рассчитывали по формуле [7] %

$$\Gamma = \frac{\Gamma^*}{S},$$

где Γ^* – количество вещества поглощённого единицей массы адсорбента, моль/г; S – удельная поверхность адсорбента, $\text{см}^2/\text{г}$.

Количество вещества поглощённого единицей массы адсорбента, Γ^* рассчитывается по формуле

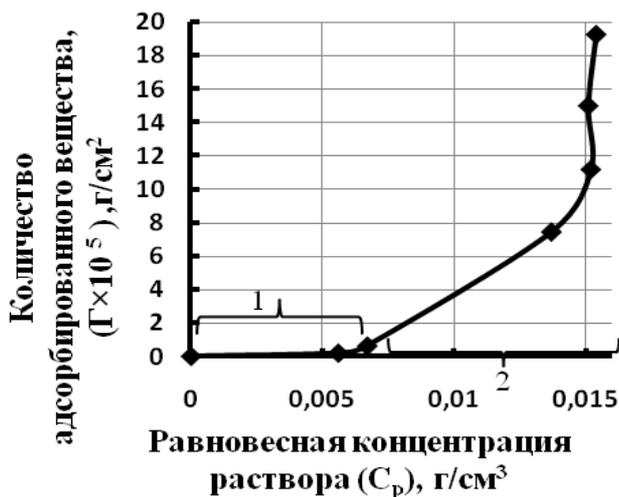
$$\Gamma^* = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}.$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрация раствора химической добавки в воде соответственно, г/мл; V – объём раствора, мл; m – масса носителя, г.

Полученные данные использовали для построения изотерм адсорбции (рис. 1).

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

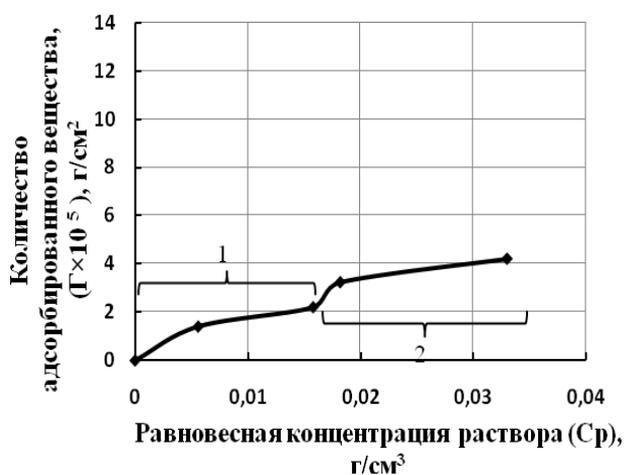
а)



б)



в)



г)

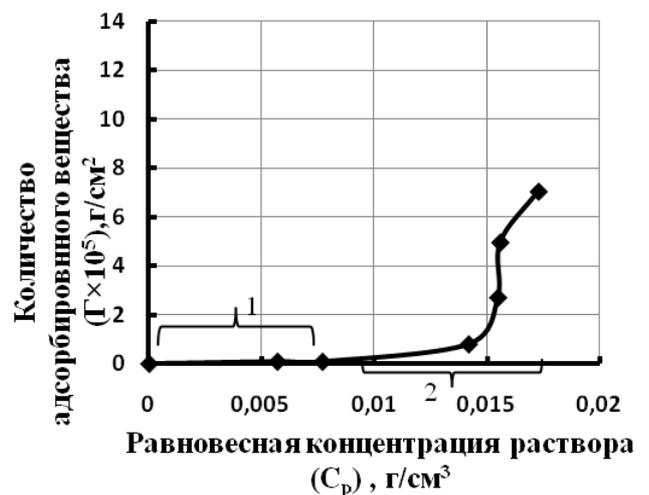


Рис. 1. Изотермы адсорбции химического модификатора С-3:

- а) на молотом известняке $S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$;
- б) на молотом шлаке $S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$;
- в) на молотом песке $S_{уд} = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$;
- г) на золе $S_{уд} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$

Как видно из рис. 1 изотермы адсорбции С-3 на поверхности частиц всех исследуемых минеральных компонентов имеют типичный характер полимолекулярной адсорбции [8]. Отличительной особенностью изотерм является наличие двух участков, которые свидетельствуют о том, что формирование адсорбционного слоя молекул С-3 на поверхности частиц твёрдой фазы различно для начального этапа адсорбции (участок 1) и области соответствующей большим степеням заполнения поверхности минерального компонента (участок 2).

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Первый участок адсорбционной кривой характеризует сильное взаимодействие по схеме адсорбат – адсорбент. В этом случае происходит образование адсорбционной связи между полярной частью молекулы С-3 (адсорбатом) и поверхностью минерального компонента (адсорбентом). Второй участок кривой отражает взаимодействие адсорбат – адсорбат, в этом случае формируется полимолекулярный адсорбционный слой, при этом каждая молекула первого становится активным центром для адсорбции и образования второго и последующего слоёв. Такой механизм адсорбции свидетельствует, о том, что в данном случае на поверхности минерального компонента образуется упорядоченная структура слоёв молекул С-3.

Можно предположить, что различное количество адсорбированного вещества на поверхности минеральных компонентов обусловлено природой последнего. Максимальные значения адсорбции С-3 можно отметить на поверхности молотого известняка и молотого шлака (рис. 1 а, б), несколько меньшие значения адсорбции наблюдаются на поверхности частиц золы и молотого песка. Так как С-3 является анионоактивным веществом, можно сделать предположение о возможности его адсорбции на положительно заряженных адсорбционных центрах поверхности известняка и шлака, что в свою очередь и определяет более высокую энергию связи молекул С-3 с поверхностью этих носителей и, следовательно, большее количество адсорбированного вещества.

Известно, что адсорбируясь на поверхности частиц твёрдой фазы в виде полислоёв, молекулы С-3 способствуют сглаживанию микрорельефа поверхности частиц, улучшается их относительное перемещение, изменяется знак заряда поверхности, что предопределяет наличие пластифицирующих и водоредуцирующих эффектов. Специфичность адсорбционных процессов наглядно подтверждается изменением реологических свойств дисперсно-зернистых систем (рис. 2).

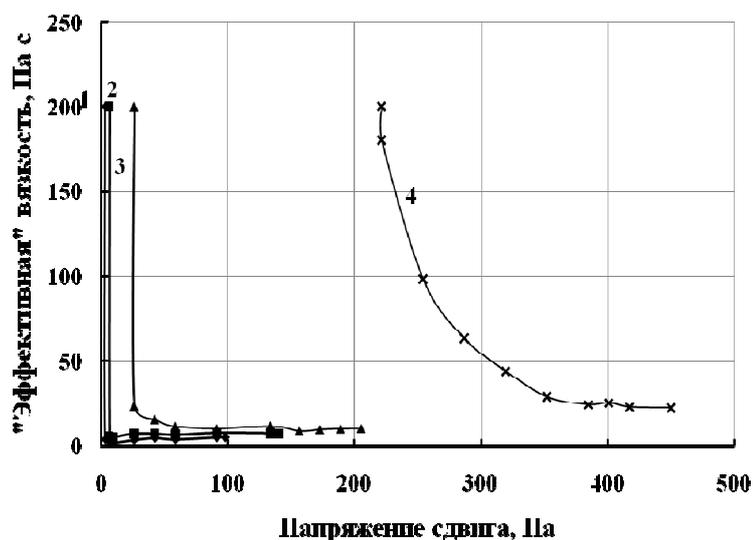


Рис. 2. Влияние суперпластификатора С-3 на реологические свойства дисперсно-зернистых систем ($S_{уд} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$; $V/T = 0,32$):
 1 - «молотый известняк – вода»; 2 - «молотый шлак – вода»;
 3 - «молотый песок – вода»; 4 - «зола – вода»

Из рисунка видно, что изменение реологических свойств дисперсных систем достаточно хорошо коррелирует с характером влияния С-3 на процессы адсорбции на поверхности частиц твёрдой фазы (см. рис. 1). Так, наибольшее снижение вязкости и Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

предельного напряжения сдвига наблюдается при введении С-3 в системы «молотый известняк – вода» и «молотый шлак – вода», для которых характерны и максимальные значения адсорбции. Большие значения вязкости в системе «зола – вода» по сравнению с системой «молотый песок – вода», несмотря на практически одинаковые значения адсорбции может быть объяснено большей дисперсностью и характером поверхности частиц золы.

Таким образом, в ходе исследований показана возможность совместного использования, минеральных компонентов различной природы и химической добавки С-3 для строительных смесей. Химический модификатор адсорбционно закрепляется на поверхности минеральных компонентов, образуя упорядоченную структуру слоёв из молекул. При этом установлено, что на поверхности частиц твердой фазы молотого известняка и шлака формируется существенно больше активных молекул С-3, выполняющих технологическую функцию (диспергирование частиц вяжущего вещества и минерального носителя). Предполагается, что это будет способствовать более полному прохождению реакций гидратации вяжущих и более равномерному распределению минерального компонента, который является структурообразующим элементом системы.

Список литературы

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. - М.: Строительство, 1998. - 768 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1974. - 352 с.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов, М.: Высш. шк., 1980. - 472 с.
4. Рахимбаев Ш.М. Некоторые принципы применения ПАВ в технологии строительных материалов // Качество, безопасность, энерго - и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века: матер. междунар. конф. - Белгород, 2000. - С. 325 - 329.

5. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - М.: Стройиздат, 1989. - 186 с.
 6. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон: Справ. пособие. - Под ред. Рамачандрана В.С. - М.: Стройиздат, 1988. - 575 с.
 7. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия:– М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.
 8. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – Киев.: Вища школа., 1977. – 136 с.
-

Леденев Андрей Александрович – к.т.н., асс. кафедры технологии строительных изделий-конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных изделий-конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.: 271-29-26; E-mail: u00066@vgasu.vrn.ru.

Перцев Виктор Тихонович – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных изделий-конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 547.56:621.039.327

Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков, Е.А. Подolina

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В СИСТЕМЕ ГЕКСАН-ХЛОРОФОРМ-ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Получены и интерпретированы экспериментальные данные по межфазному натяжению в экстракционной системе гексан-хлороформ – водно-солевой раствор м-крезола. Экстракционная система рекомендована для пробоподготовки в методике определения фенолов с помощью нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: фенол, поверхностное натяжение, высокоэффективная жидкостная хроматография

Поверхностное натяжение – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Величина поверхностного натяжения входит во многие уравнения физической и коллоидной химии. Поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. Для подвижных жидкостей она характеризует избыток свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объёме. Величина поверхностного натяжения определяется характером межмолекулярных сил, размером и геометрией молекул, их ориентацией в поверхностном слое, т.е. природой растворителя, его поверхностной активностью или поверхностной активностью находящихся в нём других веществ [1].

На границе жидкость-жидкость наблюдается межфазное поверхностное натяжение меньше, чем поверхностное натяжение на границе жидкость-газ поскольку молекулы одной жидкости притягивают к себе молекулы другой и таким образом уменьшают действие некомпенсированных сил на межфазную поверхность. Понижение межфазного поверхностного натяжения, очевидно, тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей [2]. Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом во всех отношениях, и поэтому поверхностное натяжение между ними равно нулю. Если жидкости не смешиваются или ограниченно растворимы друг в друге, то межфазное натяжение, как правило, равно разности между двумя поверхностными натяжениями несмешивающихся жидкостей. Данные по межфазному натяжению представляют большой интерес для возможной трактовки механизмов распределения фенолов. Теоретически и экспериментально обоснованные экстракционные бинарные составы, близкие к составам подвижных фаз в хроматографических методах, перспективны для осуществления пробоподготовки в хроматографическом анализе фенолов, содержащихся в водных или органических средах, а также в твёрдых полимерных материалах.

Целью данной работы явилось изучение межфазного натяжения в экстракционной системе «бинарный органический растворитель – водно-солевой раствор» в присутствии *m*-крезола.

В качестве модельной экстракционной системы выбрали систему гексан - хлороформ - водно-солевой раствор *m*-крезола. Смесь гексана с хлороформом является одной из применяемых в качестве подвижной фазы в нормально-фазовой тонкослойной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии алкил- и хлорфенолов [3].

© Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Данные о межфазном натяжении, о влиянии на него концентрации *m*-крезола, могут быть использованы не только в интерпретации механизма межфазного распределения фенолов в гидрофобных экстракционных системах, но и в оптимизации условий пробоподготовки методом жидкостно-жидкостной экстракции и для определения фенолов в пробах с применением нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В работе использовали *m*-крезол квалификации «х.ч.» («Merck», Германия), растворители – гексан, хлороформ квалификации «ч.д.а.» («Merck», Германия), воду дистиллированную, высаливатель – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ квалификации «х.ч.».

Межфазное натяжение в системе определяли следующим образом: брали 1 мл раствора *m*-крезола в гексане, хлороформе и их смеси в соотношении 1:1 ($C = 0,034; 0,060; 0,1; 0,86$ мг/мл). Отдельно готовили водно-солевой раствор: 10 мл дистиллированной воды подкисляли H_2SO_4 (2н) до pH 2...3, добавляли ~ 7,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, после растворения соли определяли межфазное натяжение.

Измерения межфазного натяжения производили с помощью сталагмометра, схематически изображенного на рис. 1 [4]. Данная методика позволяет сразу определять межфазное натяжение без применения правила Антонова [5]. На штативе закреплен стеклянный медицинский шприц объемом 1мл (в котором находился раствор *m*-крезола в растворителе). Движение поршня в шприце регулируется микрометром, стержень которого упирается в головку поршня шприца. На шприц насажен съёмный металлический капилляр с загнутым концом. Пружина служит для подачи поршня в верхнее положение при подъеме стержня микрометра. Измерительный стаканчик с водно-солевым раствором может перемещаться по вертикали с помощью подъемного устройства.

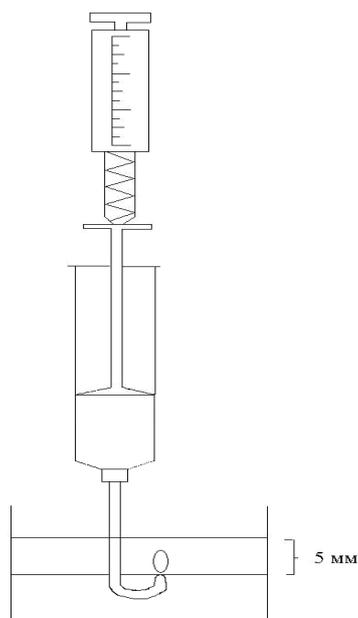


Рис. 1. Сталагмометр для измерения межфазного натяжения

Шприц заполняли раствором *m*-крезола в органическом растворителе. Для этого опускали поршень в крайнее нижнее положение, погружали капилляр в измерительный стаканчик с раствором ($C=0,034; 0,069; 0,1$ и $0,86$ мг/мл). Устанавливали его на площадку подъемника, отведя в крайнее нижнее положение. Вращая головку микрометра по часовой стрелке, опускали поршень шприца до упора. Затем, вращая винт микрометра в обратном направлении, поднимали поршень на максимально возможную высоту, засасывая в шприц раствор *m*-крезола в растворителе. Убирали стаканчик с раствором, опустив площадку подъемника в крайнее нижнее положение.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Осторожно осушали капилляр фильтровальной бумагой и погружали его в водно-солевой раствор так, чтобы кончик капилляра находился от поверхности жидкости на расстоянии не менее 5 мм.

Вращением головки микрометра опускали поршень шприца вниз, при этом выдавливается воздух, попавший в шприц при его заполнении. Когда весь воздух будет вытеснен, пускали 2...3 капли раствора *m*-крезола и прекращали перемещение поршня для того, чтобы зафиксировать начальное его положение по шкале микрометра. Возобновляли движение поршня вниз, медленно вращая головку по часовой стрелке. Выпускали 3 капли раствора *m*-крезола, отмечали по шкале микрометра и записывали конечное положение поршня. Измерения повторяли трижды и в качестве результата принимали среднее значение.

Ранее в работе [6] нами исследованы изотермы поверхностного натяжения от состава бинарных смесей растворителей, используемых в качестве подвижной фазы в различных вариантах ВЭЖХ, и в качестве экстрагентов в жидкостно-жидкостной экстракции фенолов. В данной работе для изучения свойств экстракционной системы нами изучены изотермы для системы гексан – хлороформ (рис. 2).

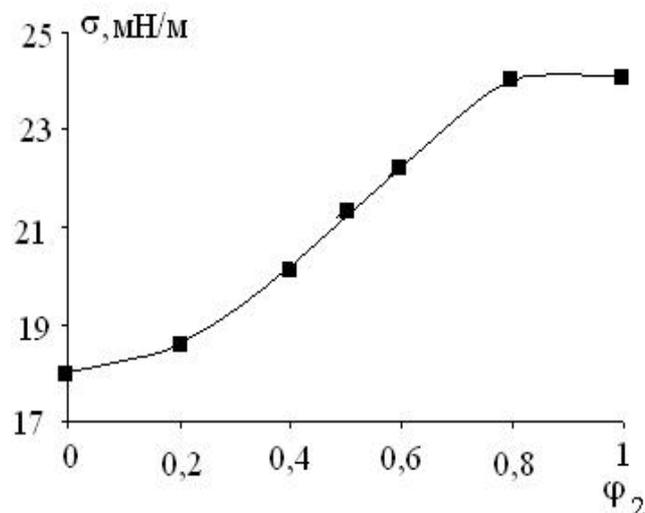


Рис. 2. Зависимость σ_{12} от φ_2 в бинарной системе: «гексан – хлороформ» при 298 К

Известно, что $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$ для неполярных смесей неэлектролитов аппроксимируется линейной зависимостью [7], а для полярных смесей неэлектролитов изотермы приобретают выраженный нелинейный характер. Полученная изотерма $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$ для бинарной смеси гексан-хлороформ нелинейна и адекватно описывается полиномом 3-й степени:

$$\sigma_{12}=\sigma_1+A\sigma_1\varphi_2+(B\sigma_2-A\sigma_1-\sigma_1)\varphi_2^2+(\sigma_2-B\sigma_2)\varphi_2^3, \quad (1)$$

Для уравнения (1) введены граничные условия: при $\varphi_2=0$ или 1 значения σ_{12} равны поверхностному натяжению исходных растворителей. В результате компьютерного анализа найдено, что для смесей гексан-хлороформ при $\sigma_1=17,99$ и $\sigma_2=24,15$, $A=-0,098$ и $B=1,735$, степень аппроксимации $R^2=0,999$. Экспериментальные значения σ_{12} были получены методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера [8]. Применение этого метода хорошо минимизирует ошибки, обусловленные изменением состава смешанного растворителя из-за испарения.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Согласно правилу Ребиндера [9] на поверхности раздела фаз водно-солевой раствор – гексан-хлороформ дифильная молекула *m*-крезола ориентируется так, чтобы обратном направлении, поднимали поршень на максимально возможную высоту, засасывая в шприц компенсировался скачок полярности, и межфазное натяжение существенно снижается. Межмолекулярные взаимодействия изменяются в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела фаз и происходят на расстоянии в несколько молекулярных слоев. В результате диффузии поверхностный слой содержит молекулы *m*-крезола, концентрация которого изменяется по толщине пограничного слоя. Из уравнений Шишковского [9] и Малова [10] следует, что для распределяемого вещества характерно предельное значение концентрации в поверхностном слое.

На рис. 3 представлены зависимости межфазного натяжения от концентрации *m*-крезола в экстракционной системе. Из этих зависимостей следует, что с увеличением концентрации *m*-крезола межфазное натяжение резко уменьшается во всех изученных экстракционных системах в диапазоне концентраций *m*-крезола 0...0,2 мг/мл, после чего наблюдается эффект насыщения.

Основной характеристикой извлекаемого соединения является его поверхностная активность – крутизна начального участка изотермы $\sigma=f(c)$. Получено, что максимальная поверхностная активность *m*-крезола наблюдается в экстракционной системе гексан-хлороформ (1:1) – водно-солевой раствор, а предельное насыщение поверхностного слоя *m*-крезолом достигается при концентрациях 0,2 мг/мл на границе органической фазы.

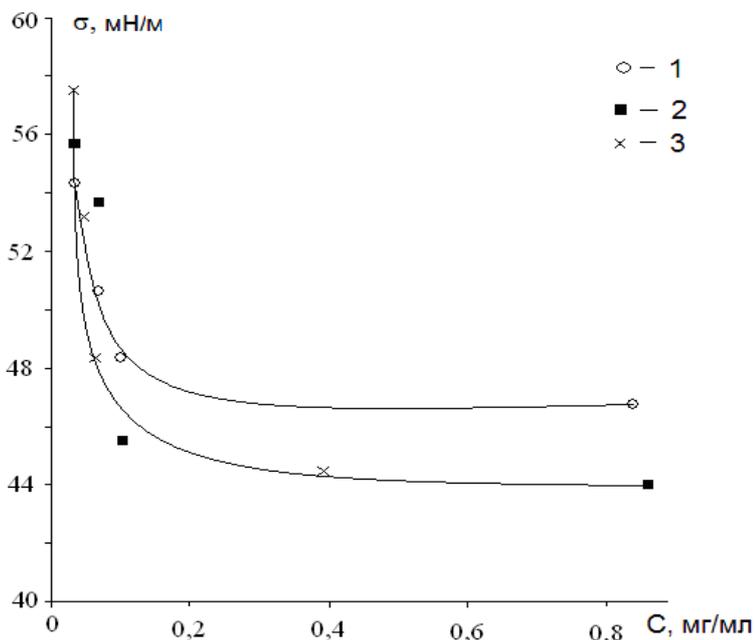


Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения от концентрации *m*-крезола для систем: 1) гексан – *m*-крезол – водно-солевой раствор; 2) хлороформ – *m*-крезол – водно-солевой раствор; 3) гексан - хлороформ (1:1) – *m*-крезол – водно-солевой раствор

m-Крезол имеет более высокое химическое сродство к воде по сравнению с компонентами экстракционной системы (его растворимость в воде равна 2,4 % (298 К), хлороформа - 1,0 % (288 К), а гексана - 0,014% (288 К) [11]. Судя по данным можно сделать вывод, что сродство *m*-крезола к воде больше, чем у гексана и хлороформа, поэтому при увеличении концентрации системы уменьшается межфазное натяжение на ее границе. Характер изменения межфазного натяжения в смешанной системе гексан-хлороформ (1:1) показывает,

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

что из поверхностного слоя вытесняется практически полностью гексан, так как межфазное натяжение становится таким же, как для системы с чистым хлороформом.

Для фенолов различного строения определены коэффициенты распределения (табл. 1), которые неаддитивно зависят от состава смешанного растворителя.

Таблица 1

Коэффициенты распределения *D* фенолов в системе водно-солевой раствор – бинарная смесь гексан – хлороформ, применяемая в нормально-фазовой хроматографии

Соединение	Объемная доля хлороформа				
	0	0,2	0,5	0,8	1
фенол	13,9	33,3	25,8	15,9	8,1
<i>o</i> -крезол	16,1	53,3	35,5	16,9	12,5
<i>m</i> -крезол	16,4	56,2	37,7	19,2	14,0
<i>n</i> -крезол	22,5	71,0	53,8	26,6	19,2
2-трет-	174	200	190	178	171

бутилфенол					
ионол	196	242	225	210	183

Коэффициенты распределения фенолов определяли при 295 ± 2 К по методике описанной в работе [12]. Относительная погрешность определения коэффициентов распределения фенолов составляла 5...8%, среднеквадратичное отклонение $S_R = 0,058 \dots 0,085$ при $P = 0,95$, $n = 5$. На рис. 4 представлена зависимость коэффициентов распределения фенолов от объемной доли хлороформа в бинарной системе. Установлено, что для системы гексан-хлороформ максимальное отклонение от аддитивности находится в области $\varphi_2 = 0,2$ и для этой же области характерны максимальные значения коэффициентов распределения.

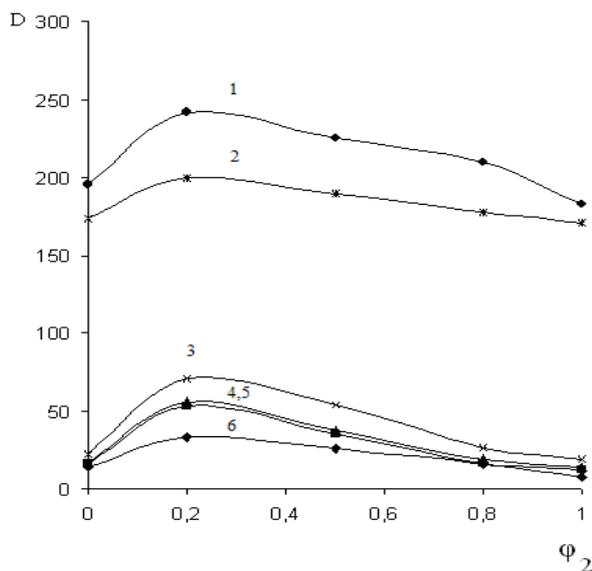


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения фенолов ($C = 1,0$ мг/мл) от объемной доли хлороформа в экстракционной системе гексан – хлороформ – водный раствор сульфата аммония ($C = 75$ масс. %): 1 - ионол; 2 – трет-бутилфенол; 3 – п-крезол; 4 – м-крезол; 5 – о-крезол; 6 - фенол

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

На рис.5 представлена блок-схема проведения анализа фенолов, в частности, м-крезола, включающая стадию жидкостно-жидкостной экстракции смесью гексан-хлороформ (8:2) с последующим определением методом микроколоночной нормально-фазовой ВЭЖХ на сорбенте типа Силасорб 600 SGX, 5 мкм, подвижная фаза гексан-хлороформ (9:1), расход 100 мкл/мин, аналитическая длина волны 274 нм. Объем удерживания ионола 200 мкл, м-крезола 305 мкл, фенол 410 мкл. Таким образом, экстрагент и подвижная фаза в предлагаемой методике имеют одинаковый качественный состав, однако для увеличения удерживания аналитов, концентрация хлороформа в элюенте уменьшена в 2 раза, что делает данную методику более привлекательной по технико-эксплуатационных характеристикам, по сравнению с методиками, в которых экстрагент и подвижная фаза имеют различный качественный и количественный состав.

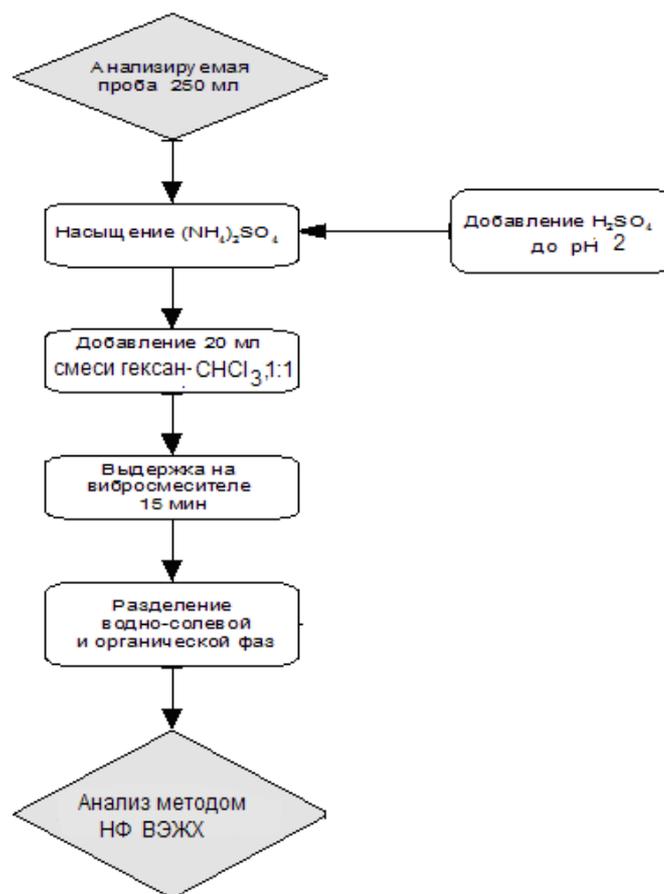


Рис. 5. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенолов в водных растворах методом нормально-фазовой ВЭЖХ

Изучено межфазное натяжение на границе раздела фаз гексан - хлороформ – водно-солевой раствор в присутствии *m*-крезола. Показано, что поверхностная активность *m*-крезола зависит от состава бинарной системы и максимум этой активности наблюдается в бинарной системе гексан - хлороформ при соотношении 1:1. Определена предельная концентрация *m*-крезола, при которой наступает

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

насыщение поверхностного слоя межфазной границы. Найдено, что поверхностная активность и максимальные коэффициенты распределения *m*-крезола и других фенолов наблюдаются в бинарной смеси гексан-хлороформ при объемной доле последнего, равной 0,2. Данная смесь успешно апробирована в качестве экстрагента, который по составу максимально приближен к составу подвижной фазы в экстракционно-хроматографической методике с использованием микроколоночной ВЭЖХ для определения фенола.

Список литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1976. - 512 с.
2. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. - М.: Высшая школа, 1973. - 208с.

3. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. - 300 с.
4. Практикум «Фармацевтическая технология». Составители: Т.Н. Пояркова, А.С. Шестаков – ВГУ: Воронеж. – 2004. – С. 35-39.
5. Хорохорина Е.А., Фан Винь Тхинь, Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Влияние структуры фенола на межфазное натяжение в экстракционных системах гексан – хлороформ – водно-солевой раствор // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 2. – С. 332-338.
6. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохорина Е.А., Подолина Е.А. Поверхностное натяжение бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, №3. – С. 438-441.
7. Новиков Е.Ф., Новоселов А.Р., Новиков И.Е. Расчет концентрационных зависимостей поверхностного натяжения ассоциированных смесей. - Вестник ТвГУ. Серия «Физика». - 2004. – № 4 (6). – С.174-179.
8. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. - М.: Химия, 1985. - 216 с.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. – 511 с.
10. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – С.Пб: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.
11. Химическая энциклопедия. - Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия». – М., 1989. – 623 с.
12. Хорохорина Е.А. Определение фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах с использованием в пробоподготовке бинарных экстракционных систем: дис....канд. хим. наук. - Воронеж, ВГУ. – 2008. – 181 с.

Хорохорина Елена Алексеевна - к.х.н., ст.пр. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chorochordina@mail.ru.
Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru
Подолина Елена Алексеевна - к.х.н., доцент кафедры химии Электростальского филиала Московского института стали и сплавов, Россия.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

УДК 544.032.72

И.Г. Кудухова, Л.В. Рудакова, С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков

МИКРОФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГРАНУЛ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Микрофотографическим методом изучены эффекты набухания гранул из неионогенных и ионогенных полимеров в водно-спиртовых растворах.

Ключевые слова: микрофотография, набухание, иониты, поливиниловый спирт, полиакриламид

Микрофотографический метод в настоящее время широко применяют для изучения морфологических изменений различных объектов, в частности, для изучения эффектов

набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов. Это обусловлено высоким уровнем развития техники и программного обеспечения для получения и обработки цифровых изображений. Цифровое видеоизображение набухающей гранулы предложено Ферাপонтовым в качестве аналитического сигнала [1]. Дальнейшее изучение объемных эффектов в растворах показало перспективность их применения в качестве интегрального показателя в химическом анализе [2-4]. Информация о кинетике набухания гранул в водно-спиртовых растворах необходима также при конструировании фильтров и разработке технологии сорбционной очистки этанола и его растворов [5]. В настоящей работе изучена формальная кинетика набухания гранул из ионогенных материалов, применяемых в сорбционной очистке водно-спиртовых растворов, а так же гранул из неионогенных материалов – поливинилового спирта (ПВС) и полиакриламида (ПАА). Алгоритм получения цифрового изображения и его обработки описан в [1, 2]. В отличие от [1, 2] окружность гранул измеряли с применением программы Pixia, ver. 4.70 e.

В табл. 1 приведены полученные данные о максимальных и минимальных значениях набухания этих гранул (относительные объемы $f=V/V_0$). Эксперимент проводили при 25 °С. Для изучения набухания применяли гранулы размером 0,50...0,75 мм формы, близкой к сферической (см. рис. 1).

Таблица 1

Объемные эффекты гранул полимеров в водно-спиртовых растворах

Марка	Тип полимера	f_{\max}	f_{\min}
AB 17 Cl ⁻	анионит сильноосновный	1,21	0,75
C 120 E H ⁺	катионит сильнокислотный	1,17	0,93
ПАА 3% сшивки	неионогенный	3,48	0,21
ПВС 20% сшивки	неионогенный	4,05	0,33
ВП 1 An	анионит сильноосновный	1,40	0,73
ВП 14 K	амфолит	1,43	0,66
WOFATIT AK 40 tech	анионит слабоосновный	1,07	0,99
WOFATIT EA 60	анионит сильноосновный	1,40	0,74
WOFATIT ES tech	анионит сильноосновный	1,66	0,67
TULSION A-2 XMP	анионит слабоосновный	1,13	0,94
TULSION A-8 XMP	анионит слабоосновный	1,20	0,85
TULSION A-23 Cl ⁻	анионит сильноосновный	1,25	0,80
TULSION A-23 P	анионит сильноосновный	1,28	0,79
TULSION T-42 Na ⁺	катионит сильнокислотный	1,38	0,72

© Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Никитина С.Ю., Рудаков О.Б.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Гранулометрический состав и форму гранул определяли по данным измерений на лазерном дифрактометре Fritsch Analysette 22 NanoTech Combi. Установлено, что гранулы рассматриваемых полимеров, выдержанные предварительно в ректификованном спирте (96 масс. %) в водно-спиртовых растворах набухают. Чем выше концентрация воды, тем сильнее эффект набухания. В работе [4] показано, что величина $\ln f$ для ПВС и ПАА прямо пропорциональна концентрации воды в водно-спиртовой смеси в широком диапазоне варьирования составов.

а)

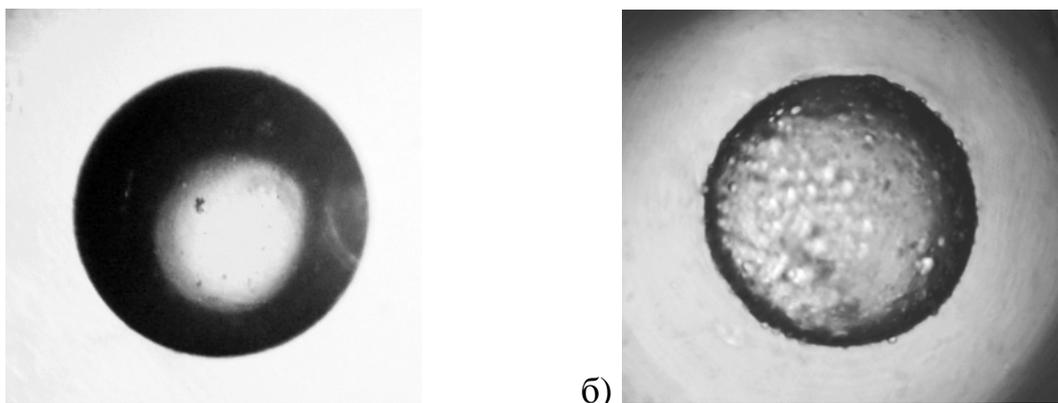
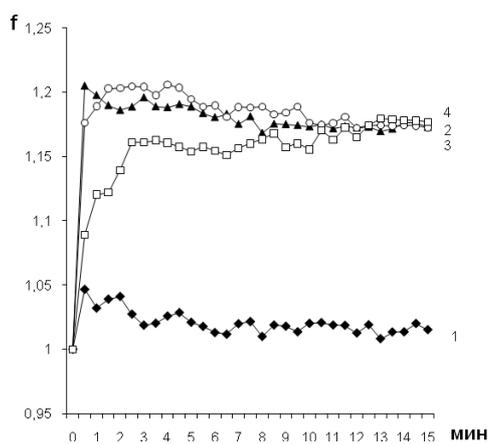


Рис. 1. Микрофотографии набухших гранул в воде: а) WOFATIT ES б) ПАА

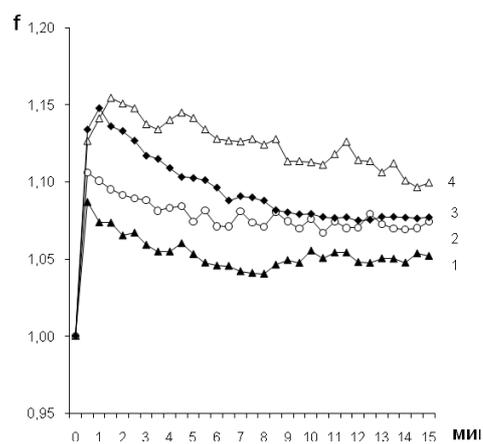
Для гранул, выдержанных в воде, наблюдается, как правило, отрицательное набухание в водно-спиртовых растворах, тем более выраженное, чем выше массовая доля этанола. Этот эффект можно назвать контракцией, хотя под этим термином в химии полимеров обычно понимают уменьшение объема всей системы в целом, а не только фазы полимера. Общее уменьшение объема системы в данной работе не измеряли.

Наиболее сильный эффект набухания наблюдали для гранул полимеров неионогенного типа (ПАА с 3% сшивкой и ПВС с 20% сшивкой) – в 3,5...4 раза в воде, для них же характерны максимальные эффекты контракции – 70-80% в 96%-ном этаноле. Достаточно сильно выраженные объемные эффекты получены также для гранул сильных анионообменных смол – максимальное набухание примерно в 1,5 раза и контракция – до 25...30%. Для использованных в эксперименте слабокислотных катионитов наблюдались лишь слабые объемные эффекты.

На рис. 2-4 приведены кинетические кривые набухания гранул различных полимеров. Кинетика набухания, как известно, определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах набухание ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. В полимерах, сохраняющих внутренние напряжения, наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением



а)

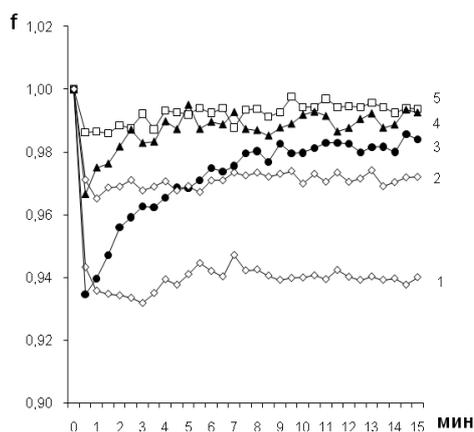


б)

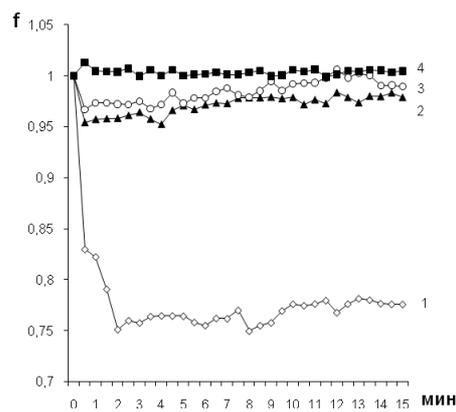
Рис. 2. Кинетика изменения f для гранул ионогенных полимеров, выдержанных в ректифицированном спирте, в водно-спиртовых растворах различной концентрации: а) анионит АВ 17 Cl⁻ (1 – 100%; 2 – 80%; 3 – 60%; 4 – 30 % об. воды); б) катионит С 120 E H⁺; 1 – 100%; 2 – 60%; 3 – 30%; 4 – 80% об. воды

Обращают на себя внимание заметные флуктуации величины f квазипериодического и стохастического типа, которые имели место на стадии, близкой к равновесному состоянию. Наиболее вероятным объяснением этих артефактов является разброс экспериментальных точек, вызванный случайной погрешностью измерения объема гранул [6]. Действительно, гранулы имеют не идеально сферическую форму и могли бы из-за вращательных перемещений в измерительной ячейке менять свое положение относительно окуляра микроскопа.

Наряду с микрофотографированием нами была выполнена микровидеосъемка процесса набухания. Она показала, что гранулы в условиях эксперимента в процессе набухания не испытывают существенных вращательных и других перемещений.



а)



б)

Рис. 3. Кинетика изменения f для гранул ионогенных полимеров, выдержанных в воде, в водно-спиртовых растворах различной концентрации: а) катионит С 120 E H⁺ (1 – 4%; 2 – 95%; 3 – 80%; 4 – 60%; 5 – 30% об. воды); б) анионит АВ 17 Cl⁻ (1 – 4%; 2 – 60%; 3 – 80%; 4 – 95% об. воды)

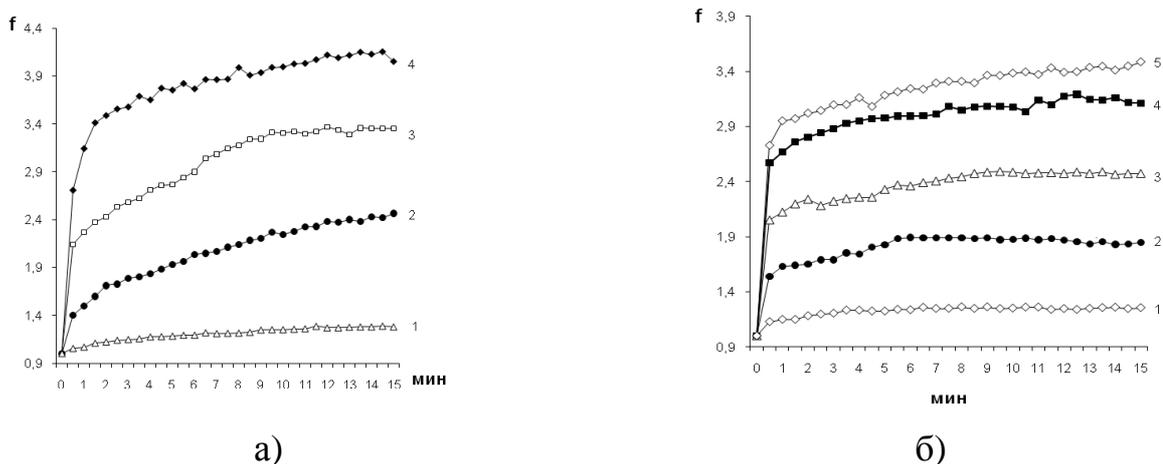


Рис. 4. Кинетика изменения f в водно-спиртовых растворах различной концентрации для гранул неионогенных полимеров, выдержанных в ректификованном спирте: а) ПВС (1 – 30%; 2 – 60%; 3 – 95%; 4 – 100% об. воды); б) ПАА (1 – 30%; 2 – 60%; 3 – 80%; 4 – 95%; 5 – 100% об. воды)

Гранулы, прозрачные в воде, мутнеют при помещении в спиртовые смеси, а мутные гранулы, выдержанные в спирте, напротив, приобретают в воде прозрачность, с градиентом от поверхности внутрь зерна.

Среди специалистов по ионному обмену (Агеев Е.П., Селеменов В.Ф., Шапошник В.А., Ферапонтов Н.Б. и др.) есть мнение, что в процессах сорбции-десорбции растворов в фазу и из фазы ионообменников может в определенных условиях проявляться колебательный характер. Так, на возможность колебательного характера процессов сорбции, например, аминокислот на ионитах и сопровождаемых их эффектов набухания, указывают экспериментальные наблюдения в работах Карпова и Селеменова [7, 8]. Теоретическое объяснение и математическое моделирование этого явления дано Тихоновым в работах [9-10]. Колебания низкой частоты наблюдаются также при диффузии через мембрану, они математически смоделированы и теоретически интерпретированы Тихоновым [11].

Колебания концентраций воды и спирта в фазе полимера около стационарного состояния можно было бы объяснить потерей устойчивости этого состояния при определенных кинетических режимах системы. Потеря устойчивости стационарного состояния является частным случаем бифуркации, т.е. изменения при определенном (бифуркационном) значении какого-либо параметра гетерогенной системы. В пространстве параметров в окрестности этой бифуркации может существовать область, где система обладает, по крайней мере, 3 стационарными состояниями, из которых 2 устойчивы, а одно неустойчиво. Автоколебания для водно-спиртовых систем могли бы иметь термокинетический характер, когда тепловой автокатализ является единственной причиной неустойчивости. Известно, что взаимодействие этанола с водой является экзотермической реакцией.

Наиболее заметен «колебательный эффект» для сильнокислотного катионита С 120 Е H^+ , для объемных эффектов которого характерны существенные релаксационные процессы на начальной стадии набухания, причиной которых является перестройка структуры полимера, он при установлении равновесия вытесняет в раствор или поглощает часть жидкости. Это выражается в том, что значение f_{max} при набухании больше равновесного $f_{равн}$, а при контракции $f_{min} < f_{равн}$.

В то же время такие авторитетные ученые, как Даванков В.А., Цюрупа М.П., Славинская Г.В. высказывают сомнение в возможности колебаний в сорбции-десорбции ионогенных веществ на ионообменниках. Эти сомнения высказаны в дискуссии, опубликованной в работе [6].

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Несмотря на отсутствие визуальных наблюдений явных смещений при видеосъемке, следует констатировать, что в использованном нами способе микрофотографии гранул, последние имеют три степени свободы: «тонуть», «всплывать», смещаться в плоскости, т.е. испытывать некое подобное броуновскому движению, вызывающие наблюдаемые скачки в значениях $f_{\text{равн}}$. Есть или нет релаксационные механохимические микропроцессы, приводящие в действие «пружины» на микроуровне, могут ответить только дополнительные эксперименты с прецизионными механическими измерениями наличия или отсутствия «дыхания» гранул, как в работе [6]. Что касается объемных эффектов для гранул неионогенных ПВС и ПАА, они выражены сильно, но в меньшей мере осложнены резкими флуктуациями. Как видно из рис. 1, гранулы этих материалов имеют макропористую структуру. При наличии макропор, по-видимому, не возникает препятствий потокам раствора на границе раздела фаз, которые не приводят к заметным смещениям гранул и наблюдаемым на цифровых фотографиях случайным скачкам размеров гранул, которые можно отнести к разряду «шумов».

И все же сомнения остаются, они заложены идеями биофизика Шноля С.Э., который показал высокую вероятность колебательных режимов не только в биохимических реакциях, но и практически в любых физико-химических процессах [12]. Исследователи, пользуясь обычно принципом «лезвия Оккама», относят замечаемые флуктуации к «шумам», чтобы не приумножать сущностей при интерпретации наблюдаемых явлений.

Список литературы

1. Ферাপонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. - 2007. - Т. 62, №10. - С. 1028.
2. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Полянская Н.К., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, № 4. - С. 699.
3. Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферাপонтов Н.Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010. - Т. 10, №4. С. 589.
4. Кудухова И. Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферাপонтов Н.Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010. - Т. 10, №5. - С. 759.
5. Никитина С.Ю., Кудухова И.Г., Рудаков О.Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010. - Т. 10, №5. - С. 786.
6. Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А. // Журн. физич. химии. - 2009. - Т. 83, №5. - С. 996.
7. Карпов С.И., Селеменев В.Ф. // Журн. физич. химии. - 2001. - Т. 75, №2. - С. 323.
8. Карпов С.И., Селеменев В.Ф. // Сорбцион. и хроматографические процессы. - 2001. - Т. 1, №3. - С. 380.
9. Тихонов Н.А. // Журн. физич. химии. - 2007. - Т. 81, №8. - С. 1466.
10. Тихонов Н.А. // Сорбцион. и хроматограф. процессы. - 2007. - Т. 7, №4. - С. 556.
11. Тихонов Н.А. // Журн. физич. химии. - 2010. - Т. 84, №8. - С. 1506.
12. Шноль С. Э. Космофизические факторы в случайных процессах. — Stockholm (Швеция): Svenska fysikarkivat, 2009. - 388 с.

Кудухова Инга Гаёзовна - аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru.

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., ст. научн. сотр. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru.

Рудакова Людмила Васильевна - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко. E-mail: vodoley65@mail.ru.

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)-2717617; E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru.

ПОЖАРНАЯ И АВАРИЙНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 624.042.5

А.М. Зайцев, Д.С. Черных

К ВОПРОСУ УЧЕТА НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ АППРОКСИМАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СТАНДАРТНОГО ПОЖАРА МАТЕМАТИЧЕСКИМИ ФОРМУЛАМИ

Представлены результаты исследований по аппроксимации температурного режима стандартного пожара математическими формулами. Показано, что учет начальной температуры стандартного пожара за счет прибавления к математической формуле начальной температуры пожара, при длительных пожарах, может привести к значительным погрешностям при определении огнестойкости строительных конструкций.

Ключевые слова: стандартный пожар, температурный режим, математическая аппроксимация, погрешность

Проведение экспериментальных исследований на огнестойкость строительных конструкций, которые проводятся в различных странах, требует больших материальных затрат и времени. К тому же во многих случаях изменение температуры в огневых камерах имело значительное расхождение. Поэтому с целью унификации проведения экспериментальных исследований и возможности сравнения полученных экспериментальных результатов в лабораториях различных стран, международной организацией по стандартизации ИСО, в 1961 г. было принято решение, в соответствии с которым, температура в огневых камерах должна изменяться со временем по определенной зависимости: время – температура и задавалась в табличной форме. Впоследствии эту зависимость стали и стали называть стандартной кривой. Эти значения температур были приняты как наиболее жесткие, которые возможны в помещениях жилых и общественных зданий, на основе многочисленных экспериментальных исследований температурных режимов пожаров в помещениях. Принятие такого стандарта позволило снизить стоимость экспериментальных исследований огнестойкости строительных конструкций проводимых в различных странах; позволяет унифицировать результаты экспериментальных исследований, дает возможность сравнивать полученные результаты, анализировать влияние различных параметров и факторов на предел огнестойкости исследуемых конструкций, производить их обобщение, и, наконец, разрабатывать расчетные методики, значительно уменьшающие материальные и временные расходы.

В дальнейшем, при разработке расчетных методов определения прогрева строительных конструкций при пожарах, зависимость температуры стандартного пожара от времени стали представлять в виде математических формул. В [1,2] представлен подробный анализ математических формул, описывающих температурный режим стандартного пожара, которые в основном представляют собой логарифмические, экспоненциальные или степенные функциональные зависимости температуры пожара от времени. Наибольшее применение в теоретических и практических исследованиях нашли следующие формулы:

$$t = t_o + 345 \lg(8\tau + 1), \quad (1)$$

где: t – температура пожара, °С;

t_o – температура окружающей среды (начальная температура пожара), °С;

τ – время пожара, мин.

© Зайцев А.М., Черных Д.С.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Уравнение (1) имеет простой вид, построенное в логарифмической анаморфозе представляет собой прямую линию, удобно в практическом применении и при аналитических исследованиях. В [3, 4] предложены формулы экспоненциального типа

$$t(\tau) = t_o + 1325 - 430e^{-0,2\tau} - 270e^{1,7\tau} - 625e^{-19\tau} \quad (2)$$

где: t_o – начальная температура, °С; τ – время, ч.

Используются также формулы в виде степенной зависимости типа [5, 6]

$$t = t_o + 504\tau^{0,148} \quad (3)$$

где: t – температура пожара, °С; t_o – начальная температура пожара, °С; τ – время, мин.

Нами предложены два уравнения для аппроксимации температурного режима стандартного пожара [1] в виде экспоненциальной и логарифмической зависимостей. При этом наиболее приемлемой, при решении задач прогрева строительных конструкций при пожарах оказалось следующее уравнение

$$t = 925 + 150 \cdot \ln(\tau + \epsilon); \quad (4)$$

где: t – температура пожара, °С; τ – время, ч; ϵ – параметр, имеющий размерность времени, введенный для задания начальной температуры пожара при $\tau=0$.

Согласно ГОСТ 30247.1, температура стандартного пожара определяется в зависимости от времени следующим уравнением:

$$t = 345 \lg(0,133\tau + 1) + t_e, \quad (5)$$

где τ – время нагрева, с; t_e – начальная температура, °С.

Максимальная погрешность аппроксимации стандартной кривой, приведенными формулами имеет место до $\tau=5$ мин и не превышает 3,5%.

В [1, 2] приведен подробный анализ приведенных формул. Показано, что стандартную кривую можно представить в виде логарифмической, степенной или экспоненциальной зависимостей. Время в формулах задается в часах или минутах, однако в любой формуле можно перейти от часов к минутам или секундам путем несложного преобразования. Следует отметить также, что от вида функции в значительной степени зависит возможность получения приемлемых для практического использования аналитических расчетных формул, например, для исследования прогрева строительных конструкций расчетным путем. Представленные формулы могут оказаться полезными при аппроксимации температурных режимов реальных пожаров функциональными зависимостями.

Вместе с этим следует обратить внимание на системную ошибку, характерную для большинства приведенных формул, где начальная температура пожара задается в виде слагаемого t_o . До настоящего времени такой подход к учету начальной температуры пожара не вызывал никаких сомнений.

Очевидно, что такая аппроксимация табличных значений температуры стандартного пожара, вносит погрешность, и она составляет 20 °С. Эта погрешность незначительна, и ею можно пренебречь. Тем более что при испытаниях стандартом допускается отклонения (в %) температуры в огневой камере от 5 до 45 мин, соответственно, от $\pm 15\%$ до $\pm 5\%$. А согласно СНиП 21-01-97, требуемые минимальные значения пределов огнестойкости

несущих элементов зданий составляют 2 часа. Поэтому погрешность отклонения от табличных значений температуры со временем (за счет прибавки 20 °С) уменьшается и для 2-х часов огневого воздействия она не превышает 1%, и поэтому на нее не обращают внимание.

Однако, учитывая то, что в последнее время большое внимание уделяется крупным пожарам на промышленных предприятиях, складских помещениях, высотных административных и общественных зданиях, тоннелях, в которых пожары могут продолжаться длительное время, требуемый предел огнестойкости может составлять 6 часов. В этой связи большое внимание необходимо уделять также огнестойкости строительных конструкций. С этой целью с 1 мая 2009 г. введен «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», в соответствии с которым требуемый предел огнестойкости строительных конструкций повышается до 6 часов.

В связи с этим отметим, что учет рассмотренными формулами начальной температуры пожара, путем простого прибавления к расчетной формуле начального значения температуры пожара в виде слагаемого t_0 , приводит к стабильному завышению табличных значений температуры, регламентированных стандартом, как это представлено в ГОСТ 30247.1, где температура стандартного пожара изменяется в зависимости от времени в соответствии с табл. 1

Таблица 1

Изменение температуры стандартного пожара со временем

Время, мин	t , °С	Время, мин	t , °С	Время, мин	t , °С
5	576	50	915	120	1049
10	679	60	945	150	1082
15	738	70	970	180	1110
20	781	80	990	210	1133
25	810	90	1000	240	1153
30	841	100	1025	270	1170
40	885	110	1035	300	1186

Из табл. 1 видно, что все значения температур, регламентированных стандартом ИСО, завышены на 20 °С.

Поэтому такой подход к учету начальной температуры пожара можно считать не корректным как с дидактической, так с методической и практической точек зрения.

Во – вторых, если обратим внимание на динамику роста температуры стандартного пожара до и после 2-х часового огневого воздействия, то можно обратить внимание, на значительные расхождение градиентов при- роста температуры до и после этого времени. После 2 часов значительно снижается темп роста температуры стандартного пожара: с 2 до 3 час он составляет 61 °С; с 3 до 4 час – 43 °С; с 4 до 5 час - 33 °С; с 5 до 6 час - 27 °С соответственно (рис. 1).

Из рис. 1 следует также, что после 2 часов огневого воздействия погрешность, внесенная в математическую формулу, аппроксимирующую стандартный пожар, путем прибавления значения начальной температуры в 20 °С, может дать погрешность по времени достижения заданной стандартной температуры пожара от 0,3 до 0,74 часа.

Из этого следует, что при расчетах прогрева строительных конструкций увеличение стандартных значений температуры пожара на 20 °С, равнозначно уменьшению времени

огневого воздействия стандартного пожара на исследуемые конструкции. Следовательно, это может привести к времени) аппроксимации по формуле (1).

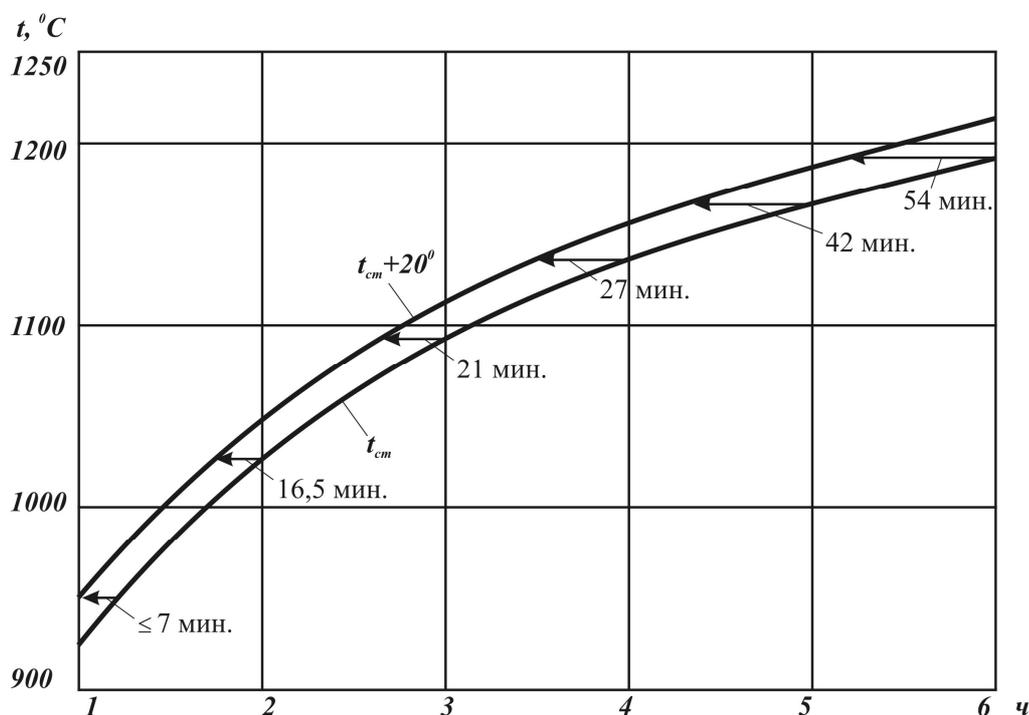


Рис. 1. Графики стандартного пожара по формулам (1) и (1а).

Показана погрешность (по значительной погрешности при расчетах времени прогрева и, соответственно, фактического предела огнестойкости конструкций. Значение этой погрешности для различных конструкций будет разным. Но одно можно с уверенностью сказать, что такая, наперед задаваемая погрешность в математической формуле температурного режима стандартного пожара, может привести к занижению фактических пределов огнестойкости строительных конструкций, определяемых расчетным путем, а, следовательно, и к снижению их огнестойкости после реальных пожаров.

Отмеченные недостатки можно устранить, если начальную температуру пожара учитывать аналогично формуле (1.4). Следовательно, формулу (1) можно представить в виде

$$t = 345 \lg(8\tau + \epsilon_1), \quad (1a)$$

где: ϵ – параметр, имеющий размерность времени, введенный для задания начальной температуры пожара при $\tau=0$. Формулу (5) можно представить в виде уравнения (5а)

$$t = 345 \lg(0,133\tau + \epsilon_2), \quad (5a)$$

где τ - время нагрева, с; t_e - начальная температура, °C.

Параметр ϵ для формул (4), (1а) и (5а) рассчитан и представлен в табл. 2. При этом следует подчеркнуть, что параметр ϵ введен только для задания температуры пожара в начальный период. После 0,1 часа он уже не оказывает никакого влияния на расчетное значение температуры пожара, поэтому этим параметром можно пренебречь при расчетах температуры прогрева строительных конструкций.

Таблица 2

Значение параметров ε , ε_1 и ε_2 для различных значений начальных температур пожара

$t_0, ^\circ\text{C}$	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40
$\varepsilon \cdot 10^4$	16,14	17,35	18,36	19,63	20,93	22,43	24,07	25,8	27,4
ε_1	0,77	0,82	0,87	0,94	1	1,07	1,14	1,22	1,31
ε_2	0,77	0,82	0,87	0,94	1	1,07	1,14	1,22	1,31

Список литературы

1. Зайцев А.М., Крикунов Г.Н., Яковлев А.И. Расчет огнестойкости элементов строительных конструкций. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1982. – 116 с.
2. Мозговой Н.В., Зайцев А.М. Анализ функциональных зависимостей температурной кривой стандартного пожара. Научный вестник ВГАСУ. Серия «Строительство и архитектура». - 2008. - №3 (11). – С. 196-199.
3. Куомо С. Огнестойкость конструкций и ее определение. Система защиты от огня / Пер. с итал. - Рим, 1968. - Ч. 1-3. - 186 с.
4. Ковач К., Мейсарош Д. Расчет огнестойкости конструкций зданий / Пер. с венгерск. - Будапешт, 1970. – 205 с.
5. Лай Т. Распределение температуры в колоннах зданий при пожаре / В кн.: Теплопередача. - М.: 1977. - №4. - С. 118 -126.
6. Lie T.T., Stanzak W.W. Fire resistance of protected steel columns. - «Enq. J». - USA, 1973. - V. 10, № 3. - P. 82 -94.
7. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (Федеральный закон от 22.07.2008 № 123 – ФЗ). - Новосибирск: Сиб. унив. изд – во, 2008. – 144 с.

Зайцев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел.: (473)2369350; (473)2713000.

Черных Дарья Сергеевна – аспирант доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

А.М. Зайцев, А.В. Заряев, А.Н. Лукин, О.Б. Рудаков

ВЫХОД ТОКСИЧНЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТДЕЛОЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РАННЕЙ СТАДИИ ПОЖАРА

В работе рассматривается вопрос о выделении вредных веществ из строительных и отделочных материалов при воздействии на них высокой температуры пожара. При этом обращено внимание на начальную стадию пожара при температуре среды ниже 250-300 °С, до температуры воспламенения материалов, когда происходит интенсивное выделение вредных летучих веществ.

Ключевые слова: *вредные вещества, ДВП, линолеум, воздействие пожаров*

Пожары наносят значительный ущерб экономике нашей страны и приводят к большим человеческим жертвам. Так в 2003 году на пожарах погибло более 18 тысяч человек, при этом около 80% человеческих жертв, связано с отравлением угарным газом, токсичными веществами продуктов горения и термического разложения строительных и отделочных материалов. Согласно ГОСТ 12.1.004.-91 [1], допустимый уровень вероятности гибели людей должен быть не более 10^{-6} в год в расчете на человека. В нашей стране по статистике в 2003 г. на пожарах погибло 18426 чел., а население России составляло 147 млн. чел. Следовательно, для каждого россиянина риск погибнуть при пожаре составил $9 \cdot 10^{-5}$ (чел/год), т. е. на 2 порядка превысил уровень, зафиксированный в ГОСТе и на порядок планетарный уровень [2].

1. Выделение в атмосферу вредных веществ при горении и прогреве материалов

В этой связи необходимо отметить, что согласно СНиП 21-03-97*, пожарная опасность строительных материалов определяется следующими пожарно-техническими характеристиками: горючестью, воспламеняемостью, распространением пламени по поверхности, дымообразующей способностью и токсичностью продуктов горения. Из этого следует, что многие вредные летучие вещества, которые выделяются из прогреваемых материалов в процессе пожара до температуры их воспламенения не учитываются никаким нормативным документом и этому необходимо уделять большое внимание. Необходимо отметить также, что при высокой температуре многие вредные продукты горения уничтожаются, тогда как в начальной стадии пожара этого не происходит. Согласно статистике, большинство пожаров в России происходит в зданиях (примерно 79%), при этом на объектах жилого сектора, в среднем за 5 лет -78% [3]. Исходя из этого, можно на первом этапе исследовать наиболее распространенные в жилищном секторе строительные и отделочные материалы. Очевидно, что состав и свойства отделочных материалов формируют в значительной степени опасные факторы пожара. Так от воздействия продуктов горения гибнет в среднем более 72%, при этом качественный и количественный состав продуктов горения, их токсичность во многом зависит от состава и свойств строительных материалов, обстановки помещений горючими материалами. Кроме того, эти факторы оказывают влияние на температуру пожара (около 18% погибших), на низкую концентрацию кислорода на месте пожара (около 5% погибших).

При пожарах от горения различных материалов, особенно полимерных выделяется в окружающую среду большое количество различных вредных веществ, в том числе диоксинов, имеющих очень низкое значение ПДК и которые эффективно уничтожаются только при температуре более 1150 °С. Об образовании диоксинов свидетельствуют факты их обнаружения при горении практически всех органических соединений в присутствии галогеносодержащих веществ и соединений металлов [4-7]. В отличие от многих процессов горения при пожаре нельзя предотвратить или снизить уровень поступления диоксинов и дибензофуранов в окружающую среду, если не изменить рецептуру многих полимерных материалов, которые используются в строительстве и интерьере современных зданий.

Перечень вредных веществ, приведенных в [4-7], определялся при развитом пожаре, когда температура достигала 600 °С и более. При высоких температурах структура летучих продуктов горения отличается от структуры летучих продуктов при низкой температуре пожара, особенно для полимерных материалов, которые имеют температуру термической деструкции (250-600 °С). Поэтому о летучих продуктах термической деструкции веществ и материалов на ранней стадии пожара можно судить в основном по результатам лабораторных испытаний.

В данной работе рассматривается выделение вредных летучих веществ из широко применяемых в строительстве древесностружечных плит (ДВП) и поливинилхлоридного линолеума. В [6] экспериментально, с помощью снятия дериватограм и взятия газовых проб выявлены экологически опасные летучие компоненты формальдегид и винилхлорид, которые выделяются из древесностружечных плит со связующим из фенольной смолы поливинилхлоридного линолеума на начальной стадии пожара, при температуре кипения связанного формальдегида равной 83,5 °С и температуре кипения связанного винилхлорида равной 88 °С. В этой же работе получено уравнение определяющее концентрацию вредных веществ в воздухе при его кипении

$$C_i = ПДК_i + K_i \sqrt{T} \theta e^{-\frac{E_{ai}}{RT}} \left(\sqrt{\frac{T_{ki}}{T}} e^{\frac{E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ki}} \right)} - 1 \right), \quad (1)$$

где: ПДК – предельно допустимая концентрация *i*-го вещества; *T* – абсолютная температура при которой измерено ПДК; θ – время кипения; *R* – универсальная газовая постоянная; *K_i* – постоянная величина, которая зависит от характеристик молекул и характера столкновений; *E_{ai}* энергия активации *i*-го вещества; *T_{ki}* – температура кипения *i* – го вещества.

Зная объем вещества *V* с температурой, равной температуре кипения *T_{ki}*, можно найти массу летучих компонентов *i* - го вещества, выделяющихся в атмосферу в начальной стадии пожара

$$m_i = C_i V \quad (2)$$

где *C_i* - определяется по формуле (1).

2. Расчет прогрева материалов при пожаре и выделения вредных веществ

В твердых телах температура кипения достигается в разных точках пространства в разные моменты времени. Поэтому объем *V* является функцией времени прогрева вещества до температуры кипения.

Древесностружечная плита и линолеум можно рассматривать как неограниченные пластины, поскольку их толщина гораздо меньше их длины и ширины. Для пластины, объем материала из которого происходит испарение $V = S \cdot x$, где *S* - площадь пластины, *x* - толщина прогретого слоя пластины до температуры кипения.

Для определения распределения температуры по толщине пластины $t(x, \tau)$ (τ - текущее время) рассмотрим решение уравнения нестационарной теплопроводности. Уравнение нестационарной теплопроводности вместе с граничными условиями для этого случая имеет вид [8]

$$\begin{cases} \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2} \\ t(x, \tau)|_{\tau=0} = t_0 \\ \lambda \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad \lambda \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta} - \\ -\alpha \cdot [t_p(\tau) - t(x, \tau)] \Big|_{x=\delta} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где a - коэффициент температуропроводности; λ - коэффициент теплопроводности; α - коэффициент теплоотдачи; t_0 - начальная температура; $t_p(\tau)$ - изменяющаяся со временем температура среды; δ - координата полутолщины пластины.

Наличие во втором граничном условии системы уравнений (3) изменяющейся со временем температуры пожара $t_p(\tau)$ усложняет решение этой системы уравнений по сравнению с известными случаями.

Однако, проделав ряд преобразований [8, 9], нами получено аналитическое решение удобное для практического применения

$$t(x, \tau) = t_p(\tau) + (t_0 - t_p(0)) \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \frac{x}{\delta} \int_0^{\tau} f(v) \cdot e^{-\mu_n^2 \frac{a}{\delta^2} (\tau-v)} dv, \quad (4)$$

где:

$$A_n = \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n},$$

μ_n - корни характеристического уравнения:

$$ctg \mu = \frac{\lambda}{\alpha \delta} \mu$$

Для получения решения о температурном поле в неограниченной пластине, нагреваемой температурным режимом пожара, пропорциональным стандартной кривой воспользуемся уравнением (5)

$$t_p(\tau) = t_0 + \psi 149,83 \ln(480\tau + 1), \quad (5)$$

где τ - время, ч; ψ - коэффициент пропорциональности.

Перейдем к решению задачи по определению количества формальдегида, который выделяется с поверхности S древесностружечной плиты [10], с учетом не одновременного прогрева плиты по толщине до температуры кипения t_{ki} , где $t_{ki}=83,5$ °C и разрешим уравнение (4) относительно координаты x . В результате получим функциональную зависимость координаты $x = \varphi(\tau, t_{ki})$. Это уравнение определяет значение координаты x , в которой к моменту времени τ температура достигает температуры кипения t_{ki} . Тогда количество вещества, которое выделяется с поверхности S при достижении в точке x температуры кипения t_{ki} равно:

$$m_i = C_i x S = C_i \varphi(\tau, t_{ki}) S. \quad (6)$$

Удельное количество формальдегида определяется соотношением

$$p_i = m_i / S = C_i \varphi(\tau, t_{ki}). \quad (7)$$

Для определения x выберем параметры древесностружечных плит необходимые для расчета $t(x, \tau)$ по (4). Теплоёмкость легких древесностружечных плит $c_1=0,33$ Вт·ч/кг·град, теплопроводность $\lambda_1=0,04$ Вт/м·град, плотность $\rho_1=200$ кг/м³, тогда температуропроводность $a_1=6 \cdot 10^{-4}$ м²/ч, а параметр Био $Bi_1 = \alpha \delta / \lambda_1 = 5,217$, где $\delta=9 \cdot 10^{-3}$ м – полутолщина плит, α – коэффициент теплоотдачи, согласно [11, 12] равный $\alpha = 11,63 \exp(0,0023tp)$ Вт/м², tp – температура пожара, при расчете выбрана равная среднему значению $t_p=327,5$ °С [8]. Для более тяжелых плит $c_2=0,556$ Вт·ч/кг·град, $\lambda_2=0,09$ Вт/м·град, $\rho_2=700$ кг/м³, $a_2=6 \cdot 10^{-4}$ м²/ч и $Bi_2=2,319$ [9]. Температура пожара выбиралась по (5) при $\psi=0,37$ [8]. График зависимости координаты прогрева x до температуры кипения для двух случаев показан на рис. 1 ниже приведена шкала температур.

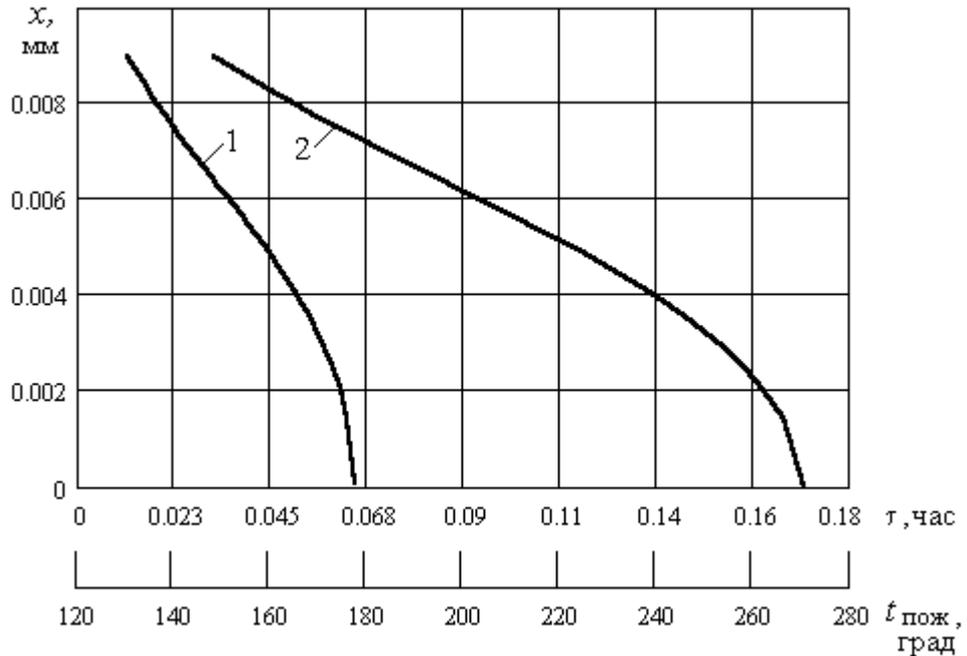


Рис. 1. Зависимость глубины прогрева древесностружечной плиты до температуры кипения

В более легких плитах (кривая 1), температура кипения достигается быстрее, чем в тяжелых (кривая 2) по всей толщине. Для определения удельного выхода формальдегида подставим формулу (1) в формулу (7) и тогда получим

$$p_i = \left[ПДК_i + K_i \theta \left(\sqrt{T_{ki}} \exp(-E_{ai}/RT_{ki}) - \sqrt{T} \exp(-E_{ai}/RT) \right) \right] \varphi(x, t_{ki}) \quad (8)$$

Полагая, что мощность источника тепла и градиент нарастания температуры на пожаре больше чем в эксперименте по сжиганию древесностружечной плиты, примем что

фронт прогрева плиты и фронт выкипания формальдегида движутся синхронно. Фронт выкипания смещен во времени относительно фронта прогрева на время кипения, которое согласно экспериментальных данных из [6] принимаем $\theta=2$ мин. На рис.2 представлены графики выхода формальдегида из плиты построенные по формуле (8) для легких (линия 1) и тяжелых плит (линия 2). Внизу приведена шкала температур пожара.

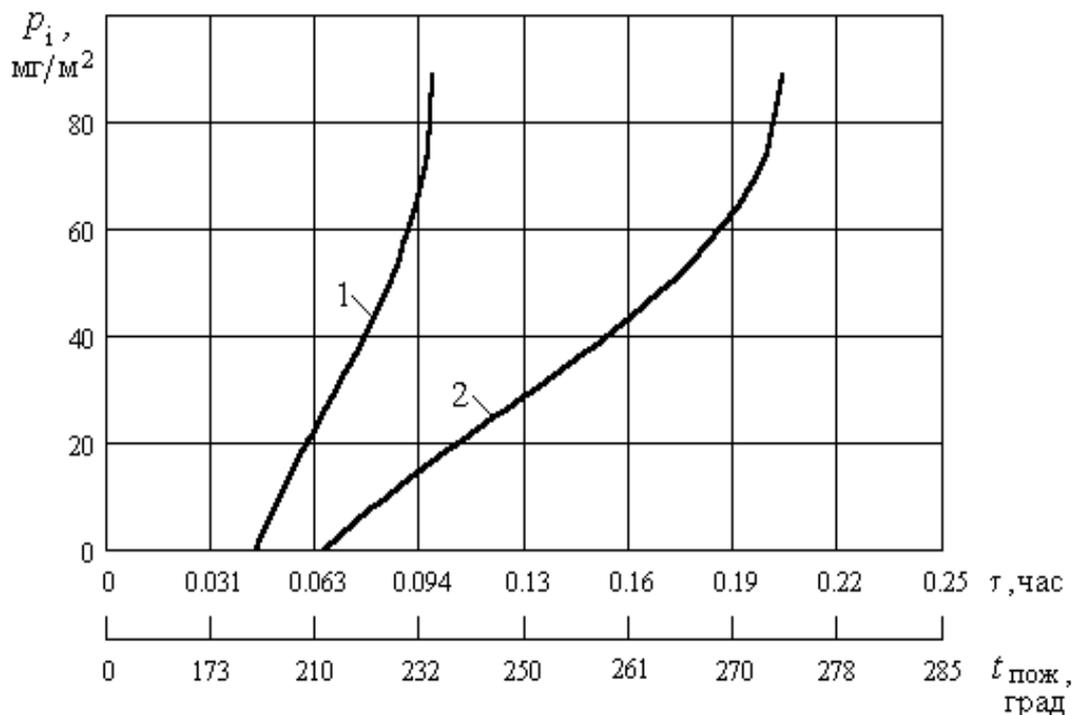


Рис. 2. Зависимость удельного выделения массы формальдегида от времени пожара

Как видно из рис. 2 выделение формальдегида из легких плит идет интенсивней, чем из тяжелых. Выход формальдегида из легких плит начинается через 3 мин после пожара 192 °C и заканчивается через 6 мин при температуре пожара 235 °C. Выход формальдегида из тяжелых плит начинается через 4 мин после начала пожара при температуре пожара 210 °C и заканчивается через 12 мин при температуре пожара 274 °C.

Таким образом, за 12 мин после начала пожара весь формальдегид выходит из плиты, когда температура пожара не превосходит 274 °C.

Выводы

Огромные людские потери в нашей стране при пожарах в основном происходят за счет отравления токсичными продуктами горения и термического разложения строительных материалов и предметов интерьера помещений. Поэтому необходимо обратить внимание на ранние стадии пожара, при которых происходит прогрев строительных и отделочных материалов с интенсивным выделением вредных летучих веществ, отрицательно воздействующих на здоровье людей вплоть до летального исхода. Этот процесс происходит еще до воспламенения горючих материалов.

В работе решена задача прогрева пластины при различных режимах изменения температуры внешней среды, в том числе и для условий стандартного пожара. Определено количество загрязняющих веществ, выделяющихся при пожарах в атмосферу с учетом ***Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета***

времени прогрева строительных материалов.

Однако, действующие на сегодня нормативные документы, в частности СНиП 21-01-97*, пожарную опасность строительных материалов определяют на стадии их горения. С другой стороны, санитарно-гигиенические сертификаты на строительные и отделочные материалы выдаются для условий их эксплуатации при нормальных температурах. Поэтому, необходимо проведение организационных и технических мероприятий для снижения отрицательных последствий от выхода вредных летучих компонентов из различных материалов при прогреве от воздействия высокой температуры пожара, до температуры их воспламенения.

Список литературы

1. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования. - М. - 1992.
2. Брушлинский Н.Н. и др. О динамике пожарных рисков и управлении ими // Пожарное дело. - 2002, №9. - С. 16-18.
3. Туркин Б.Ф. Состояние пожарной безопасности. Тенденции и прогноз изменения обстановки с пожарами // Пожарная безопасность, информатика и техника. – 1997. - №2. – С. 46-57.
4. Щеглов П.П., Иванников В.Л. Пожароопасность полимерных материалов .- М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.
5. Исаева Л.К. Экология пожаров, техногенных и природных катастроф // Учеб. пособие. – М.: Академия ГПС МВД России, 2000. - 301 с.
6. Заряев А.В. Разработка метода защиты окружающей среды от горения строительных материалов по экологическим последствиям пожаров: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Воронеж: ВГАСА, 2000. – 20 с.
7. Зайцев А.М., Грошев М.Д., Рудаков О.Б. Пожары в России, их влияние на здоровье людей и загрязнение окружающей среды // Научный вестник ВГАСУ. – Воронеж: Изд – во ВГАСУ. – 2008. – Вып. 2. – С. 113 – 120.
8. Зайцев А.М., Крикунов Г.Н., Яковлев Ф.И. Расчет огнестойкости элементов строительных конструкций. – Воронеж: Изд – во Воронеж. госуд. ун -та, 1982. - 116 с.
9. Зайцев А.М., Заряев А.В. Прогрев железобетонных конструкций при пожаре // Изв. вузов. Серия «Строительство» . – 1996. - №6. – С. 9-12.
10. Строительные материалы: Справочник // А.С. Болдырев, П.П. Золотов, А.Н. Люсов и др. – М.: Стройиздат, 1989. – 567 с.
11. Дечев Д.Д. Методика расчета огнестойкости строительных конструкций с учетом температурных режимов реальных пожаров: Автореф. дис. канд. техн. наук. - М., 1990. – 18 с.
12. Романенко П.Н., Кошмаров Ю.А., Башкирцев М.П. Термодинамика и теплопередача в пожарном деле. – М.: Изд-во ВШ МВД СССР, 1977. – 415 с.

Зайцев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Тел. (473)2369350, (473)2713000.

Заряев Александр Васильевич – д.т.н., профессор Воронежского института МВД;

Лукин Александр Николаевич - д.т.н., профессор Воронежского института МВД;

Рудаков Олег Борисович - профессор, д.х.н., зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.: (473)2369350; E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

УДК 536.468

А.М. ЗАЙЦЕВ, М.Д. ГРОШЕВ, Д.С. ЧЕРНЫХ

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПРОГРЕВА ТЕРМИЧЕСКИ ТОНКИХ ТЕЛ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ РЕАЛЬНЫХ
ПОЖАРОВ**

Представлено аналитическое решение задачи прогрева термически тонких тел (Bi), таких как лакокрасочные покрытия, незащищенные металлические конструкции при температурных режимах реальных пожаров

Ключевые слова: *прогрев, строительные конструкции, пожар*

Ввиду малого термического сопротивления некоторых строительных и отделочных материалов, их прогрев при огневом воздействии происходит равномерно по поперечному сечению. Следовательно, теплосодержание элемента сечения конструкции в любой момент времени равно количеству тепла, поступающего в конструкцию через поверхность нагрева. В этом случае математическая постановка задачи сводится к решению дифференциального уравнения первого порядка, получаемого на основе баланса поступающего в конструкцию тепла в процессе пожара, и роста температуры в рассматриваемом сечении. Таким образом, поставленная задача, например для стальных конструкций, будет описываться следующим уравнением

$$c \cdot \rho \cdot V \cdot \frac{dt_m}{d\tau} = \alpha \cdot F \cdot (t_p(\tau) - t_m(\tau)), \quad (1)$$

где: c – удельная теплоемкость стали, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{°C}$; ρ – плотность стали, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; V – объем рассматриваемого элемента, м^3 ; α – коэффициент теплоотдачи, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{°C}$; $t_p(\tau)$ – температура реального пожара, °C ; $t_m(\tau)$ – температура стали, °C ; F – поверхность теплообмена, м^2 .

Для получения функциональной зависимости изменения температуры металла со временем, с учетом изменения температуры реального пожара пропорционально стандартной кривой, подставим в уравнение (1) вместо $t_p(\tau)$ выражение функции пропорциональной стандартному пожару [1] в виде

$$t_b(\tau) = (925 + 150 \cdot \ln(\tau + \varepsilon)). \quad (2)$$

Несложно показать, что приведенное ниже решение без коэффициента пропорциональности не отражается на конечном результате, поэтому для упрощения математических преобразований этот коэффициент примем равным единице. Тогда получим уравнение

$$t'_m + \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V} \cdot t_m = 150 \cdot \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V} \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + 925 \cdot \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V}, \quad (3)$$

которое, можно представить в виде

$$t_m + a_1 \cdot t_m = a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3, \quad (4)$$

где:

$$a_1 = \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V}; \quad a_2 = 150 \cdot \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V}; \quad a_3 = 925 \cdot \frac{\alpha \cdot F}{c \cdot \rho \cdot V}, \quad (5)$$

Формула (4) представляет собой линейное дифференциальное уравнение первой степени относительно t_m . Для решения этого уравнения сделаем замену функции t_m на две вспомогательные функции u и v , тогда уравнение (4) сводится к двум уравнениям с разделяющимися переменными относительно каждой из вспомогательных функций [2]. То есть получим

$$t_m = u \cdot v; \quad t'_m = u' \cdot v + u \cdot v'$$

и, следовательно, уравнение (4) преобразуется к виду

$$u' \cdot v + u \cdot v' + a_1 \cdot u \cdot v = a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3$$

или

$$u' \cdot v + u \cdot (v' + a_1 \cdot v) = a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3.$$

Так как одну из вспомогательных функций u или v можно взять произвольно, то выберем в качестве v какой-либо частный интеграл уравнения

$$v' + a_1 \cdot v = 0. \quad (6)$$

Отсюда

$$v = e^{-a_1 \cdot \tau}. \quad (7)$$

Для отыскания u получим уравнение

$$u' \cdot v = a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3. \quad (8)$$

Подставляя сюда значение v из (7), получим:

$$u' \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} = a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3$$

или

$$du = [a_2 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + a_3] \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} d\tau.$$

Общий интеграл этого уравнения:

$$u = \frac{a_2}{a_1} \cdot e^{a_1 \cdot \tau} \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + \frac{a_3}{a_1} \cdot e^{a_1 \cdot \tau} - \frac{a_2}{a_1} \cdot \left\{ \ln(\tau + \varepsilon) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[a_1 \cdot (\tau + \varepsilon)]^m}{m \cdot m!} \right\} + c_1$$

Зная u и v , запишем функцию t_m :

$$t_m = \frac{a_2}{a_1} \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + \frac{a_3}{a_1} + c_1 \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} - \frac{a_2}{a_1} \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} \cdot \left\{ \ln(\tau + \varepsilon) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[a_1 \cdot (\tau + \varepsilon)]^m}{m \cdot m!} \right\}.$$

Так как значение суммы мало по сравнению с первым членом фигурной скобки, то можно записать:

$$t_m = 150 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) - 150 \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} \cdot \ln(\tau + \varepsilon) + 925 + c_1 \cdot e^{-a_1 \cdot \tau}. \quad (9)$$

Постоянную интегрирования c_1 находим из условия равенства начальных температур металла и пожара при $\tau = 0$, $t_0 = 925 + 150 \cdot \ln \varepsilon$;

Тогда из уравнения (9) получим: $c_1 = 150 \cdot \ln \varepsilon$ и, следовательно

$$t_m = 925 + 150 \cdot \ln(\tau + \varepsilon) - 150 \cdot e^{-a_1 \cdot \tau} \cdot [\ln(\tau + \varepsilon) - \ln \varepsilon]. \quad (10)$$

Учитывая уравнения (2) и (5), из соотношения (10) получим расчетную формулу для определения прогрева металлических конструкций, при изменении температуры пожара пропорционально стандартному температурному режиму

$$t_M(\tau) = t_{\psi}(\tau) - (t_{\psi}(\tau) - t_0) \exp\left(-\frac{\alpha \tau}{c \rho \delta_{пр}}\right). \quad (11)$$

Если температура реального пожара в начальный момент (например, после взрыва) принимает максимальное значение, тогда вместо (11) получим следующую расчетную формулу

$$\frac{t_m(\tau) - t_b(\tau)}{t_0 - t_b(\tau)} = \exp\left(-\frac{\alpha \cdot \tau}{c \cdot \rho \cdot \delta}\right). \quad (12)$$

Если известна критическая температура металла, то из уравнения (12) получим расчетную формулу для определения предела огнестойкости стальной конструкции для этого случая

$$\tau = -\frac{c \cdot \rho \cdot \delta}{\alpha \cdot \tau} \cdot \ln\left(\frac{t_{кр}(\tau) - t_{max}(\tau)}{t_0 - t_{max}(\tau)}\right), \quad (13)$$

где $t_{кр}$ – максимальное значение температуры металла, характеризующее наступление предела огнестойкости.

Для конструкции сложного профиля, приведенную толщину можно определить из соотношения:

$$\delta_{пр} = \frac{S}{F}, \quad (14)$$

где: S – площадь поперечного сечения металлического профиля, m^2 ; F – подверженная огневому воздействию величина периметра сечения, m .

Следует отметить, что полученные расчетные формулы можно применять для расчета прогрева конструкций и из других материалов, если их термическое сопротивление не превышает 0,1 [2]. Такие процессы могут иметь место, например, при исследовании прогрева и выхода вредных веществ из лакокрасочных покрытий.

Список литературы

1. Зайцев А.М. Крикунов, Г.Н. Яковлев А.И. Расчет огнестойкости элементов строительных конструкций. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1982. – 116 с.
2. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. - 539 с.

Зайцев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел. (473)2369350; (473)2713000.

Грошев Михаил Дмитриевич – доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2369350; (473)2713000.

Черных Дарья Сергеевна – аспирант кафедры доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

УДК 331.46

В.С. Тюляков, А.Ю. Попова

РАССЛЕДОВАНИЕ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЕВ ПО АЛГОРИТМУ

В работе представлен порядок расследования несчастных случаев в соответствии с положением об особенностях расследования несчастных случаев на производстве в отдельных отраслях и организациях. Положение дано в приложении №2 к Постановлению Министерства труда и социального развития Российской Федерации от 24 октября 2002 г. №73.

Ключевые слова: несчастный случай, травма, отравление, авария, экспертиза, служба охраны труда, акт формы Н-1, комитет по охране труда.

Расследование несчастных случаев (н.с.) в организациях Российской Федерации (РФ) осуществляется в соответствии с Положением, утверждённым постановлением Министерства труда и социального развития РФ от 24 октября 2002 г. №73 [1].

Это положение разработано в соответствии с требованиями документов: статьёй 229 Трудового кодекса (ТК) РФ [2] и Постановления Правительства РФ от 31 августа 2002 г. №653 «О формах документов необходимых для расследования несчастных случаев на производстве, и особенностях расследования несчастных случаев на производстве»[3].

Положение устанавливает с учётом статей 227...231 ТК РФ и особенностей отдельных отраслей и организаций, обязательные требования по организации и проведению расследования. А так же оформления и учёта н.с., происходящих в организациях и у работодателей - физических лиц с различными категориями работников (граждан).

Положение устанавливает на кого оно распространяется и какие события подлежат расследованию. Расследования проводятся комиссиями, которые незамедлительно формируются работодателем. В состав комиссии включаются специалист по охране труда или лицо, назначенное по совместительству ответственным за организацию работ по охране труда, представители работодателя и трудового коллектива, выборного органа первичной профсоюзной организации или иного представительного органа работников, уполномоченный по охране труда.

Несчастный случай, произошедший с лицом, направленным для выполнения работ к другому работодателю и участвовавший в его производственной деятельности, расследуется комиссией, образованной работодателем, у которого произошёл н.с. В состав комиссии входит представитель работодателя, направившего это лицо. Неприбытие или несвоевременное прибытие указанного представителя не является основанием для изменения сроков расследования. Несчастный случай, произошедший с лицом, выполнявшим работу на территории другого работодателя, расследуется комиссией, образованной работодателем (его представителя), за которым закреплена данная территория на правах собственности и других основаниях.

Расследование н.с., произошедшего в результате аварии, катастрофы или иного повреждения транспортного средства, проводится комиссией, образованной и возглавляемой работодателем (его представителем), с обязательным использованием материалов расследования, проведённого соответствующим федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим функции по контролю и надзору установленной в заданной сфере деятельности, органами дознания, органами следствия и владельцем транспортного средства.

Каждый пострадавший, а также его законный представитель или иное доверенное лицо, имеют право на личное участие в расследовании н.с., произошедшего с пострадавшим.

В случае, когда пострадавший или его законный представитель или иное доверенное лицо, не участвуют в расследовании, работодатель (его представитель), либо представитель комиссии обязан по требованию пострадавшего или его представителя ознакомить его с материалами расследования.

Наличие и знание Положения часто не ориентирует руководителей и специалистов, в том числе служб охраны труда, на чёткий порядок действий. В большей мере это относится к н.с. со смертельным исходом. В результате совершаются неправильные действия, затягивающие сроки расследования. Алгоритм, безусловно, поможет избежать ошибок.

Предположим в организации произошел н.с. Пострадавшему оказывается доврачебная помощь и его доставляют в лечебное учреждение. Только оно принимает решение о степени тяжести н.с. в соответствии со «Схемой определения степени тяжести повреждения здоровья при несчастных случаях на производстве», утверждённой приказом Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 24 февраля 2005 г. №160[4].

Итак, если травмирование произошло.

1. Пострадавший или очевидец н.с. обязан сообщить о случившемся непосредственному руководителю работ. Работники организации должны извещать непосредственного руководителя работ в случае ухудшения здоровья в связи с проявлением признаков острого заболевания (отравления) работника.

Эти действия - некоторая гарантия своевременного принятия мер оказания необходимой помощи пострадавшему. Однако, непосредственному руководителю работ предпочтительнее первым узнавать о любом происшествии на его участке.

2. Непосредственный руководитель работ, узнав о случившемся, обязан:

- организовать первую доврачебную помощь пострадавшему и при необходимости сопровождение в лечебное учреждение.

Статистика и практика производственной деятельности показывают - абсолютное большинство работников имеют очень приблизительное представление об оказании первой доврачебной помощи пострадавшему. Работодатели не хотят, а службы охраны труда не настаивают на обучении приёмам и методам оказания помощи. Многие организации не имеют аптечек первой помощи. В результате по стране до 80% пострадавших погибают из-за неоказания или не правильного оказания первой медицинской помощи;

- сохранить обстановку на рабочем месте, где произошёл н.с. такой, какой она была на момент происшествия, если она не угрожает здоровью и жизни других работников. Если угроза реальна- принять неотложные меры по предотвращению развития аварийной или иной чрезвычайной ситуации и воздействия травмирующих факторов на других лиц;
- сообщить о случившемся работодателю и профсоюзному комитету. При отсутствии профсоюзной организации – представителю комитета (комиссии) по охране труда организации.

3. Работодатель, получив сообщение о н.с., обязан:

- сделать сообщения:
 - родственникам пострадавшего;
 - в федеральную инспекцию труда по субъекту РФ;
 - в местное отделение фонда социального страхования(ФСС);
- направить письменный запрос в лечебное учреждение, куда направлен пострадавший, с просьбой выдать заключение о степени тяжести н.с.

4. Лечебное учреждение, приняв пострадавшего, обязано в течении суток выдать организации, откуда поступил пострадавший, заключение о степени тяжести н.с. по форме 315-У.

При возможной задержке выдачи заключения, организация может апеллировать к Гострудинспекции по субъекту РФ или прокуратуре по месту происшествия.

5. Получив заключение, работодатель обязан незамедлительно формировать комиссию по расследованию н.с. Состав комиссии и срок расследования зависят от степени тяжести н.с.

5.1. Если н.с. лёгкий.

Комиссия формируется из представителей администрации и трудового коллектива в количестве 3,5 и более человек, при необходимости.

Участие специалиста по охране труда, или лица, исполняющего обязанности специалиста по охране труда по совместительству, обязательно.

Лица, на которых непосредственно возложено обеспечение здоровых и безопасных условий труда и соблюдения требований охраны труда на участке (объект), где произошел н.с., в состав комиссии не включается.

Комиссию формирует и утверждает своим приказом работодатель, и он же, или его представитель, может возглавлять комиссию.

Срок расследования н.с.- трое суток.

5.2. Если н.с. тяжелый.

Работодатель кроме уже сделанных сообщений, должен сделать дополнительные сообщения в:

- прокуратуру по месту происшествия н.с.;
- орган исполнительной власти субъекта РФ;
- орган местного самоуправления по месту государственной регистрации юридического лица или физического лица в качестве индивидуального предприятия;
- территориальный орган соответствующего федерального органа исполнительной власти, осуществляющего функции по контролю и надзору в установленной сфере деятельности, если н.с. произошёл в организации на объекте, подконтрольном этому органу;
- соответствующее территориальное объединение организаций профсоюзов;
- территориальную организацию Роспотребнадзора при отравлениях работников.

Комиссия формируется из представителей администрации, трудового коллектива и лиц организаций, кому сделаны сообщения, если они изъявят желание участвовать в работе комиссии. В общем случае состав комиссии утверждает работодатель, а возглавляет инспектор Рострудинспекции.

При н.с. произошедшем в организации или на объекте, подконтрольном территориальному органу федерального органа исполнительной власти, осуществляющего функции по контролю и надзору в сфере промышленной безопасности, состав комиссии утверждается руководителем соответствующего территориального органа. Возглавляет комиссию представитель этого органа.

При групповом н.с. с числом погибших пять и более в состав комиссии включаются так же представители федерального органа исполнительной власти, уполномоченного на проведение государственного надзора и контроля за соблюдением трудового законодательства и иных нормативных правовых актов, содержащих нормы трудового права, и общероссийского объединения профессиональных союзов.

Возглавляет комиссию руководитель государственной инспекции труда - главный государственный инспектор труда соответствующей государственной инспекции труда или его заместитель по охране труда. При расследовании н.с. произошедшего в организации или на объекте, подконтрольном территориальному органу федерального органа исполнительной власти, осуществляющего функции по контролю и надзору в сфере промышленной безопасности. Возглавляет комиссию представитель этого органа.

Срок расследования н.с.- пятнадцать суток.

6. Комиссия собирается на первое заседание и решает следующие вопросы:

- избирает заместителя председателя комиссии и секретаря;
- знакомится с происшествием по уже известным фактам;
- распределяет обязанности между членами комиссии по расследованию н.с. и вручает каждому формы документов, необходимых для расследования и учёта.

В соответствии с постановлением Министерства труда и социального развития РФ от 24 октября 2002 г. №73 их девять.

Форма 1 - извещение о групповом несчастном случае (тяжелом н.с., н.с. со смертельным исходом).

Форма 2 - акт о несчастном случае на производстве (Форма Н-1).

Форма 3 - акт о несчастном случае на производстве (Форма – 1ПС-для профессиональных спортсменов).

Форма 4 - акт о расследовании группового несчастного случая (тяжелом н.с., н.с. со смертельным исходом).

Форма 5 - заключение государственного инспектора труда.

Форма 6 - протокол опроса пострадавшего при несчастном случае (очевидца н.с., должностного лица).

Форма 7 - протокол осмотра места несчастного случая.

Форма 8 - сообщение о последствиях несчастного случая и принятых мерах (по предупреждению н.с.).

Форма 9 - журнал регистрации несчастных случаев на производстве.

Формы, за исключением последней, обладают важной особенностью.

Например, форма 1 содержит 7 пунктов. При этом для каждого пункта дана подстрочная информация – что должно быть написано в каждом пункте. Для первой формы в первом пункте следует написать - (наименование организации, его ведомственная и отраслевая принадлежность, место нахождения и юридический адрес; фамилия и инициалы работодателя – физического лица, его регистрационные данные, вид производства, адрес телефон, факс).

Во втором пункте – дата и время (местное) несчастного случая, выполнявшаяся работа, краткое описание места происшествия и обстоятельств, при которых произошёл н.с.

И далее до седьмого. Таким образом, в каждом пункте должна быть обозначена только та информация, которая необходима для расследования и никакой другой. Данный подход явился важным шагом на пути повышения качества процесса расследования н.с. Это дало возможности объективно классифицировать травматизм.

Комиссия незамедлительно приступает к расследованию.

Производит осмотр места происшествия, выявляет и опрашивает очевидцев н.с. и должностных лиц, чьи объяснения могут быть необходимы для расследования. Знакомится с действующими в организации локальными нормативными актами. Здесь коллективный договор, правила внутреннего трудового распорядка, положение об охране труда организации, инструкции по охране труда и другие распорядительные документы, устанавливающие порядок решения вопросов обеспечения безопасных условий труда.

В том числе ответственность должностных лиц за создание здоровых и безопасных условий труда. Комиссия получает от работодателя всю необходимую информацию и по возможности – объяснение пострадавшего по существу происшествия. Члены комиссии организуют встречи с пострадавшим, их доверенными лицами и членами семей в целях ознакомления с результатами расследования, при необходимости вносят предложения по вопросам оказания им помощи социального характера.

Они разъясняют порядок возмещения вреда, причиненного здоровью пострадавших, оказывают правовую помощь в решении указанных вопросов.

Примерный перечень документов, формируемых в ходе расследования н.с. установлен в статье 229 ТК РФ:

- приказ (распоряжение) о создании комиссии по расследованию н.с.; планы, эскизы, схемы, протокол осмотра места происшествия, а при необходимости - фото- и видеоматериалы;
- документы, характеризующие состояние рабочего места, наличие опасных и вредных производственных факторов;
- выписки из журналов регистрации инструктажей по охране труда и протоколов проверки знаний требований охраны труда пострадавшими;
- протоколы опросов очевидцев н.с., должностных лиц объяснение пострадавших;
- экспертные заключения специалистов, результаты технических расчётов, лабораторных исследований и испытаний;
- медицинское заключение (форма 315-У) о характере и степени тяжести повреждения, причинённого здоровью пострадавшего, или причине его смерти, нахождение пострадавшего в момент н.с. в состоянии алкогольного, наркотического, или токсического опьянения;
- копии документов, подтверждающих выдачу пострадавшему специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты в соответствии с действующими нормами;
- выписки из ранее выданных работодателю и касающихся предмета расследования предписаний государственных инспекторов труда и должностных лиц территориального органа соответствующего федерального органа исполнительной власти, осуществляющего функции по контролю и надзору в установленной сфере деятельности (если н.с. произошёл в организации или на объекте, подконтрольных этому органу);
- выписки из представлений профсоюзных инспекторов труда об устранении выявленных нарушений требований охраны труда;
- другие документы по усмотрению комиссии.

Конкретный перечень материалов расследования устанавливается председателем комиссии в зависимости от характера и обстоятельств несчастного случая.

На основании собранных материалов расследования комиссия устанавливает обстоятельства и причины н.с., а также лиц, допустивших нарушение требований охраны труда. Вырабатывает предложения по устранению выявленных нарушений, причин н.с. Устанавливает, были ли действия (бездействия) пострадавшего в момент н.с. обусловлены трудовыми отношениями с работодателем, либо участием в его производственной деятельности. Квалифицирует несчастный случай как н.с. на производстве или как н.с., не связанный с производством.

В зависимости от конкретных обстоятельств н.с. могут квалифицироваться как н.с., не связанные с производством:

- смерть вследствие общего заболевания или самоубийства, подтверждённая в установленном порядке соответственно медицинской организацией, органами следствия и судом;
- смерть или повреждение здоровья, единственной причиной которых явилось, по заключению медицинской организации, алкогольное, наркотическое или иное токсическое опьянение (отравление) пострадавшего, не связанное с нарушениями технологического процесса, в котором используются спирты, ароматические, наркотические и иные токсические вещества;
- несчастный случай с работником в условиях, когда он не выполнял свои трудовые обязанности или работу по заданию руководителя работ;

- несчастный случай, происшедший при совершении пострадавшим действий (бездействия), квалифицированных правоохранными органами как уголовно наказуемое деяние.

Если при расследовании н.с. с застрахованным установлено, что грубая неосторожность содействовала возникновению или увеличению вреда, причиненного здоровью, то с учётом заключения выборного профсоюзного органа или иного уполномоченного работниками органа, комиссия устанавливает степень вины застрахованного в процентах. Это положение статьи 229 ТК РФ, на наш взгляд, является противоречивым в нескольких отношениях:

1) комиссия по расследованию н.с. не может признать человека виновным – это компетенция суда и только суда;

2) ТК РФ не дает определения «грубая неосторожность застрахованного работника». Это приводит к произвольному толкованию понятия и ещё большему произволу при принятии решений;

3) решение комиссией по расследованию н.с., даже с учётом заключений выборных профсоюзных органов, также следует считать противоречивыми и незаконными.

Если комиссия признает н.с., связанным с производством, то будет составлен акт формы Н-1, если не связанным с производством – акт произвольной формы.

Акт формы Н-1 гарантирует пострадавшему обеспечение за счёт средств ФСС на медицинскую, социальную и профессиональную реабилитацию. Компенсации возможны и позднее, если ухудшение состояния здоровья пострадавшего будет связано с травмированием.

Акт произвольной формы таких гарантий пострадавшему не даёт. Такое положение вряд ли можно считать справедливым. Тем более что страховые взносы на него, работодателем были внесены в ФСС. И если работник пострадал в производственных условиях, то было бы справедливо его обеспечение на медицинскую, социальную и профессиональную реабилитацию, хотя бы на 50% за счёт средств ФСС. Это было бы справедливо потому, что страховые тарифы предприятий 32 классов профессионального риска экономически не обоснованы и, по мнению многих специалистов явно завышены.

Акт формы Н-1 вместе с материалами расследования, по истечении срока расследования, предъявляются работодателю для рассмотрения и утверждения. В течение трёх суток после окончания расследования, утверждённый и заверенный печатью акт направляется:

- пострадавшему или его представителю;
- в государственную инспекцию труда по субъекту РФ;
- в местное отделение ФСС;
- хранится в организации в течение 45 лет.

При расследовании тяжёлых несчастных случаев копии актов вручаются представителям организаций, участвовавших в расследовании, по их желанию.

Акт произвольной формы составляется в двух экземплярах. Один вручается пострадавшему, второй вместе с материалами расследования хранится в организации в течение 45 лет.

Все расходы, связанные с расследованием н.с., работодатель оплачивает за счёт собственных средств.

На этом расследование заканчивается, если оно выполнено в установленные сроки.

В большом числе случаев требуется проведение дополнительных проверок обстоятельств н.с., получение медицинских, технических и других заключений. Сроки расследований, как правило, затягиваются, иногда до нескольких лет. Возникшие проблемы решаются в следующем порядке. Председатель комиссии по расследованию н.с. имеет право продлить расследование ещё на один срок (трое или пятнадцать суток). Если и этого времени

оказывается недостаточно для завершения расследования, тогда решение принимает работодатель. Он продлевает срок расследования до получения необходимых экспертиз.

Расследование завершается после получения экспертиз.

Список литературы

1. Постановление Министерства труда и социального развития РФ от 24 октября 2002 г. №73. Об утверждении форм документов, необходимых для расследования и учёта несчастных случаев на производстве, и положения об особенностях расследования несчастных случаев на производстве в отдельных отраслях и организациях.
 2. Трудовой кодекс Российской Федерации.- М.: Проспект, 2009. - 208 с.
 3. Постановление Правительства РФ от 31 августа 2002 г. №653. О формах документов, необходимых для расследования несчастных случаев на производстве, и особенностях расследования несчастных случаев на производстве.
 4. Схема определения степени тяжести повреждения здоровья при несчастных случаях на производстве, утвержденная приказом Минздравсоцразвития от 24 февраля 2005 г. №160.
 5. Расследование и учёт несчастных случаев, произошедших в организации. Практическое пособие. - СПб.: ЦОТПБСППО, 2006. - 192 с.
-

Тюляков Владимир Сергеевич - к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел. (473)2369350; (473)2369350; (473)2713000.

Попова Александра Юрьевна - студентка 4-го курса факультета инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

А.М. Черепяхин, А.А. Исаев, Л.Г. Барсукова, О.Б. Рудаков

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Определено влияние состава на температуру вспышки в открытом тигле для бинарных смесей вода – органический растворитель (ацетонитрил, изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, этанол) и гексан – модификатор (изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, хлороформ, этилацетат), применяемых в жидкостной экстракции и хроматографии.

Ключевые слова: температура вспышки, органический растворитель, модификатор

В работах [1-4] обсуждены пожароопасные свойства, в частности, температура вспышки индивидуальных и смешанных органических растворителей и их смесей с водой. Установлено, что с увеличением содержания воды в водно-органических смесях их пожароопасность уменьшается. Однако увеличение температуры вспышки с увеличением содержания воды может иметь существенные отклонения от аддитивности, что следует учитывать при их применении в аналитической практике.

Например, для проведения рутинных анализов в цеховых лабораториях, лабораториях разных органов госнадзора методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и тонкослойной жидкостной хроматографии (ТСХ) используют двойные, тройные и реже кватернарные смеси из 90...100 органических растворителей, многие из которых относятся к легко воспламеняемым жидкостям [5].

При проведении жидкостной и твердофазной экстракции для последующего анализа методом ВЭЖХ или ТСХ также применяют смеси органических растворителей [6]. Ежедневная потребность лабораторий, в которых используются экстракционные и жидкостнохроматографические методы разделения и анализа, может составлять несколько литров, поэтому актуальность обеспечения пожарной безопасности в сфере прикладной аналитической химии весьма высока.

Целью работы являлось изучение влияния состава типичных бинарных смесей, состоящих из воды и органических растворителей, а так же смесей гексана и растворителей, используемых в качестве экстрагентов и элюентов в жидкостной экстракции и хроматографии, на температуру их вспышки в открытом тигле. Температура вспышки является одним из факторов, характеризующих уровень пожарной опасности растворителей, наряду с температурами кипения и самовоспламенения, а так же давлением насыщенного пара над жидкостью [6].

В табл. 1 приведены данные о температуре вспышки в открытом тигле ($T_{всп}$), температуре самовоспламенения ($T_{свп}$), давлении насыщенного пара над жидкостью ($P_{пар}$) и температуре кипения индивидуальных растворителей ($T_{кип}$), использованных в исследовании. Значения $T_{всп}$ определяли по методике [7]. Для охлаждения смесей до -25 °С использовали 35%-ный раствор K_2CO_3 , выдержанный в морозильной камере. Смеси воды или гексана с модификаторами готовили последовательным разведением чистого растворителя модификатором при температуре 25 ± 2 °С. Образцы смешанного растворителя помещали в открытый тигель до определенного уровня, подавали искру и экспериментально устанавливали температуру вспышки. Погрешность определения $\pm 0,5$ °С.

Таблица 1

Некоторые свойства исследуемых растворителей [5]

Растворитель	* $T_{всп}$, °C	$T_{свп}$, °C	$P_{ПАР}$, мм рт. ст., 20 °C	$T_{кип}$, °C
Ацетонитрил	6,0 (8,0)	525	89	81,6
Вода	-	-	17,5	100,0
Гексан	-21,6 (-23,0)	261	121	68,7
Диоксан	5,0** (11,0)	300	27	101,3
Изопропанол	11,7 (14,0)	400	32	82,4
Тetraгидрофуран	-20 (-20)	250	132	66,0
Хлороформ	-	-	160	61,1
Этанол	13,0	363	44	78,4
Этилацетат	- 4 (-3)	426	74	77,1

* Температура вспышки в открытом тигле, в скобках приведены собственные экспериментальные данные.

** Температура вспышки в закрытом тигле.

Зависимость температуры вспышки водно-органических смесей от объемной доли воды (w_B , %) приведены на рис. 1.

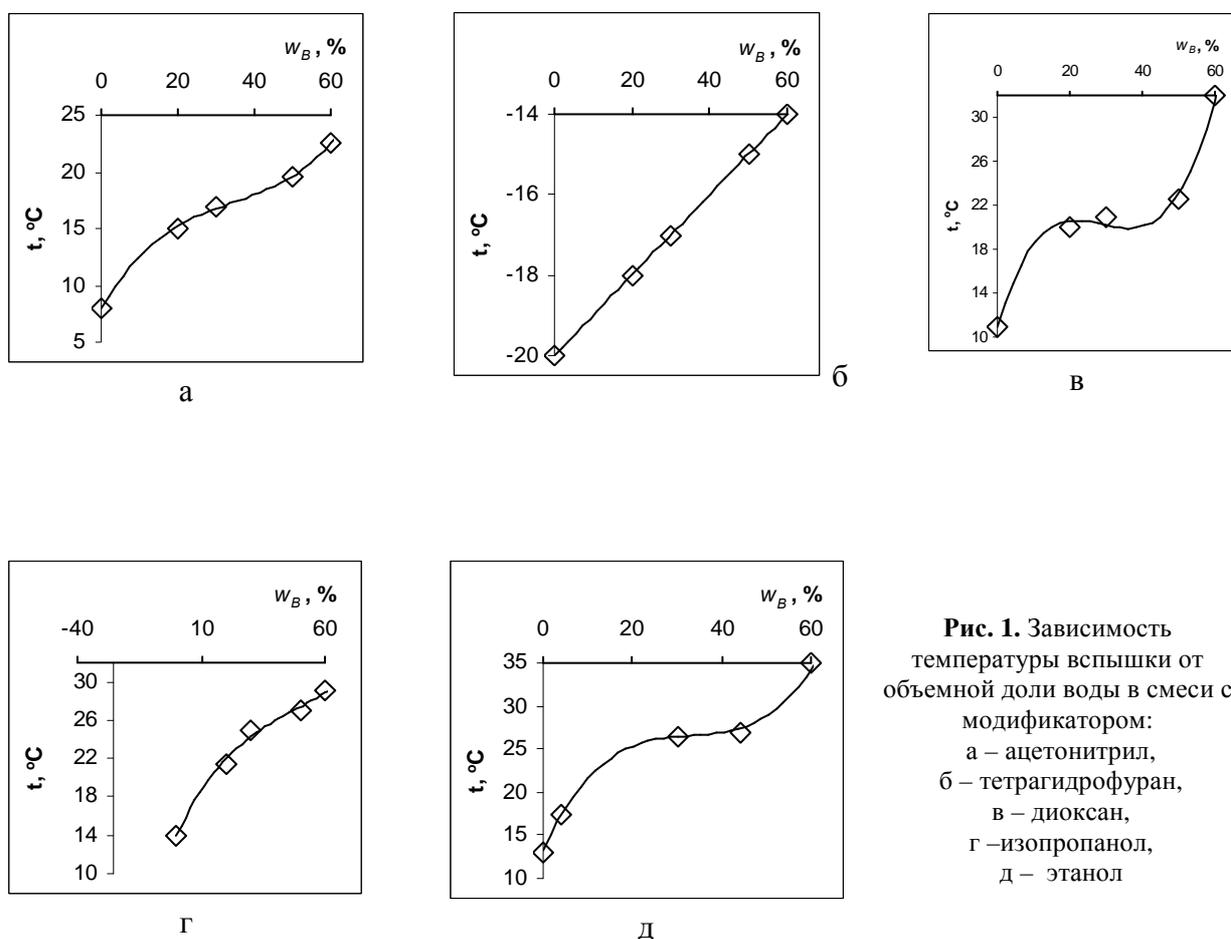


Рис. 1. Зависимость температуры вспышки от объемной доли воды в смеси с модификатором:
 а – ацетонитрил,
 б – тетрагидрофуран,
 в – диоксан,
 г – изопропанол,
 д – этанол

Полученные графические зависимости адекватно описываются полиномом третьей степени (табл. 2):

$$T_{BCП} = aw_B^3 + bw_B^2 + cw_B + d, \quad (1)$$

Свободный коэффициент d равен $T_{BCП}$ модификатора.

Таблица 2

Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (1) и степень аппроксимации (R^2) для смесей вода – модификатор

Модификатор	a	b	c	d	R^2
Ацетонитрил	1×10^{-4}	-0,013	0,57	8,0	0,999
Диоксан	5×10^{-4}	-0,041	1,12	11,0	0,994
Изопропанол	1×10^{-4}	-0,009	0,55	14,0	0,993
Тetraгидрофуран	0	0	0,10	-20,0	0,999
Этанол	3×10^{-4}	-0,033	1,14	13,0	0,996

Для менее летучих и менее горючих модификаторов, чем тетрагидрофуран, наблюдается тенденция образования S-образных зависимостей. С увеличением содержания воды до 20% имеет место заметный рост температуры вспышки, затем вплоть до 40% наблюдается плавное ее возрастание, а то и выход на плато, с последующим более резким возрастанием при $w_B > 40\%$.

Для смесей гексан – модификатор также характерно нелинейное изменение температуры вспышки (рис.2), которое также можно адекватно описать полиномом третьей степени (табл. 3).

$$T_{BCП} = aw_{Г}^3 + bw_{Г}^2 + cw_{Г} + d, \quad (2)$$

где $w_{Г}$ - объемная доля гексана в смеси, %.

Свободный коэффициент d также равен $T_{BCП}$ модификатора, кроме смеси гексан – хлороформ. В этом случае речь может идти о $T_{BCП}$ смеси, в которой содержится минимально возможное для вспышки количество горючего компонента смеси – гексана.

Гексан обладает сравнительно высокой горючестью и летучестью. С увеличением его доли в смеси мы наблюдаем зависимости, обратные зависимостям для водно-органических систем. При этом в диапазоне составов 30-100% гексана зависимость $T_{BCП} = f(w_{Г})$ слабо зависит от типа модификатора, что означает, что она лимитируется преимущественно содержанием гексана.

По всей видимости, это связано с тем, что парциальное давление пара неполярного гексана над раствором, для молекул которого не характерны специфические межмолекулярные взаимодействия, при отрицательных температурах выше, чем для других растворителей. Увеличение доли менее горючего компонента приводит к существенному росту $T_{BCП}$ при $w_{Г} < 40\%$.

Следует отметить, что для системы гексан – тетрагидрофуран зависимость $T_{BCП} = f(w_{Г})$ проходит через максимум ($T_{BCП} = -15$ °С) в области близкой $w_{Г} = 40$ %. Таким образом, смеси гексан – тетрагидрофуран несколько менее пожароопасны, чем исходные индивидуальные компоненты.

При поиске оптимальных условий для массовых методик жидкостнохроматографического определения аналитов параметры экологической и пожарной безопасности, безусловно, актуальны. Полученные эмпирические зависимости

$T_{ВСП}$ от состава бинарных смесей могут быть включены в качестве частных целевых функций в базу данных по свойствам бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии и использованы при оптимизации хроматографических методик.

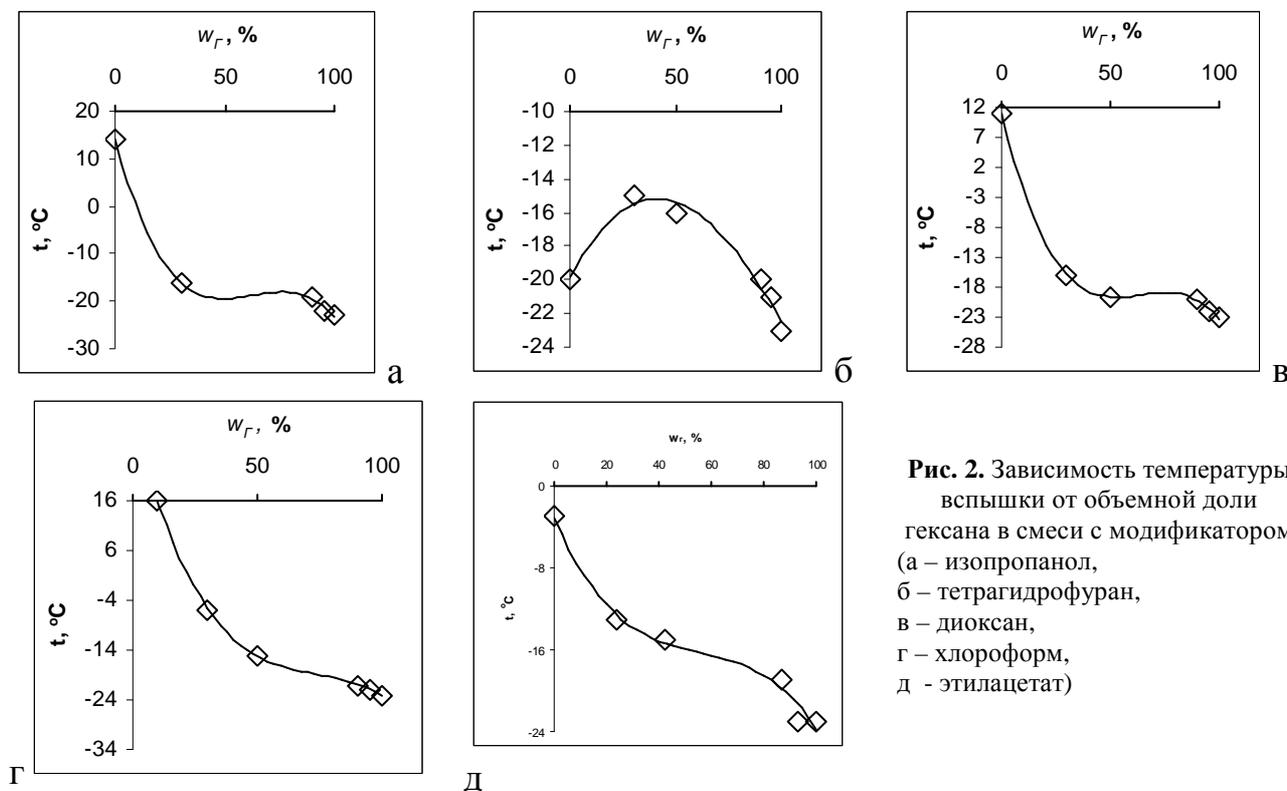


Рис. 2. Зависимость температуры вспышки от объемной доли гексана в смеси с модификатором (а – изопропанол, б – тетрагидрофуран, в – диоксан, г – хлороформ, д - этилацетат)

Таблица 3

Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (2) и степень аппроксимации (R^2) для смесей гексан – модификатор

Модификатор	a	b	c	d	R^2
Диоксан	-1×10^{-4}	0,024	-1,51	11,0	0,999
Изопропанол	-2×10^{-4}	0,029	-1,72	14,0	0,999
Тetraгидрофура	7×10^{-6}	-0,003	0,24	-20,0	0,974
Хлороформ	-1×10^{-4}	0,025	-1,93	32,8	0,999
Этилацетат	-6×10^{-5}	0,010	-0,594	-3,1	0,993

Выводы

Для типичных подвижных фаз вода – модификатор и гексан – модификатор, применяемых в различных вариантах жидкостной хроматографии, могут наблюдаться S-образные зависимости температуры вспышки от состава смеси. При объемной доле горючего (или более горючего и более летучего) компонента менее 40% температура вспышки в открытом тигле лимитируется преимущественно содержанием этого компонента. Полученные эмпирические зависимости температуры вспышки от состава бинарных смесей

позволяют прогнозировать величину этого показателя при произвольном изменении состава смеси.

Список литературы

1. Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А. // Пожаровзрывобезопасность. - 2010. - №5. - С. 23-30.
2. Алексеев С.Г., Пищальников А.В., Левковец И.А., Барбин Н.М. // Пожаровзрывобезопасность. - 2010. - №5. - С. 31-33.
3. Рудаков О.Б., Калач А.В., Бердникова Н.В. // Пожаровзрывобезопасность. - 2011. - №1. - С. 25-26.
4. Рудаков О.Б., Черепяхин А.М., Подолина Е.А. // Инженерные системы и сооружения. - 2010. - №1. - С. 257-263.
5. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филлипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
6. Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - №2. - С.177-190.
7. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (ИСО 4589-84) // Сборник НСИС ПБ. - 2007. - №3(31) (электронная версия). - 70 с.

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел.: (473)2369350; E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

Черепяхин Александр Михайлович - аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2369350; E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

Исаев Андрей Александрович - начальник учебного отдела, Воронежский институт ГПС МЧС России.
Тел.: (473)2360661; E-mail: vigps@mail.ru.

Барсукова Лариса Георгиевна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.: (473)2369350, e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

ШУМ. ХАРАКТЕРИСТИКИ, ИЗМЕРЕНИЯ И ПЕРВИЧНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе показан фактический уровень звукового давления в здании второго корпуса университета, когда включается музыка для «отдыха» студентов и всех сотрудников. Дана методика статической обработки результатов измерения шума, используемая в учебных целях при проведении практических занятий.

Ключевые слова: шум, инфразвук, ультразвук, слух, анализатор, частота, децибел, источник звука, дисперсия, математическое ожидание, вариация.

1. Шум и его некоторые характеристики

Беспорядочные звуковые колебания в атмосфере - это акустический шум. Понятие акустического шума связано со звуковыми волнами (звуками), под которыми понимают распространяющиеся в окружающей среде и воспринимаемые ухом человека упругие колебания в частотном диапазоне от 20 Гц до 20 кГц

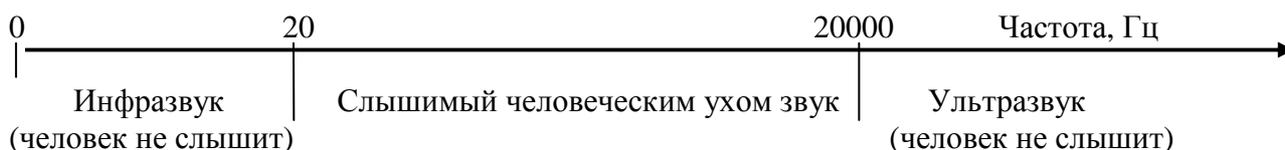


Рис. 1. Частотная звуковая ось

Шум оказывает влияние на весь организм человека. Уровень звукового давления 30...35 дБ привычен для человека и не беспокоит его. Повышение этого уровня до 40...70 дБ в условиях среды обитания создает значительную нагрузку на нервную систему, вызывая ухудшения самочувствия, а при длительном действии может быть причиной неврозов.

Воздействие шума выше 75 дБ может привести к потере слуха – профессиональной тугоухости. При действии шума более 140 дБ разрыв барабанных перепонки, контузия, а при ещё более высоких – 160 дБ и смерть. Шумовое воздействие, сопровождающееся повреждением слухового анализатора, проявляется медленно прогрессирующим снижением слуха. У некоторых людей серьёзное шумовое повреждение слуха может наступить в первые месяцы воздействия. У других потеря слуха развивается постепенно, в течение всего периода работы на производстве. Результаты представлены в таблице 1

Таблица 1

Воздействие шума на слух работающих

Показатели	Эквивалентный уровень звука, дБ									
	80	90	90	90	100	100	100	110	110	110
Стаж работы	25	5	15	25	5	15	25	5	15	25
Доля заболевших тугоухостью, %	0	4	14	17	12	37	43	26	71	78

Промышленный шум является не единственной причиной потери слуха. Помимо этого необратимые потери слуха наступают и с увеличением возраста.

Звуковые волны возникают при нарушении стационарного состояния среды, вследствие наличия в нем какого-либо возмущающего воздействия. Скорость, с которой распространяется звуковая волна, называется скоростью звука. Скорость звука C (м/с) зависит только от характеристик среды распространения и может изменяться в очень широких пределах:

$$C = \sqrt{K/\rho}, \text{ м/с,} \quad (1)$$

где ρ — плотность среды, кг/м³; K - модуль объемной упругой среды, Па.

В воздухе при температуре 20 °С скорость звука составляет 340 м/с. Любое колебательное движение характеризуется частотой f и периодом колебаний T . Период колебаний $T=1/f$ соответствует временному интервалу, через который в каждой точке пространства временное развитие колебаний будет повторяться. Этому временному интервалу будет соответствовать пространственный интервал повторения волновой картины, так называемая длина волны λ (м), устанавливаемая соотношением $\lambda=C/f$.

В частном диапазоне звуковых колебаний длины волн изменяются от нескольких десятков метров до нескольких сантиметров. Область пространства, в которой распространяются звуковые волны, называются звуковым полем.

При распространении звуковой волны происходит перенос энергии, который характеризуется интенсивностью звука J (Вт/м²). Интенсивность связана со звуковым давлением, следующим соотношением:

$$J=\rho^2/(p \cdot C), \quad (2)$$

Величины звукового давления и интенсивности звука, с которыми приходится иметь дело в практике борьбы с шумом могут меняться в широких пределах: по давлению до $1,0 \cdot 10^8$ раз, по интенсивности до $1,0 \cdot 10^{16}$ раз.

Уровень интенсивности звука (дБ) вычисляется по формуле:

$$L_J=10\lg J/J_0, \text{ дБ} \quad (3)$$

где J_0 – пороговая интенсивность звука, соответствующая порогу слышимости на частоте 1000 Гц ($J_0=1,0 \cdot 10^{-12}$ Вт/м²).

Уровень звукового давления (дБ):

$$L_p=10\lg p^2/p_0^2, \text{ дБ,} \quad (4)$$

где p_0 - пороговое звуковое давление ($p_0=2,0 \cdot 10^{-5}$ Па), выбранное таким образом ,чтобы на частоте 1000Гц уровни звукового давления были равны уровням интенсивности.

Пороговые значения звукового давления и интенсивности звука связаны соотношением:

$$J_0 = p_0^2/\rho_0 \cdot C_0, \quad (5)$$

где ρ_0 и C_0 –плотность и скорость звука при нормальных атмосферных условиях.

Величину уровня интенсивности применяют в формулах при акустических расчётах. А уровни звукового давления – для измерения шума и оценки его воздействия на человека, поскольку орган слуха чувствителен не к интенсивности, а к среднеквадратичному давлению. Связь между уровнем интенсивности и уровнем звукового давления представляется выражением:

$$L_p = L_J - 10 \lg \rho_o \cdot C_o / \rho \cdot C, \quad (6)$$

При нормальных атмосферных условиях:

$$L_p = L_J, \quad (7)$$

В том случае, когда в расчетную точку попадает шум от нескольких источников, суммарный уровень шума вычисляется по формуле:

$$L = 10 \lg 10^{\sum_i 0.1 L_i}, \quad (8)$$

где L_i – уровни звукового давления или уровни интенсивности звукового давления L , создаваемые каждым источником.

Если имеется n одинаковых источников шума с уровнем звукового давления L , создаваемым каждым источником то суммарный уровень шума (дБ):

$$L_{\Sigma} = L + 10 \lg n, \quad \text{дБ}, \quad (9)$$

Из этой формулы очевидно, что два одинаковых источника совместно создают уровень на 3,0 дБ большей чем каждый источник. В табл. 2 показаны звуковое давление и его уровни, создаваемые характерными источниками шума.

Таблица 2

Показатели звукового поля некоторых источников шума

Звуковое давление, Па	Уровень звукового давления, дБ	Источник шума, расстояние до него, м
2000	160	Старт баллистической ракеты, 100 м
200	140	Взлёт реактивного самолёта, 15 м
20	120	В штамповочном цехе
2	100	Отбойный молоток, 1 м
0,2	80	Автомобиль, 7 м
0,02	60	Обычная речь, 1 м
0,002	40	В читальном зале
0,0002	20	Шепот, 1 м

2. Измерение уровня звукового давления.

Измерения проводились с помощью цифрового мультиметра MS2209. Этот мультиметр был разработан в соответствии с ИЕС 1010 для электронных измерительных приборов категории по перенапряжению КАТ III 600 В и категории по защите от окружающей среды 2.

Мультиметр является профессиональным портативным измерительным прибором с большим ЖК-дисплеем и возможностью задней подсветки для облегчения читаемости. Управление одним поворотным переключателем обеспечивает удобство измерения.

Прибор имеет защиту от перегрузки и индикатор разрядки батареи.

Это идеальный многофункциональный прибор для широкой сферы практических применений: мастерских, образовательных учреждений, бытового использования.

В качестве измерения уровня звукового давления может быть использован на производстве, в офисах, в школах, аэропортах, вокзалах, в аудиториях и в быту.

2.1. Основные характеристики мультиметра.

- 14 функций измерения и 39 диапазонов.
- Ручной и автоматический выбор диапазона.
- Защита от перегрузки для всех диапазонов.
- Максимальное напряжение между входными гнездами и землей: 600В постоянного тока или действующее переменного тока.
- Предельная высота эксплуатации - 2000 м (1 фут = 0,3048 м).
- Дисплей 16 мм, жидкокристаллический.
- Максимальное индицируемое значение: 3999.
- Индикация полярности: «-» указывает на отрицательную полярность.
- Индикация перезагрузки м: «OL» или «-OL».
- Время выборки: около 0,4 секунды.
- Индикация режимов и размерностей на дисплее.
- Автовключение питания прибора по времени: около 15 минут.
- Защитный плавкий предохранитель: 500мА/250В (быстродействующий).
- Электропитание: батарея 9В. NEDA 1604 или 9F22.
- Индикация разряда батареи.
- Температурный коэффициент: < 0,1 погрешность °С.
- Рабочая температура: от 0 до 40 °С.
- Температура хранения: от -10 до + 50 °С.
- Габаритные размеры: 158×78×39 мм.
- Масса: около 260 г (включая батарею).

2.2. Измерения.

Измерения проводились в коридорах второго этажа второго корпуса университета в период времени с 13.35 до 14.20. В это время включается музыка для «отдыха» молодых людей. Работа проводилась в течение месяца. Были получены результаты измерений тринадцати серий уровней звукового давления по 32 варианта в каждой.

3. Обработка результатов измерений.

Рассматривая числа всех тринадцати серий в том числе, в каком они записывались при измерениях, сознание не может охватить смысл наблюдаемого. Пока же совершенно очевидно одно – в месте расположения динамиков уровень звукового давления приближается к 100 дБ.

Для выявления характерных черт явления, измерения значений исследуемого признака, необходимо полученные результаты как-то сгруппировать. Расположим варианты каждой серии в монотонно возрастающий ряд и занесём в табл. 3.

Таблица 3

Шум. Серии измерений звукового давления

№ пп	Серии измерений												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	96,8	94,2	92,4	90,8	88,6	83,5	78,4	73,8	63,5	53,4	38,2	28,6	23,4
2	96,9	94,3	92,8	90,8	89,0	83,8	78,8	74,7	64,7	55,0	40,7	30,4	29,2
3	96,9	94,3	93,0	91,0	89,6	84,5	80,1	75,6	65,9	57,2	42,5	33,6	32,4
4	97,0	94,5	93,0	91,0	89,8	84,9	81,8	76,7	66,7	59,4	44,2	36,8	36,2
5	97,2	95,2	93,4	91,5	90,4	85,3	82,0	77,5	67,4	61,4	46,4	39,2	37,6
6	97,2	95,2	93,5	92,0	90,7	86,1	82,1	78,3	68,5	61,8	48,7	40,5	42,8
7	97,3	95,5	93,6	92,5	91,0	87,5	82,3	78,9	69,9	62,0	50,4	41,1	44,9
8	97,4	95,5	93,6	92,5	91,5	87,5	82,3	79,4	71,0	63,8	52,3	41,8	46,5

Продолжение таблицы 3													
9	97,5	95,7	94,0	93,2	92,0	88,0	83,0	81,4	72,3	63,9	54,7	42,5	47,2
10	97,5	95,7	94,0	93,2	92,0	88,2	84,4	81,5	73,5	64,8	56,9	45,2	48,8
11	97,6	96,2	94,6	93,3	92,6	88,6	85,6	81,6	74,4	68,5	58,1	50,4	49,1
12	97,7	96,3	94,6	93,3	93,0	89,0	86,4	84,5	74,8	69,4	59,2	52,2	50,3
13	97,7	96,3	94,8	93,4	93,0	89,3	97,3	85,0	75,5	70,0	60,1	52,9	52,4
14	97,8	96,3	94,8	94,0	93,4	89,6	87,7	85,1	77,3	72,0	61,8	53,0	54,5
15	97,8	96,5	94,8	94,0	93,4	89,8	88,1	85,2	78,4	72,1	63,5	53,5	58,7
16	97,8	96,5	95,2	94,1	93,5	90,7	88,7	85,3	79,3	73,3	64,4	55,0	59,4
17	97,9	96,6	95,3	94,1	93,5	91,0	88,7	85,4	80,7	76,4	66,2	58,4	60,2
18	97,9	96,6	95,4	94,2	93,6	91,0	88,8	85,6	80,8	77,0	67,7	60,2	61,5
19	98,0	96,8	96,0	94,3	94,5	92,0	90,4	85,6	81,4	77,2	68,1	61,3	62,0
20	98,0	96,8	96,0	94,6	94,6	92,0	90,4	85,8	81,5	79,0	69,8	64,5	62,2
21	98,1	96,9	96,1	94,7	95,0	92,5	91,5	86,6	81,6	80,2	70,2	66,9	63,9
22	98,1	97,0	96,2	95,2	95,1	93,0	91,5	87,8	82,7	81,4	71,7	68,7	64,3
23	98,2	97,1	96,3	95,3	95,2	93,4	92,3	88,0	83,4	82,9	72,5	70,5	66,2
24	98,2	97,2	96,4	95,3	95,3	93,4	92,3	88,1	85,8	83,3	75,6	74,6	70,7
25	98,3	97,3	97,1	95,6	96,0	93,4	92,4	88,3	86,9	85,2	77,2	76,3	72,4
26	98,3	97,3	97,1	95,8	96,1	95,2	94,2	89,2	87,0	87,6	78,1	78,2	75,0
27	98,4	97,6	97,2	95,8	96,5	95,2	94,3	89,7	87,4	89,2	80,5	80,4	79,8
28	98,5	97,8	97,3	96,0	97,0	95,3	95,0	92,3	88,8	91,5	83,4	84,6	80,3
29	98,5	98,2	97,4	96,8	97,0	95,6	95,4	92,8	90,3	92,2	87,2	86,3	85,2
30	98,6	98,3	97,4	96,8	97,1	95,8	95,5	93,7	92,7	93,0	88,0	88,4	88,1
31	98,7	98,4	98,2	97,2	98,6	96,0	98,7	97,4	93,2	98,1	98,1	97,5	96,2
32	98,9	98,6	98,2	98,4	98,6	98,2	98,7	98,0	97,9	98,3	98,2	98,1	98,9

Обратим внимание на то, что некоторые варианты в сериях повторяются по несколько раз. Учитывая это, представим первую серию в табл. 4.

Таблица 4

Вариационный ряд первой серии опытов

Варианты, x_i , дБ	Частота, m_i	Варианты, x_i , дБ	Частота, m_i	Варианты, x_i , дБ	Частота, m_i
96,8	1	97,6	1	98,3	2
96,9	2	97,7	2	98,4	1
97,0	1	97,8	3	98,5	2
97,2	2	97,9	2	98,6	1
97,3	1	98,0	2	98,7	1
97,4	1	98,1	2	98,9	1
97,5	2	98,2	2		

Получен вариационный ряд, в котором частоты относятся к отдельным значениям признака. Однако полученный ряд является громоздким. Его можно сжать ещё больше в виде интервального вариационного ряда.

Оптимальную величину интервала вычисляют по формуле:

$$h = \frac{x_{max} - x_{min}}{1 + 3,2 \lg n} \quad (10)$$

где n - число вариантов серии - 32.

$$h = \frac{x_{max} - x_{min}}{1 + 3,2 \lg n} = \frac{98,9 - 96,8}{1 + 3,2 \lg 32} = \frac{2,1}{1 + 3,2 \cdot 1,5051} = \frac{2,1}{5,82} = 0,36 \cong 0,4 \text{ дБ.}$$

С учётом величины интервала – 0,4 дБ, табл. 4 может быть представлена в следующем виде (табл. 5).

Таблица 5

Интервальный вариационный ряд

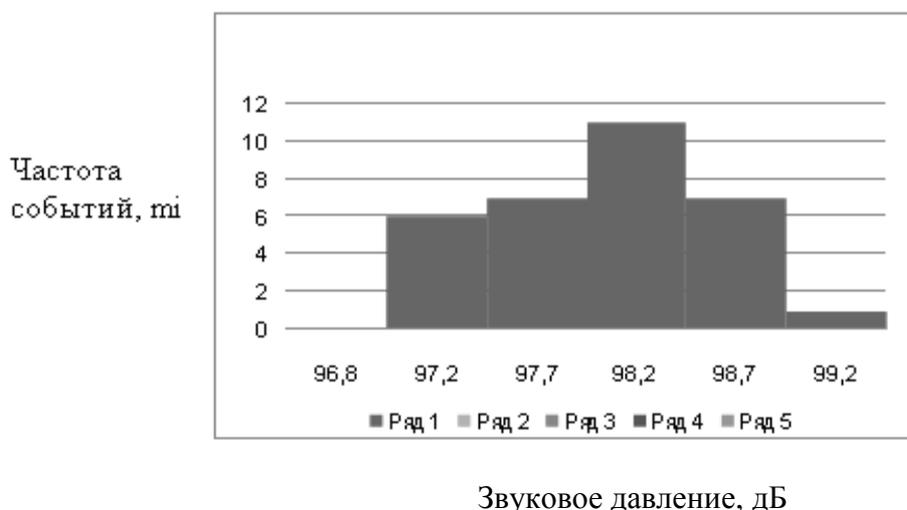
Интервалы звукового давления, дБ	Значение середины интервала, x_i	Частота, m_i	Накопленная частота, M	Частость, m'_i
96,8-97,2	97,0	6	6	0,188
97,3-97,7	97,5	7	13	0,219
97,8-98,2	98,0	11	24	0,344
98,3-98,7	98,5	7	31	0,219
98,8-99,2	99,0	1	32	0,031
		32		1,000

В последней колонке табл. 5 приведены частотности интервалов, которые получены делением частот интервалов на общую сумму. В сумме частотности равны единице:

$$\sum_{i=1}^n m'_i = 1, \tag{11}$$

Иногда частотности выражают в процентах, тогда сумма всех частостей равна 100%.

В интервальном вариационном ряду в каждом интервале (классе) различают нижнюю и верхнюю границы интервала. В каждый интервал включают варианты, численные значения которых больше нижней границы интервала и меньше верхней границы или равна ей. Графически интервальный вариационный ряд изображают в виде гистограммы (рис. 2).



Звуковое давление, дБ

Рис. 2. Гистограмма

Общей характеристикой ряда служит средняя величина (математическое ожидание). Методы вычисления средней величины выборки различны.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{3130,7}{32} = 97,8 \text{ дБ.} \quad (12)$$

Среднеквадратичное отклонение, или стандарт вычислим по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{32} (x_i - \bar{x})^2}{32-1}} = \sqrt{\frac{9,73}{31}} = \sqrt{0,31} = 0,56 \cong 0,6 \text{ дБ.} \quad (13)$$

Вычислим $(x_i - \bar{x})^2$: 1) 1,0; 2) 0,81; 3) 0,81; 4) 0,64; 5) 0,36; 6) 0,36; 7) 0,25; 8) 0,16; 9) 0,09; 10) 0,09; 11) 0,04; 12) 0,01; 13) 0,01; 12) 0,0; 115) 0,0; 16) 0,0 17) 0,01; 18) 0,01 19) 0,04; 20) 0,04; 21) 0,09; 22) 0,09; 23) 0,16; 24) 0,16; 25) 0,25; 26) 0,25; 27) 0,36; 28) 0,49; 29) 0,49 30) 0,64; 31) 0,81; 32) 1,21. $\sum_{i=1}^{32} (x_i - \bar{x})^2 = 9,73$.

Наличие грубых ошибок в первой серии результатов измерений найдём из соотношения:

$$\bar{x} \mp 3\sigma; \quad (14)$$

$$\bar{x} + 3\sigma = 97,8 + 3 \cdot 0,6 = 97,8 + 1,8 = 99,6 \text{ дБ.}$$

$$\bar{x} - 3\sigma = 97,8 - 3 \cdot 0,6 = 97,8 - 1,8 = 96,0 \text{ дБ.}$$

Если в рассматриваемом ряду окажутся значения больше, чем 99,6 дБ или меньше, чем 96,0 дБ, то их надо исключить как грубые ошибки или промахи. В нашем ряду их нет.

Это означает, что грубых ошибок нет.

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})}{n}. \quad (15)$$

В этой формуле в скобках заключены разности между вариантами и средней. Суммирование производится без учёта знаков. Произведём вычисления.

1) 1,0; 2) 0,9; 3) 0,9; 4) 0,8; 5) 0,6; 6) 0,6; 7) 0,5; 8) 0,4; 9) 0,3; 10) 0,3; 11) 0,2; 12) 0,1; 13) 0,1; 14) 0,0; 15) 0,0; 16) 0,0; 17) 0,1; 18) 0,1; 19) 0,2; 20) 0,2; 21) 0,3; 22) 0,3; 23) 0,4; 24) 0,4; 25) 0,5; 26) 0,5; 27) 0,6; 28) 0,7; 29) 0,7; 30) 0,8; 31) 0,9; 32) 1,1.

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})}{n} = \frac{14,5}{32} = 0,45 \text{ дБ.}$$

Для характеристики степени вариации (колеблемости) признака чаще всего используют относительные показатели – коэффициент вариации, вычисляемые по формулам:

$$v_R = \frac{R}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{2,1}{97,8} \cdot 100 = 2,15; \quad (16)$$

$$v_\varepsilon = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,45}{97,8} \cdot 100 = 0,46; \quad (17)$$

$$v_{\sigma} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,56}{97,8} \cdot 100 = 0,57. \quad (18)$$

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Вычислим статистические характеристики для всех тринадцати серий опытов и результаты занесём в табл. 6.

Таблица 6

Результаты статистического анализа

Но- мер се- рии опы- тов	Статистические характеристики									
	Размах, R, дБ	Средн ее, \bar{x} , дБ	Сред. откло- нение s , дБ	Стан- дарт σ , дБ	Диспер- сия, σ^2 , дБ	Границы ряда без грубых ошибок		Коэффициенты вариации		
						$\bar{x} - 3\sigma$, дБ	$\bar{x} + 3\sigma$, дБ	v_R	v_s	v_{σ}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2,1	97,8	0,45	0,6	0,4	99,5	96,1	2,15	0,46	0,57
2	4,4	96,5	0,95	1,2	1,4	100,1	92,9	4,56	0,98	1,24
3	5,8	95,3	1,43	1,7	2,9	100,4	90,2	6,09	1,50	1,78
4	7,6	94,1	1,55	2,0	4,0	100,1	88,1	8,08	1,70	2,88
5	10,0	93,7	2,21	2,7	7,3	101,8	85,6	10,67	2,35	2,88
6	14,7	90,6	3,34	4,0	16,0	102,6	78,6	16,23	3,64	4,42
7	20,3	88,4	4,74	5,7	32,5	105,5	71,3	22,96	5,32	6,45
8	24,2	85,0	4,72	6,2	38,4	103,6	66,4	28,47	5,53	7,29
9	34,4	78,9	7,48	9,1	82,8	106,2	51,6	43,60	9,51	11,53
10	44,9	75,0	10,77	12,6	158,8	112,8	37,2	59,87	14,40	16,80
11	60,0	65,5	12,83	16,0	256,0	113,5	17,5	91,60	19,54	24,43
12	69,5	59,8	16,26	19,6	384,2	118,6	1,0	116,22	27,19	32,78
13	75,5	59,4	14,80	18,9	357,2	116,1	2,7	127,10	24,92	31,82

Таким образом, из сказанного выше следует:

1. Шум, как многие другие производственные факторы рабочей среды, являются опасными и вредными при превышении его уровня выше нормируемого. По результатам всех экспериментов можно утверждать, что уровень шума в его эпицентре (где установлен динамик) и далее по коридорам второго этажа второго корпуса университета, явно превышает нормируемое значение 50 дБ (см. табл. 6, колонка 2. ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности).

2. Для любой выборки из генеральной совокупности важнейшим показателем является вариационный размах. Он служит для приближенной оценки степени вариации признака. Однако его величина и прямо и косвенно влияет на другие характеристики (табл. 6). Большие величины размаха исследуемого признака (7...80 единиц) связаны, как правило, с большой протяженностью рабочего места. В этом случае предпочтительно разделить рабочее место на зоны. Для каждой зоны выполнить дополнительные измерения и потом произвести обработку результатов. Далее среднее значение сравнить с нормируемыми величинами для каждой зоны. Превышение средних над нормируемыми недопустимо.

3. Первичную статистическую обработку результатов измерения проводить в следующем порядке:

- расположить показатели признака в монотонно возрастающий ряд;
- вычислить размах признака, R;

- вычислить среднюю величину (математическое ожидание) признака, \bar{x} ;
- вычислить стандарт признака, σ ;
- вычислить дисперсию, σ^2 ;

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

- вычислить границы измерений признака без грубых ошибок ($\bar{x} \pm 3\sigma$);
- вычислить коэффициенты вариации: $v_R, v_\varepsilon, R\sigma$;
- вычислить стандарт признака, σ ;

Если в исследуемом ряду окажутся значения больше ($\bar{x} + 3\sigma$) или меньше ($\bar{x} - 3\sigma$), то их надо исключить из ряда. С оставшимися значениями повторить обработку результатов;

Представим 32 измерения уровня шума первой серии графически в прямоугольной системе координат.

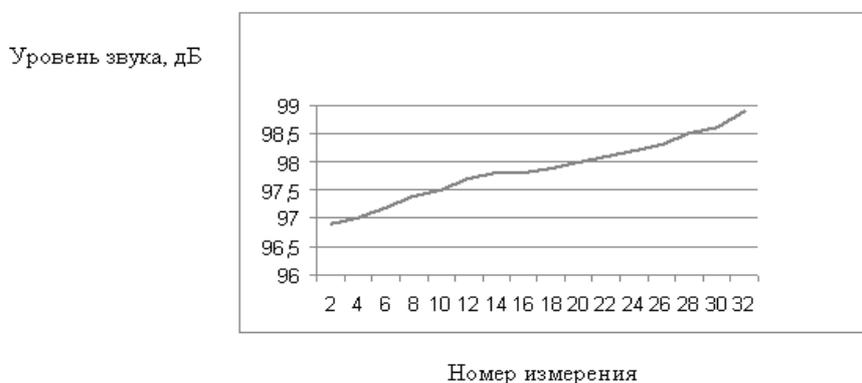


Рис. 3. Результаты измерения шума первой серии

Рис. 2, 3 и другие результаты измерений (табл. 3), дают основание полагать, что все они могут быть представлены уравнением прямой:

$$y = a + b \cdot x, \quad (19)$$

где коэффициент $a=10,0$; $b=8/9$.

Для других серий измерений коэффициенты a и b будут другие.

5. Углубленную статистическую обработку санитарно - гигиенических характеристик проводят при необходимости. Такая необходимость может быть обусловлена результатами аттестации рабочих мест по условиям труда. Например, часть санитарно-гигиенических характеристик по своим величинам оказались в третьем (вредном) классе условий труда. Эти рабочие места аттестуются условно. Для доведения этих показателей до уровней допустимого и оптимального классов, комиссией по аттестации рабочих мест должны быть разработаны планы организационно- технических мероприятий по доведению завышенных показателей до нормируемых. Осуществление мероприятий позволит улучшить условия труда на рабочих местах.

Список литературы

1. Архитектурная физика: учеб. для вузов: специальность «Архитектура» / В.К. Лицкевич, Л.И. Макриненко, И.В. Мигалина и др.; под ред. Н.В. Оболенского. – М.: Архитектура, 2007. – 448 с.

2. Белов С.В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): учеб. – М.: Юрайт, 2010. – 671 с.

Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

3. Основина Л.Г. Справочник строителя: Безопасность производственных процессов. – Ростов н/Д: Феникс, 2010. – 397 с.

Тюляков Владимир Сергеевич - к.т.н., доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
Тел. (473)2369350; (473)2369350; (473)2713000.

Попова Александра Юрьевна - студентка 4-го курса факультета инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

КНИЖНОЕ ОБОЗРЕНИЕ

Отделом издательства учебной и учебно-методической литературы Воронежского государственного архитектурно-строительного университета выпущена в 2011 году монография Подолиной Е.А. под научным руководством доктора химических наук профессора Рудакова О.Б. «Экстракционная способность смешанных растворителей: применение в анализе производных фенола».

В монографии подробно представлена экстракционная способность гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных индивидуальных и смешанных растворителей применительно к производству фенола с широким диапазоном гидрофобно-гидрофильного баланса.

Рассмотрены приемы оптимизации состава и совместимости эффективных экстракционных систем с различными инструментальными методами определения фенола в различных материалах и средах.

В приложении приведены физико-химические свойства индивидуальных растворителей и экспериментально установленные коэффициенты распределения фенола в исследованных экстракционных системах.

Книга предназначена для работников аналитических лабораторий, экоаналитиков, а также преподавателей вузов, аспирантов, магистрантов материаловедческих, экологических, химических и химико-технологических направлений.

Объем - 186 стр., илл. 127, табл. 59, библиогр. – 117 назв.

Барсукова Л.Г., канд. хим. наук, доцент кафедры физики и химии ВГАСУ

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	3
Головинский П.А., Алексеева Е.В. Определение структуры дисперсных систем по рассеянию рентгеновского излучения	3
Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Исследование количественного состава наноразмерных систем SiO ₂ – H ₂ O, синтезированных золь – гель методом	13
Лукин А.А., Лукина З.С., Тарханов А.К., Солодкий А.В. Текстуры деформации в металлах с ОЦК решеткой	21
Кукина О.Б. К вопросу об использовании техногенного конверсионного мела в производстве строительных материалов	25
Пожидаева А.В., Пополитова С.А., Мыльникова Н.С., Глазков С.С., Альбинская Ю.С. Исследование физико-механических и энергетических характеристик модифицированной древесины	29
ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ	36
Усачев А.М. Контактно-диффузионный способ сушки	36
Барсукова Л. Г., Усачёв С.М., Гозенко И.Н., Перцев В.Т., Рудаков О.Б. Синтез, свойства и применение производных фурилового спирта в строительной практике	43
Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Гуров С.В. Особенности применения гипсопенобетонных материалов в коттеджном строительстве	50
Дмитренков А.И., Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Никулин С.С., Вострикова Г.Ю. Влияние модифицированной нефтеполимерной смолы на свойства древесноволокнистых плит	52
Слепцова О.В., Рудаков О.Б., Усачев С.М. Защитные свойства наноструктурированных никель-фосфорных покрытий	56
Лошак В.В., Черкасов С.В., Власов В.В. Влияние гранулометрического состава заполнителя на эстетические и эксплуатационные свойства декоративного бетона	61
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	66
Куренкова О.В. Методы очистки воды от поверхностно-активных веществ	66
Славинская Г.В., Лекарев А.О. Моделирование структуры растворов солей щелочных металлов с анионами тетраэдрической конфигурации	79
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Механизм сорбции анионных ПАВ анионитами на стирольной основе	86
Куренкова О.В., Славинская Г.В. Взаимодействие анионного ПАВ некаля с поликонденсационными анионитами на эпихлоргидриновой матрице	97
Леденев А.А., Усачев С.М., Перцев В.Т. Исследование процессов адсорбции и структуры адсорбционных слоев химического модификатора С-3 на поверхности минеральных компонентов	105
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	110
Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Межфазное натяжение, коэффициенты распределения фенолов в системе гексан-хлороформ-водно-солевой раствор и их определение методом нормально-фазовой ВЭЖХ	110
Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Никитина С.Ю., Рудаков О.Б. Микрофотографическое определение эффектов набухания полимерных гранул в водно-спиртовых растворах	117
ПОЖАРНАЯ И АВАРИЙНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	122
Зайцев А.М., Черных Д.С. К вопросу учета начальной температуры при	122

аппроксимации температурного режима стандартного пожара математическими формулами	
Зайцев А.М., Заряев А.В., Лукин А.Н., Рудаков О.Б. Выход токсичных летучих веществ из отделочных строительных материалов на ранней стадии пожара	127
Зайцев А.М., Groшев М.Д., Черных Д.С. Решение задачи прогрева термически тонких тел при различных температурных режимах реальных пожаров	133
Тюляков В.С., Попова А.Ю. Расследование несчастных случаев по алгоритму	137
Черепяхин А.М., Исаев А.А., Барсукова Л.Г., Рудаков О.Б. Пожарная опасность бинарных растворителей для жидкостной экстракции и хроматографии	144
Тюляков В.С., Попова А.Ю. Шум. Характеристики, измерения и первичная статистическая обработка результатов	149
ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	159
Барсукова Л.Г. Книжное обозрение	159

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

**Серия «Физико-химические проблемы
строительного материаловедения и высокие технологии»
2011, выпуск 3-4**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 06.07.2011. Формат 60×84 1/16. Уч.-изд. 20.

Усл.-печ. л. 20. Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84