

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

*ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ*

Серия:

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

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

Выпуск № 2 (9)

2014 г

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

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

Редакционная коллегия серии:

Главный редактор - д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков
Зам. главного редактора - д-р хим. наук, проф. Е.А. Тутов
Зам. главного редактора - д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев,
Ответственный секретарь - канд. хим. наук Е.Г. Давыдова.

Члены редколлегии:

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

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

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

Настоящий номер Научного вестника приурочен к 70-й годовщине образования Строительно-технологического факультета Воронежского ГАСУ.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: (473) 236-93-50, (473) 271-76-17

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

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

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИСТЕМНО-СТРУКТУРНОГО СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

(к 70-летию открытия специальности инженер – строитель – технолог в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете)

Обсуждаются некоторые итоги развития научных исследований в области системно-структурного строительного материаловедения и высоких технологий, осуществленных в период с 60-х годов прошлого века и по настоящее время. Развитие исследований и разработок дается в контексте формирования воронежской научной школы в процессе становления специальности инженер-строитель-технолог в Воронежском ГАСУ.

Ключевые слова: Воронежская научная школа строительного материаловедения и технологий, системно-структурное материаловедение, приоритетные проблемы развития, основные итоги и достижения

SOME RESULTS OF DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC RESEARCHES IN AREA OF SYSTEM-STRUCTURAL BUILDING MATERIAL SCIENCE AND TECHNOLOGIES

(to the 70year of opening of speciality an engineer is a builder is a technologist in Voronezh state university of architecture and civil engineering)

Some results of development of scientific researches in area of system-structural building material science and technologies, carried out in a period from 60th of the last century and for present tense are discussed. Development of research developments is given in the context of forming of Voronezh scientific school in the making of speciality engineer-builder-technologist in Voronezh state university of architecture and civil engineering.

Keywords: Voronezh scientific school of building material science and technologies, system-structural material science, priority problems of development, basic results and achievements

В 1944 году, когда еще шла Великая Отечественная Война, но уже не было сомнений в наступлении Великой Победы, по решению Правительства СССР в четырех строительных вузах была открыта подготовка инженеров-строителей-технологов. Такое решение предопределялось необходимостью восстановления разрушенного войной народного хозяйства страны, для чего требовалось ускоренное и масштабное развитие производства строительных материалов, строительных изделий и конструкций. В основу решения этой государственной задачи закладывалась организация промышленного производства изделий и конструкций с максимальной степенью заводской готовности, способного коренным образом изменить темпы строительства, производительность труда в строительстве и обеспечить быстрое возрождение страны.

Сегодня, в 2014 году, профессорско-преподавательский и научный коллектив Воронежского государственного архитектурно-строительного университета отмечает знаменательную дату – 70-летие создания строительного факультета, который был образован для подготовки специалистов нового профиля – инженеров-строителей-технологов.

Так случилось, что почти 60 лет моей жизни связаны с судьбой нашего вуза: в 1955 – 1960 гг. я был студентом строительно-технологического факультета, а с 1960 года и по настоящее время являюсь сотрудником. Все эти годы были наполнены интересной работой в родном коллективе. Результаты этой работы принесли мне жизненное удовлетворение.

В преддверии юбилейных торжеств хочется обратиться к некоторым воспоминаниям и оценкам, относящимся, прежде всего, к моей научной деятельности в воронежской школе строительного материаловедения.

Воронежская научная школа строительного материаловедения и технологии зародилась в далекие тридцатые годы прошлого века. Начало ее формирования определяется организацией в 1930 г. Воронежского инженерно-строительного института и связано с именем профессора Бориса Томасовича Ива, руководителя научно-исследовательского сектора вуза (1930-1937 г.г.), заведующего кафедрой строительных материалов (1935-1938 г.г.). Выпускник 1903 г. физико-математического факультета Петербургского университета, Ив Б.Т., работая в вузе, достиг больших успехов в исследовании нового тогда метода влияния токов высокой частоты и инфракрасных лучей на структурообразование строительных материалов для ускорения различных процессов в строительных технологиях. К сожалению, карьера и жизнь Б.Т. Ива трагически прервались в годы репрессий. В 1938 г. он был арестован и его жизнь оборвалась в 1943 г. в Якутске. Начатое профессором Б.Т. Ивом дело было продолжено его учеником Василием Васильевичем Помазковым, которого можно считать основателем воронежской школы строительного материаловедения. Помазков В.В. тридцать лет заведовал кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов ВИСИ. Вузские коллеги В.В. Помазкова, его соратники, и в их числе, в первую очередь, Александр Андреевич Федин, способствовали развитию и укреплению школы. Активная научная и масштабная инженерная работа в 50-ые – 70-ые годы, сопровождавшаяся вовлечением в эту работу молодежи, дала большие положительные результаты в научных исследованиях, в решении практических задач, в подготовке научно-педагогических кадров высшей квалификации.

Необходимо отметить, что в годы моего обучения в ВИСИ, научная работа студентов, аспирантов и молодых сотрудников развивалась в благоприятных во всех отношениях условиях. Как мне представляется, выпускники строительно-технологического факультета вуза получали хорошую подготовку. Это предопределялось высоким содержательным уровнем общеинженерных и специальных строительно-технологических дисциплин, основательной постановкой преподавания естественно-научных дисциплин, в том числе физико-химического цикла. Очень хорошо была организована производственная и инженерная практика, курсовое и дипломное проектирование. Особенно важным был большой объем поисковых научных исследований на кафедрах факультета и активное вовлечение в нее студентов по линии внеаудиторной работы в студенческом научном обществе. Широко практиковались выпускные дипломные работы с разделами научных исследований и выполнение дипломных работ «целиком» как научных. Фактически это были (в новой терминологии) магистерские диссертации, являвшиеся результатом исследовательской работы студента, начиная, как правило, с третьего и даже второго курсов обучения. Студенты привлекались к выполнению и так называемых хоздоговорных работ с предприятиями, и это помогало выпускникам вуза адаптироваться к будущей производственной практической деятельности. Все это способствовало и созданию «задела» для обучения в аспирантуре.

Надо сказать, что период 60-х – 70-х годов, теперь уже прошлого века, характеризовался для строительного материаловедения и технологии активным процессом фундаментализации научного знания, стремлением опереться на научные достижения естественных наук и таких их разделов как физико-химическая механика, коллоидная химия, кристаллохимия, реология дисперсных систем, физико-химические методы идентификации

состава и структур материалов, теория композиционных материалов, кибернетика, методы моделирования и оптимизации и др. В ВИСИ определяющая роль в повышении требований к научному уровню исследований принадлежит основателю научной школы строительного материаловедения Заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, д-ру техн. наук, проф. В.В.Помазкову. Процесс фундаментализации сопровождался появлением, ставших теперь классическими монографических работ, учебников; важное место в этом занимали труды всесоюзных научных конференций, международных конгрессов. Аспиранты и студенты приглашались к участию в семинарах ведущих ученых, имели возможность знакомства и личного общения с мэтрами строительно-технологической науки того периода – П.И. Боженковым, Ю.С. Бузовым, А.В. Волженским, О.А. Гершбергом, Г.И. Горчаковым, К.Э. Горьковым, А.В. Саталкиным и др. Освоение нового знания давало хорошие возможности для осознания своего места в научном процессе, для интеллектуального роста. Важным при этом являлось наличие и формирование хорошей библиотеки в институте с широким набором подписных изданий.

Благоприятные условия для развития материаловедческих и технологических исследований в ВИСИ определялись созданием в 1962 году Проблемной лаборатории силикатных материалов и конструкций, имевшей по тем временам очень хорошее оснащение уникальным оборудованием, большим штатом сотрудников и соответствующее бюджетное финансирование, которое в совокупности с значительными объемами заказов по заказам предприятий создавало все необходимые предпосылки для организации как поисковых научных, так и прикладных инженерных разработок. Принципиальным в особом значении созданной Проблемной лаборатории было то, что обеспечивались возможности для реализации методологии структурного подхода в исследованиях. Это сразу выдвигало воронежскую научную школу материаловедения на передовые позиции. Концептуально такой подход постоянно подчеркивался ее руководителями В.В.Помазковым [1] и А.А. Фединым [2]. Раскрытие механизмов процессов структурообразования, исследование их кинетики и динамики, моделирования, изучения факторов управления и условий оптимизации становилось, можно сказать, «визитной карточкой» школы.

Мои учителя, А.А. Федин и В.В. Помазков, постоянно стимулировали работу своих учеников по самообразованию, в том числе в форме научных стажировок в ведущих научных школах страны и за рубежом. Так, мне в период работы над докторской диссертацией в 70-х – 80-х годах удалось: пройти обучение в Московском химико-технологическом институте в научно-консультационном центре по кибернетике химико-технологических процессов академика В.В. Кафарова, в возглавляемом академиком Г.С. Писаренко Институте проблем прочности академии наук Украины, в Московском инженерно-экономическом институте им. С. Орджоникидзе; стажироваться в Высшей технической школе и в НИИ строительных материалов г. Брно (Чехословакия). Регулярными были научные командировки в ведущие НИИ страны – НИИЖБ, ВНИИСТРОМ, ВНИИЖелезобетон, НИПСиликатобетон (Таллин), ВНИИТеплоизоляции (Вильнюс), Минский НИИСМИ, Киевский НИИСМИ, НИИКМА, в ведущие вузы – Московский, Ленинградский, Киевский и др. инженерно-строительные институты. Со всеми этими организациями сложились и укрепились научно-творческие связи, имевшие большое значение для развития наших исследований. Примечательно, что практически от всех этих организаций мы получали финансируемые заказы на работы и подключались к выполнению важнейшей научной и прикладной тематики. Сложившиеся в тот период связи существуют и поддерживаются до настоящего времени.

Безусловно, особо положительным фактором благоприятных условий для развития научной работы сотрудников была их преподавательская деятельность и необходимость обобщения результатов научных исследований для включения их в лекционные курсы базовых дисциплин.

Примечательно, что спецификой кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов

ВИСИ было преподавание одновременно как технологических дисциплин, так и дисциплин по организации, планированию, управлению и экономике заводского производства. Это формировало у сотрудников кафедры широкий комплексный подход к существу проблем строительно-технологической науки и практики.

Преподавательская работа давала и возможности для отбора и привлечения к исследованиям одаренных студентов, многие из которых стали моими учениками и коллегами в науке, подготовили и защитили кандидатские и докторские диссертации, повторив в значительной степени типичный путь от студенческого научного кружка к получению высокой научно-инженерной квалификации в аспирантуре и докторантуре. Именно из них на протяжении моей научно-педагогической деятельности складывался научный коллектив, на результатах работы которого следует остановиться специально.

Разработка фундаментальных проблем системно-структурного материаловедения строительных композитов. Последние 50-55 лет материаловедение строительных композитов переживает период своего активного развития - глубокого научного обобщения, появления и разработки новых основополагающих идей; строительное материаловедение обретает черты фундаментального научного знания – науки, что является результатом интенсивных разработок ученых, осуществленных в эти годы. Развитие материаловедческих разработок в значительной мере стимулировалось реализацией методологии структурного подхода, привлечением идей механики и физики сопротивления композитов, формированием их технологической механики. В этот период началось и происходило «встречное движение» и сближение позиций специалистов по строительной механике, теории расчета строительных конструкций, с одной стороны, и материаловедов-технологов, с другой; сложилась структура необходимой научной базы современного строительного материаловедения, опирающейся на фундаментальные научные дисциплины – физику и химию твердого состояния, механику деформируемого твердого тела, термодинамику, теорию детерминированно-стохастических систем и структур, теорию надежности, системотехнику и др.

Проводившиеся и осуществленные нами, начиная с середины 60-х годов, исследования и разработки вопросов строительного материаловедения проходили в «створе» указанного и составляют определенную часть накопленного современного научного знания, что обобщено в защищенной мною в ЛИСИ в 1989 году докторской диссертации «Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов: вопросы методологии, структурное материаловедение, инженерно-технологические задачи» [3] и в последующем более чем в 25 диссертациях моих коллег по совместной исследовательской работе.

В выполненных работах удалось, как представляется, развить основные положения методологии системно-структурного материаловедения, формируемой в рамках современной концепции управления качеством строительных материалов и конструкций. Центральным моментом этой методологии является логическая связь «состав» - «структура» - «состояние» - «свойства» («4С»), отвечающая фундаментальной закономерной материаловедческой зависимости свойств от строения материала.

Концепция управления качеством конструкционных материалов базируется на положении о единстве и взаимозависимости стадий производства и применения изделий из них. В системе «производство – применение» выделяются технологический и эксплуатационный циклы, между которыми устанавливается оптимизируемая связь через управление качеством материала и изделий. Существо методологии управления качеством материала определяется реализацией «структурного подхода»: средством управления свойствами получаемой продукции принимается управление технологическими процессами структурообразования; воздействие факторов эксплуатационной среды на материал, работающий в строительной конструкции, анализируется через изменение его состава, структуры и состояния; управляющие воздействия в технологии, осуществляемые с целью

получения материала с требуемым комплексом эксплуатационных свойств, назначаются по критериям обеспечения соответствующих параметров состава, структуры и показателей свойств материала при минимуме ресурсоемкости производства; управление качеством материала исходит из рассмотрения его состава, структуры, состояния и свойств как на момент изготовления, так и «развернутых во времени»; исходные значения свойств, основываясь на положениях статистической теории расчета строительных конструкций, характеризуются как вероятностные величины; изменения в материале во времени под влиянием эксплуатационных факторов, связанные с накоплением конструктивных и деструктивных превращений, понимаются в форме процессов, описываемых вероятностно-статистическими методами, а мера допустимых изменений свойств вводится с учетом вероятности безотказной работы строительной конструкции, что основывается на положениях теории надежности.

Определяющей особенностью развитой методологии системно-структурного материаловедения является принятие триады «материал – конструкция – эксплуатационная среда» как актуального условия интегрирования интересов «конструкторов конструкций» и «конструкторов структур материалов».

Необходимой предпосылкой реализации структурного подхода при управлении свойствами материалов, управлении их качеством, выступает формирование системных представлений об их составе, структуре, состоянии. Основой этих представлений, определяющих содержание теории структуры, явились переход от принципа фрагментарности к принципу целостности (комплексности) при раскрытии и характеристике (идентификации) строения материала, использование в единстве принципов анализа и синтеза при выделении структурных элементов твердой фазы и порового пространства, масштабных уровней структуры, учет и раскрытие их иерархии, взаимозависимости и взаимообусловленности. В рамках системных представлений предложено, например, в структуре цементных и силикатных бетонов выделять масштабные уровни, отвечающие в иерархической последовательности строения собственно бетона, микробетона, цементирующего вещества, кристаллического сростка, индивидуального кристалла как двухкомпонентных систем «матрица – включение»; для характеристик состава, структурных элементов твердой фазы и порового пространства, показателей состояния материала разработана и предложена графоаналитическая система их взаимосвязи, раскрывающая порядок их подчиненности и взаимозависимости, определена совокупность аналитических соотношений оценок составляющих этой системы в количественном выражении.

Системно-структурный подход в управлении качеством материала опирается на комплексную количественную характеристику его строения и состояния. Для системной оценки химического, минералогического, морфологического, дисперсного состава твердой фазы и цементирующего вещества, структуры порового пространства материала, термодинамического состояния твердой фазы и «энергетического» состояния порового пространства материала обоснована и привлекается совокупность современных методов химического, рентгенофазового, дифференциально-термического, инфракрасноспектроскопического, электронномикроскопического, энталпиометрического, адсорбционного, порометрического анализа. С учетом необходимости наиболее полной количественной характеристики строения цементирующего вещества предложен и разработан ряд новых методик, в частности определения морфологического его состава, меры завершенности процесса синтеза и твердения цементирующей связки. При этом методика определения морфологического состава, разработанная на основе положений статистической стереологии и стереометрии многофазных материалов, предусматривает измерение объемного содержания типичных для цементирующего вещества неорганических материалов морфологических его разновидностей – скрытокристаллической, волокнисто-игольчатой и пластинчато-призматической, вносящих свой отличающийся определенный вклад в свойства и

эксплуатационное поведение материалов. Предложенная методика оценки меры (степени) завершенности процесса синтеза и твердения цементирующего вещества позволяет представлять в виде единого (интегрального) показателя систему основных характеристик его состава, структуры и состояния.

Начиная с 70-х годов в нашей работе получили развитие исследования структурных факторов управления показателями сопротивления бетонов разрушению при механическом нагружении. Оптимальность параметров «конструируемой» структуры материала по критерию максимума сопротивления разрушению рассматривается на основе введенных нами трех концептов управления потенциалом сопротивления разрушению. Первый из этих концептов отражает влияние меры однородности (неоднородности) конгломератной структуры на формирование в материале поля внутренних напряжений, характеризуемого его однородностью (неоднородностью) по диссипации, локализации и концентрации, по максимальной величине напряжений разрушения. Второй концепт учитывает, что потенциал сопротивления разрушению, помимо условий трансформации внешней нагрузки во внутренние напряжения, определяется количеством и качеством физических и физико-химических связей между омоноличивающим веществом и наполняющими материал частицами, а также внутренними связями частиц самого омоноличивающего вещества и самих наполняющих частиц. Третий концепт отражает возможности торможения трещин за счет действия структурных элементов материала как фактора изменения энергетического баланса в зоне фронта развивающихся трещин при хрупком разрушении конгломератного материала. Указанные три концепта имеют непосредственное отношение к обоснованию системы «структурных факторов управления» сопротивлением разрушению при механическом (а также при термическом, влажностном, химическом и др.) нагружении. Принципиально важно подчеркнуть, что эта система основывается на интегрированном физико-химическом подходе к процессу деформирования и разрушения материалов: разрушение анализируется и описывается одновременно и как процесс термофлуктуационного разрыва связей в соответствии с кинетической теорией прочности, и как процесс образования, развития и распространения хрупких и хрупко-вязких дефектов и трещин в материале.

Возможности управляющего воздействия на развитие процесса разрушения реализуются при конструировании материала на всех его масштабных уровнях с учетом того, что показатели сопротивления разрушению (критический коэффициент интенсивности напряжений или вязкость разрушения, удельная работа разрушения, прочность) определяются любым отдельным параметром структуры, но в пределах одновременного действия всей совокупности параметров. Управление сопротивлением неорганических материалов разрушению связывается с регулированием объемного соотношения основных структурных составляющих материала (цементирующее вещество, зерна наполнителя и заполнителя, поры), изменением функции распределения по размерам структурных элементов этих составляющих, повышением однородности их взаиморазмещения в объеме материала, модифицированием минералогического и морфологического состава цементирующего вещества, изменением качества индивидуальных кристаллов, контактов кристаллов в их сростках, контактной зоны цементирующего вещества с поверхностью зерен заполнителя или наполнителя.

В рамках представленных положений соответствующего углубленного развития требуют две основополагающие материаловедческие проблемы. Первая из них касается силовых связей, баланса сил связей в структуре строительных композитов, а вторая – неоднородности строения как фундаментальной детерминированно-стохастической категории.

Наше понимание проблемы «силовых связей», ее составных частей и дидактического значения отражено в специальных публикациях и диссертациях. Остановимся только на

части проблемы, относящейся к принципам конструирования строительных композитов по критериям эффективной работы силовых связей в их структуре.

Исходной посылкой этой части является положение о том, что конструирование строительных композитов представляет собой, по существу, процесс решения задачи формирования в материале системы контактов и силовых связей его структурных элементов, пространственного размещения этих контактов и связей в объеме композита по критериям наиболее эффективной, оптимальной их сопротивляемости эксплуатационным воздействиям. В рамках решения этой задачи осуществляется обоснование требований к масштабным критериям структуры композита, соотношению объемов матричной и наполняющей (зерна, поры) частей композита, обоснование параметров пространственного их размещения в его объеме (тип, плотность и координационное число «упаковки» зернистых и поровых включений в матрице, толщина межзерновой клеящей прослойки или межпоровой перегородки, параметры структурной однородности – неоднородности последних в геометрическом смысле и др.). Обоснование указанных требований отвечает условию управления параметрами однородности-неоднородности поля напряжений в материале (по диссипации, локализации и концентрации напряжений) и соответственно управления однородностью и уровнем «нагружения» силовых связей в структуре, от чего непосредственно зависит эффективность работы связей при действии на композит эксплуатационных факторов среды; указанные требования соответствуют также принципам конструирования, учитывающим «хрупкий» тип разрушения строительных композитов и направленным на торможение трещин изменением баланса сил в них. В итоге достигается реализация системно-структурного методологического подхода к конструированию композитов и управлению их потенциалом сопротивления разрушению, основанного на концептах управления формированием вида, количества и качества силовых связей в структуре, управления однородностью поля напряжений, формирующихся в структуре композита при внешних воздействиях на него, управления балансом сил в зоне трещинообразования и энергетикой их развития.

Работа по второй проблеме, связанной с категорией «неоднородность строения», развивалась и развивается в направлении системного качественного анализа субстанциональных, пространственно-геометрических и статистических критериев, критериев конгруэнтности многоуровневых по структуре образований, количественной интерпретации этих критериев. Представляется, что разработка и развитие проблемы неоднородности строения позволяет полнее раскрыть фундаментальное значение масштабного фактора и масштабных эффектов в проявлении материалом соответствующего потенциала сопротивления разрушению. Особо отметим непосредственное отношение проблемы к вопросу о необходимости введения и расширенного использования понятия «мегаструктура материала». Введением этого масштабного уровня закладывается возможность «перехода» от структуры материала как такового к его структуре в конструкции, обеспечивается возможность учета и регулирования роли параметров макроструктуры материала (и, очевидно, других масштабных уровней) непосредственно в работе конструкции из него. Отсюда ясно, что в постановке задачи конструирования материала следует «отталкиваться» от «структуры и функции конструкции», то есть поступать как природа, которая создает и эволюционирует структуру материала сообразно природной конструкции, оптимизирует ее по критериям материалоемкости и способности сопротивляться воздействиям среды, то есть функционировать в среде.

В разработке проблем строительного материаловедения, таким образом, определились и получили развитие основы теории синтеза и конструирования структур композитов, соотносимые с исследованием физико-химических и механо-химических проблем формирования систем твердения, с разработкой методологии, принципов и

процедур аналитического и экспериментального моделирования «конструкции структур материалов» нового поколения, с решением теоретических и инженерных вопросов управления эксплуатационными свойствами композитов на основе оптимизации их структур, с совершенствованием традиционных и созданием новых высоких технологий производства строительных композитов. Работы нашего творческого коллектива осуществляются в рамках обозначенной актуальной научной проблематики. На ближайшую перспективу в качестве актуальной проблематики принимается:

- изучение параметров и констант разрушения композитов как физико-механического процесса термофлуктуационного разрыва структурных связей, возникновения трещин и дефектов, их развития, последовательного перехода с одного масштабного уровня на следующий по иерархии, накопления и объединения в магистральную трещину;

- исследование однородности-неоднородности как основного фактора вариативности структур композитов, определяющего условия диссипации энергии внешнего воздействия в системе структурных связей композитов и использование потенциала этих связей в процессе трансформации энергии внешнего воздействия во внутренние деформации и напряжения; разработка принципов максимального повышения энергетического «порога» образования микротрещин в композите путем направленного регулирования однородности-неоднородности его строения;

- анализ энергетического и силового баланса процесса развития и поуровневого роста трещин в полимасштабном по структуре композите; разработка принципов максимального повышения энергоемкости этого процесса путем иерархического модифицирования структуры композита;

- разработка моделей, алгоритмов и компьютерных программ оптимизационного конструирования высокоэффективных ресурсоэкономичных строительных композитов; реализация полученных данных в решении вопросов создания сверхпрочных конструкционных конгломератных композитов специального назначения на основе кристаллических субмикроструктурных и наноструктурных матриц.

Развитие научно-практических основ управления химико-технологическими процессами структурообразования и качеством вяжущих веществ, материалов и изделий. Теоретические обобщения и прикладные решения вопросов научно-инженерной проблемы управления технологическими процессами и качеством строительных материалов составляют в настоящее время одно из наиболее актуальных направлений исследований. С разработкой данного направления связываются условия и перспективы «научного владения производством» и возможности перехода производства на принципы оптимальности химико-технологических решений по критериям материало- и энергоемкости (в общем случае ресурсоемкости) получения строительных материалов, изделий и конструкций. По-существу, речь идет о создании целостной системы управления технологией и качеством продукции, что представляет собой многоплановую задачу, центральной частью которой является раскрытие физико-химической, механо-химической сущности формирования качества продукции на принципах «структурного подхода».

Количественное изучение процессов структурообразования материалов связано со значительными трудностями, обусловленными многостадийностью технологии, большим числом одновременно действующих переменных, динамическим характером процессов, многокритериальностью их выхода, что присуще сложным системам. В этих обстоятельствах объективно необходимым оказывалось привлечение к исследованиям принципов кибернетики химической технологии и ее методов анализа сложных систем, развиваемых на основе «системотехнического подхода».

В итоге разработанная и принимаемая нами в исследовании проблем структурного

материаловедения и управления процессами структурообразования методология исходит из требований количественного рассмотрения процессов, строится на принципах системности описания строения материала и раскрытия генезиса его свойств, опирается на кибернетическое представление технологии в целом и ее отдельных этапов как сложных стохастических систем, использует вероятностное понимание природы результатов (выхода) процессов технологии в единстве с детерминированным их характером, определяемым соответствующим закономерным действием физико-химических и механо-химических факторов на развитие технологических процессов структурообразования.

Системно-структурные исследования закономерностей формирования состава и развития структуры материала в процессе синтеза его цементирующего вещества позволили получить обобщающие комплексные количественные данные, имеющие значение для раскрытия генезиса свойств, для постановки и решения задач управления процессами структурообразования и качеством цементных и силикатных автоклавных материалов. На основе направленного модифицирования структуры твердой фазы, цементирующего вещества и порового пространства решены прикладные вопросы повышения качества и эффективности теплоизоляционного, конструкционно-теплоизоляционного и конструкционного силикатного ячеистого бетона (средней плотностью от 300 до 900 кг/м³); разработаны положения рациональной технологии бетона, вошедшие в ряд нормативно-инструктивных документов и использованные при реконструкции действующих и проектировании новых заводов. Разработаны ультралегковесный (средней плотностью 100-200 кг/м³) теплоизоляционный автоклавный материал и технология его изготовления (А.С. СССР № 568614, 831765), высокопрочный, малоусадочный, объемно-гидрофобизированный, атмосферо- и трещиностойкой силикатный ячеистый бетон (искусственный туф) для фасадных облицовочных плит (А.С. СССР 478803). Разработаны решения по ресурсосбережению в технологии силикатного кирпича на основе применения кристаллических затравок-интенсификаторов гидротермального синтеза цементирующего вещества; определены оптимальные характеристики затравки и ее дозировки.

Результаты исследований использованы при разработке нормативно-инструктивных документов: СН 277-80; Рук- II-75 «Руководство по методам испытания стойкости ячеистых бетонов», НИИЖБ, М., 1975; Рук-16-77 «Руководства по технологии изготовления ячеистого бетона объемной массой 250-300 кг/м³», НИИЖБ, М., 1977, а также предложений к новой редакции ГОСТа 12852.3 «Бетон ячеистый, Метод определения усадки при высыхании».

Разработки практически реализованы на Воронежском ДСК, Лискинском комбинате «Стройдеталь», Россошанском ЗАО «Коттедж-индустрия», Старооскольском заводе силикатных стеновых материалов, Воронежском заводе силикатного кирпича, а также при обосновании технологической части проектов заводов в гг. Липецк, Орел, Тамбов, Тула и др.

С конца восьмидесятых – начала девяностых годов наш творческий коллектив принял в качестве перспективного направления развитие работ по материаловедению и технологии поризованного бетона для условий монолитного строительства. Для подобных работ складывались благоприятные предпосылки, определяемые появлением новых ПАВ супервоздухововлекающего действия. В проблеме поризованных бетонов была выделена приоритетная научная задача обеспечения приемлемой их эксплуатационной усадки и приемлемых значений основных конструктивных характеристик. Развитие этих работ осуществлялось при решении задач создания строительной системы «МОНОПОР» - мобильной технологии возведения малоэтажных зданий с использованием поризованных бетонов естественного (бестеплового) твердения.

В последние два десятилетия в качестве перспективной проблемы исследований принято изучение принципов и закономерностей получения бесклинкерных композитов на портландитовой матрице - композитов портландитового, портландито-карбонаткальциевого, портландито-алюмосиликатного составов. Получение портландитового связующего и

портландитового искусственного камня основывается на идее управляемого разделения процесса кристаллизации портландита при гидратации извести и процесса консолидации индивидуальных кристаллов портландита в сросток при контактно-конденсационном механизме отвердевания. Бесклинкерные композиты на основе портландитовой матрицы являются «мгновенно твердеющими» без какой-либо тепловой обработки и получаются как результат формирования контактно-конденсационных структур при управляемом действии эпитаксиального и (или) синтезного механизма образования физико-химических контактов между кристаллами портландита и частиц наполняющего компонента. Развитие работ по этой проблеме привело к созданию энергоэкономичных бесклинкерных композиций, имеющих определенное прикладное значение и перспективу в производстве стеновых строительных материалов и изделий.

Разработка концепции, методологии и научно-инженерных решений комплексной и глубокой переработки техногенных продуктов. Исследования по проблеме использования техногенных продуктов входят в круг наших научных интересов с начала 70-х годов. В результате развития работ по рассматриваемому научному направлению сформировалась концепция, опирающаяся на принцип территориальной и межотраслевой системной организации комплексов безотходных и малоотходных взаимосвязанных технологий производств целевых продуктов и технологий глубокой переработки побочных, попутных техногенных отходов. В рамках концепции реализуется прием оценки потенциала соответствующего техногенного продукта, для чего строится «дерево» материалов, которые могут быть изготовлены из отхода. «Дерево» формируется по принципу генезисного преобразования техногенного продукта в строительные материалы на соответствующих стадиях его переработки; объединение потенциалов каждого из техногенных продуктов позволяет предложить систему взаимосвязанных безотходных и малоотходных производств, в которую и может «встраиваться» отрасль строительных изделий как главный потребитель («переработчик») техногенных отходов.

В последнее десятилетие в рамках изложенной концепции нами выдвинута и решена задача развития и разработки методологии, принципов и методов системного тестирования и диагностики техногенных продуктов как потенциального сырья для производства строительных материалов. Центральным моментом при этом принимается структурный подход и учет механизма «включения» продукта в структурообразующие процессы на уровне механических, механо-химических и физико-химических явлений. Постановка такой задачи в строительном материаловедении назрела и стимулировалась тем, что огромный объем накопленной информации по использованию техногенного сырья нуждался в обобщении на основе фундаментальной научной концепции.

В научном и прикладном отношении технологические исследования и разработки по проблеме комплексной и глубокой утилизации техногенных продуктов опираются преимущественно на принцип гидротермального синтеза цементирующих соединений, являющийся универсальным в переработке систем щелочных и кислотных оксидов в искусственный камень. Проводимые исследования касаются золо-шлаковых, карбонатных, алюмосиликатных отходов, хвостов обогащения руд, отходов производства минеральных удобрений и др. Наиболее «продвинутой» из осуществленных разработок является технология силикатных автоклавных материалов плотной и ячеистой структуры на основе железосодержащих хвостов обогащения руд КМА; разработка подкреплена фундаментальным рассмотрением вопросов синтеза гидросиликатно-железисто-гидрогрантных соединений, структурообразования силикатного микробетона и формирования на его основе различных материалов и бетонов: искусственного заполнителя марок 400-600 (по дробимости), теплоизоляционного бетона средней плотностью 150-250 кг/м³ (А.С. СССР 1239117), конструкционно-теплоизоляционного ячеистого бетона. Разработана технология этих материалов; инженерные решения опираются на большой

объем заводских испытаний и доведены до стадии технологического регламента и отраслевого нормативно-инструктивного документа - «Инструкции по технологии изготовления изделий из ячеистых бетонов на основе тонкодисперсных побочных продуктов обогащения железных руд КМА», МПСМ СССР, М., 1980 г.

Определенный интерес представляет цикл проводимых нами работ, касающихся вопросов строительного-технологического утилизации многотоннажных отходов карбонат-кальциевого типа. Речь идет об отходах химических (конверсионный мел от производства удобрений), топливно-энергетических (отход химводоочистки), сахарных (дефекат), цементных (пыль-уноса) заводов и др. Указанные карбонаткальциевые отходы имеют различную природу техногенеза и обладают индивидуальной спецификой, но тем не менее их утилизация может опираться на единый общий принцип, основывающийся на учете структурообразующей роли карбонаткальциевых частиц как микронаполняющего компонента, как подложки для развития процессов кристаллизации цементирующих новообразований, как кристаллохимического регулятора формирования эпитаксиальных структурных контактов и связей в искусственном камне. Другое направление строительного-технологического утилизации этих видов отходов связано с разработкой технологии искусственного заполнителя на основе гранулирования зернистых частиц отходов в сочетании с бесклинкерными и клинкерными вяжущими.

Современные технико-экономические проблемы строительного материаловедения и технологии. Развитие исследований по данному направлению стимулируется пониманием того основополагающего места, которое занимают технико-экономические концепции и подходы в решении задач обоснования и выбора эффективных направлений развития архитектурно-строительного комплекса и его базы строительной индустрии, промышленности строительных материалов и изделий. В условиях коренных, диалектических по своему содержанию и результатам, преобразований в народном хозяйстве «цена» технико-экономических концепций исключительно высока, а их учет в строительных технологиях является актуальным и приоритетным вопросом.

В рамках такого понимания нами в начале 80-х годов выполнен цикл работ по сопоставительному технико-экономическому анализу конкурентоспособности принципа получения искусственного камня по «цементной» (клинкерной, гидратационной) и «силикатной» (бесклинкерной, гидротермально-синтезной) технологиям. В этом цикле работ показано, что при сходстве «конечной цели» альтернативных технологий, состоящей в получении систем твердения и искусственного камня, и при том, что в них используется одинаковое исходное сырье в виде кислотных и щелочных оксидов, применяются однотипные технологические процессы, наконец, формируются идентичные по химико-минералогическому составу продукты гидратационного и синтезного твердения, эти технологии, тем не менее, имеют принципиальное отличие по энергоемкости и энергопотреблению. Результаты системно поставленных расчетов свидетельствуют о преимуществах технологии синтезного (силикатного автоклавного) твердения не только по величине энергозатрат на обеспечение единицы конструкционной прочности камня (бетона), но и по более прогрессивной структуре энергозатрат по видам «потребляемых» технологических энергоносителей и видам необходимых для их выработки невозобновляемых и возобновляемых источников энергии. Технология гидротермального синтеза цементирующих веществ является более прогрессивной и имеет основательные перспективы для развития, в том числе и в связи с ее универсальностью в задачах глубокой и экологически завершающей переработки техногенных продуктов. И это определяет актуальность развития научных исследований по проблематике автоклавной технологии. К сожалению сейчас отмечается явный необоснованный спад интереса к данной проблематике.

В последние три десятилетия нами активно осуществлялись работы по анализу региональной базы промышленности строительных материалов и строительной индустрии и

прогнозированию развития регионального строительного комплекса. Разработка этих проблем стимулировалась их социальной значимостью в рамках осознания процессов, проходивших в строительной отрасли, их востребованностью административно-управленческими структурами региона в период кризисного состояния отрасли, в условиях «строительного бума» и особенно в рамках задач по реализации национальных приоритетных проектов.

Анализ, ретроспективно охватывающий период с 1960 г. и по настоящее время, включал критериальную оценку размещения предприятий, динамики объемов, номенклатуры и баланса производства продукции, фондоемкости и фондоотдачи, производительности труда, капиталовложений и др. Этот ретроспективный анализ показателен. Он позволил обозначить позитивные и одновременно негативные, кризисные стороны процесса развития базы, что имеет определяющее значение для обоснования направлений ее реформирования, прогнозирования процессов в ней в условиях становления и развития рыночных отношений.

В технико-экономических работах представлены данные по систематизации производственно-технологических, социально-экономических, экономико-географических, экологических факторов, определяющих условия и эффективность перспективного развития производства материалов и изделий для строительства. В совокупности этих факторов обосновывается доминантное значение технико-экономической категории «архитектурно-строительная система (АСС)»; с использованием метода морфологического анализа традиционных и современных АСС по критерию их «сочетаемости» с более чем 30-ю вариантами конструкции стен даются матрица возможных решений и рекомендации по конкурентоспособным их вариантам. В связи с последним представляют интерес результаты по технико-экономическому рассмотрению конкурентоспособности отечественных стеновых материалов, в первую очередь, ячеистых бетонов с учетом реализации введенных в середине 90-х годов повышенных требований по теплозащите зданий и сооружений. В свете этого потребовалось обобщить результаты накопленных нами многолетних натуральных наблюдений за зданиями с газосиликатными наружными стенами со сроком эксплуатации до 40-45 лет, организовать статистическую оценку коэффициента теплопроводности газосиликата, выпускаемого предприятиями региона, подготовить и утвердить территориальные строительные нормы (ТСН), «узаконивающие» действительные характеристики материала. Это в значительной степени открыло путь газосиликату как конкурентоспособному в современных условиях материалу, в том числе для однослойных стен. Реализация ТСН позволила ЗАО «Коттедж-индустрия» (г. Россошь Воронежской области) развернуть строительство экономичных жилых домов по так называемому II-ому этапу повышения термического сопротивления стен; в настоящее время Воронежский ДСК и другие участники строительного рынка активно и широко реализуют каркасные и другие типы АСС с заполнением пространства наружных стен газосиликатными изделиями; получило развитие и монолитное строительство с широким применением стенового газосиликата.

В разработке современных технико-экономических проблем важное место заняли исследования, связанные с научно-обоснованной оценкой значения и влияния потенциала региональной природной и техногенной сырьевой базы на эффективность промышленности строительных материалов и строительной индустрии.

В целом в результате развития исследований по технико-экономической проблематике удалось впервые сформулировать научно-обоснованную методологию системного прогнозирования и программирования развития регионального строительного комплекса, предложить и реализовать алгоритмы решения прикладных задач, относящихся в том числе и к сфере строительных материалов и изделий и связанных с обоснованием сырьевых потенциалов для их производства, с выбором эффективных направлений и принципов получения твердофазовых состояний при переработке природного и

техногенного сырья, с оптимизацией номенклатуры и объемов потребления и производства материалов, с рациональной схемой размещения предприятий и в том числе с учетом концепции создания кластеров и зон опережающего развития.

С большим удовлетворением и чувством гордости отмечаю, что эти разработки являются результатом совместной деятельности с моими учениками и соратниками по общему делу: Л.Н. Адоньевой [4], И.И. Акуловой [5,6], О.В. Артамоновой [7,8], Л.А. Астафьевой, Е.В. Барановым [9], Е.В. Баутиной [10], М.И.Беликовой, А.И. Ворониным [11], М.А.Гончаровой [12,13], В.А. Горемыкиным, Е.И. Дьяченко [14,15], М.И. Зейфманом, С.П. Козодаевым [16], В.А.Коноплиным, В.Н. Корнеевой, С.С.Коростелевой, Д.Н. Коротких [17], А.М. Крохиным, О.Б. Кукиной [18], Е.А. Лаппо [19], А.И. Макеевым [20,15], С.В. Медведевой, В.В. Мысковым, Ю.А. Неупокоевым, М.В. Новиковым [21], Е.В. Пономаревой, В.А. Поповым [22], Н.Д. Потамошневой [23,24], О.Р. Сергуткиной, А.М. Синотовым [25], Г.С. Славчевой [26,27], Н.И.Старновской, М.П.Степановой [28], А.В.Уколовой, О.Н. Хорошковой, С.Н. Чемодановой [29], Д.И. Черных [30], Е.С. Шинкевич. Моя роль в постановке их работ имела «разные формы» и «разную меру участия и влияния», но определяющим являлось то, что эти работы непосредственно были связаны с основными концепциями и методологией, которые формировались и развивались в течение прошедших 70-ти лет научно-творческой деятельности строительно-технологического факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Список литературы

1. Помазков В.В. Исследования технологии бетона: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. МИСИ, М., 1971.
2. Федин А.А. Научно-технические основы производства и применения силикатного ячеистого бетона: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. МИСИ, М., 1980.
3. Чернышов Е.М. Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов (вопросы методологии, структурное материаловедение, инженерно-технологические задачи): автореф. дис. ... д-ра техн. наук. ЛИСИ, Л., 1988.
4. Адоньева Л.Н. Структурные факторы стабильности свойств автоклавных материалов во времени: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронежский ИСИ, Воронеж, 1988.
5. Акулова И.И. Прогнозирование динамики и структуры жилищного строительства в регионе: Монография.- Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2007.- 132 с.
6. Акулова И.И. Прогнозирование развития регионального строительного комплекса: автореф. дис. ... д-ра эконом. наук. С-Петербургский ГАСУ, С-Петербург, 2007.
7. Артамонова Е.М., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы, 2013.- №9.- С.82-90.
8. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 2. К проблеме концептуальных моделей наномодифицирования структуры // Строительные материалы.- №4.- 2-14.- С.73-83.
9. Баранов Е.В. технология получения теплоизоляционных материалов на основе использования эффекта вспучивания и поризации обводненного техногенного стекла: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2007.
10. Чернышов Е. М., Власов В. В., Баутина Е. В. Прогнозирование полного и остаточного ресурсов ограждающих конструкций из ячеистого бетона: Монография.- Ростов н/Д: Рост. гос. строит. ун-т, 2007. - 181 с.
11. Воронин А.И. Разработка системы управления параметрами технологии силикатных

- автоклавных бетонов в условиях нестабильности свойств применяемой извести: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх. строит. ун-т, Воронеж, 2003.
12. Гончарова М.А. Системы твердения и строительные композиты на основе конвертерных шлаков: Монография.- Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2012.- 135 с.
 13. Гончарова М.А. Структурообразование и технология композитов общестроительного и специального назначения на основе малоиспользуемых отходов металлургии: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж. Гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2012.
 14. Дьяченко Е.И. Структурные факторы управления вязкостью разрушения и прочностью силикатных автоклавных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. арх.-строит. акад., Воронеж, 1995.
 15. Чернышов Е. М., Дьяченко Е. И., Макеев А. И. Неоднородность структуры и сопротивление разрушению конгломератных строительных композитов: вопросы материаловедческого обобщения и развития теории: Монография/под. общ. Ред. Чернышова Е.М.- Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2012.- 97 с.
 16. Козодаев С.П. Ускорение твердения в ранние сроки наполненных цементов для монолитных бетонов на основе применения химических добавок: автореф. дис. ...канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. акад., Воронеж, 2000.
 17. Коротких Д.Н. Трещиностойкость современных цементных бетонов (проблемы материаловедения и технологии): Монография.- Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2014.- 141 с.
 18. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2002.
 19. Лаппо Е.А. Оценка влияния потенциала сырьевой базы на эффективность промышленности строительных материалов: автореф. дис. ... канд. эконом. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2006.
 20. Макеев А.И. Системная оценка неоднородности строения и условия управления сопроивлением разрушению строительных композитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. акад., Воронеж, 2000.
 21. Новиков М.В. Ползучесть поризованных бетонов и разработка предложений по нормированию их конструкционных свойств для условий применения в монолитном строительстве: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2010.
 22. Попов В.А. Условия управления кинетическими параметрами синтеза цементирующих веществ силикатных автоклавных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. акад., Воронеж, 1994.
 23. Потамашнева Н. Д. Гидротермальный синтез цементирующих веществ и технология ячеистобетонных изделий на основе хвостов обогащения железистых кварцитов КМА: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. акад., Воронеж, 1999.
 24. Чернышов Е.М., Потамашнева Н.Д. Материаловедение и технология автоклавных бетонов на основе хвостов обогащения железистых кварцитов: Монография.-Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2004.- 159 с.
 25. Синотов А.М. Исследование и выбор рациональной технологии подготовки сырьевой шихты ячеистого бетона: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. инж.-строит. ин-т, Воронеж, 1975.
 26. Славчева Г.С. Структура высокотехнологичных бетонов и закономерности проявления их свойств при эксплуатационных влажностных воздействиях: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2009.

27. Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Новое поколение высокопрочных бетонов. Структура и влажностные деформации: Монография //Saarbrucken,Germany: изд. Palmarium Academic Publishing, 2012.- 142 с.
28. Степанова М.П. Технология строительных композитов на основе портландито-алюмосиликатной контактно-конденсационной системы твердения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2013.
29. Чемоданова С.В. Закономерности проявления гигромеханических свойств композиционных цементных материалов с микрозернистыми структурами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2012.
30. Черных Д.И. Технология искусственного заполнителя на основе гранулирования карбонаткальциевых отходов производства нитроаммофоски: автореф. дис. ...канд. техн. наук. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, Воронеж, 2014.

Чернышов Евгений Михайлович - д.т.н., профессор, академик Российской академии архитектуры и строительных наук. Председатель президиума Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук.

ПЕРСПЕКТИВЫ ХРОМОГЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ “УМНЫХ” ОКОН

В кратком обзоре проанализированы состояние и перспективы применения в архитектурном остеклении энергетически эффективных “умных” окон с хромогенными покрытиями. Проведено сравнение особенностей электро-, термо- и фотохромного эффектов.

Ключевые слова: умные окна, электрохромизм, фотохромизм, термохромизм, композитные пленки

Е.А. Tutov

PROSPECTS OF CHROMOGENIC COMPOSITE COATINGS FOR SMART WINDOWS

In the brief review, the state and prospects of application in an architectural glazing of energy efficient "smart" windows with chromogenic coatings are analyzed. Comparison of electro-, thermo- and photochromic effects is carried out.

Keywords: smart windows, electrochromism, photochromism, thermochromism, composite films

Введение. Современное архитектурное остекление отличается повышенными требованиями к функциональным и эксплуатационным свойствам используемых материалов, к их технологическим, экономическим, энергосберегающим, оптическим и эстетическим показателям [1,2]. Технологии остекления, основанные на использовании хромогенных материалов, получили название “умных” технологий [3,4]. Большую часть рынка “умного” стекла составляют архитектурный и автомобильный секторы. Конъюнктурные особенности мирового рынка “умных” стекол, его состояние и перспективы развития, масштабы, ценовая политика, динамика спроса по основным областям практического использования “умных” стекол рассмотрены в работах [5,6] (рис. 1).

В настоящее время технология регулируемого светопропускания для применения в архитектурном остеклении находится на начальной стадии промышленного использования.

Результаты и обсуждение. Хромогенный материал изменяет свои оптические свойства в результате воздействия электрического тока, светового излучения, изменения температуры и других факторов [7,8]. Соответственно выделяют электрохромные, фотохромные и термохромные материалы [9,10] (таблица 1).

Электрохромный эффект в неорганических и органических материалах является наиболее изученным и технологически продвинутым [11], однако, на наш взгляд, имеет принципиальные ограничения для использования в остеклении. Электрохромное окно представляет собой по сути дисплей большой площади. Это многослойная структура, включающая прозрачные электроды, один из которых должен быть инжектором электронов в пленку электрохромного материала (например, WO_3), а второй электрод должен быть инжектором катионов. Требования ко всем пленочным слоям структуры достаточно высокие. Кроме того, необходим внешний источник электропитания и управления. Все это делает электрохромное окно достаточно дорогим и снижает его конкурентоспособность (таблица 2).

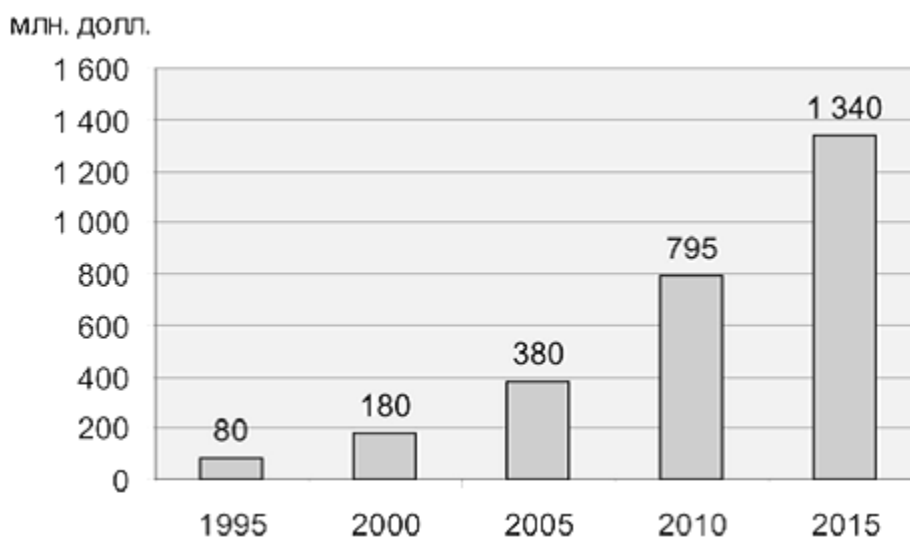


Рис. 1. Динамика спроса на "умные" стекла на рынке США и прогноз развития до 2015 г. (по материалам Research Frontiers Inc.) [5]

Таблица 1

Классификация хромогенных устройств по механизму переключения оптических свойств

Хромогенные устройства	
Приводимые в действие с помощью электричества (активные)	Приводимые в действие без электричества (пассивные)
Электрохромные (ЕС или electrochromic)	Термотропные (меняют оптические характеристики под воздействием температуры)
Жидкокристаллические (LСили liquidcrystal)	Фотохромные (меняют оптические характеристики под воздействием светового потока)
Со взвешенными частицами (SPДили suspendedparticledevice)	Газохромные (меняют оптические характеристики с изменением газовой среды)

Появление центров окраски в активном веществе (например, том же WO_3) может быть индуцировано УФ-составляющей светового потока [12] (рисунок 2). В диоксиде ванадия (VO_2) нагрев до $68\text{ }^\circ\text{C}$ вызывает фазовый переход полупроводник – металл, при котором значительно изменяются его оптические характеристики [13 - 15]. Температура перехода может быть снижена легированием диоксида ванадия.

Использование стекол с композитными покрытиями на основе какого-либо прозрачного пленкообразователя и (фото-)термохромного наполнителя позволит, на наш взгляд, сделать технологию "умных" окон еще более гибкой и доступной [16-22]. Возможность нанесения хромогенного слоя на внутреннюю поверхность стекла, интегрированного в традиционный стеклопакет, предоставляет дополнительную возможность химической сенсбилизации фото- или термохромного материала путем введения в воздушный слой между стекол газов – доноров электронов (например, паров спирта). Известно, что и фотохромизм в WO_3 , и фазовый переход в VO_2 [23-25] чувствительны к таким воздействиям (рисунок 3).

Цены на электрохромные пленки китайского производства

Компания	Назначение пленки	Минимальный заказ пленки, кв.м	Цена
Qingdao Xundian International Trade Co., Ltd. (торговая компания)	Строительство	1	100–1000
	Строительство	10	долл./кв. м
	Автомобили	10	300–600
	Автомобили	30	долл./кв. м 400–1000 долл./шт. 400–1000 долл./шт.
Qingdao Langrun International Trading Co., Ltd. (торговая компания)	Строительство Автомобили	30	320–600
		30	долл./кв. м 320–600 долл./кв. м
New Light Source International Holdings Ltd. (производство, оптовая продажа)	Строительство	5	240–288 долл./кв. м
Wixi City Nanfeng Adhesive Tape Factory (фабрика-производитель)	Автомобили	5000	0,15–0,9 долл./кв. м

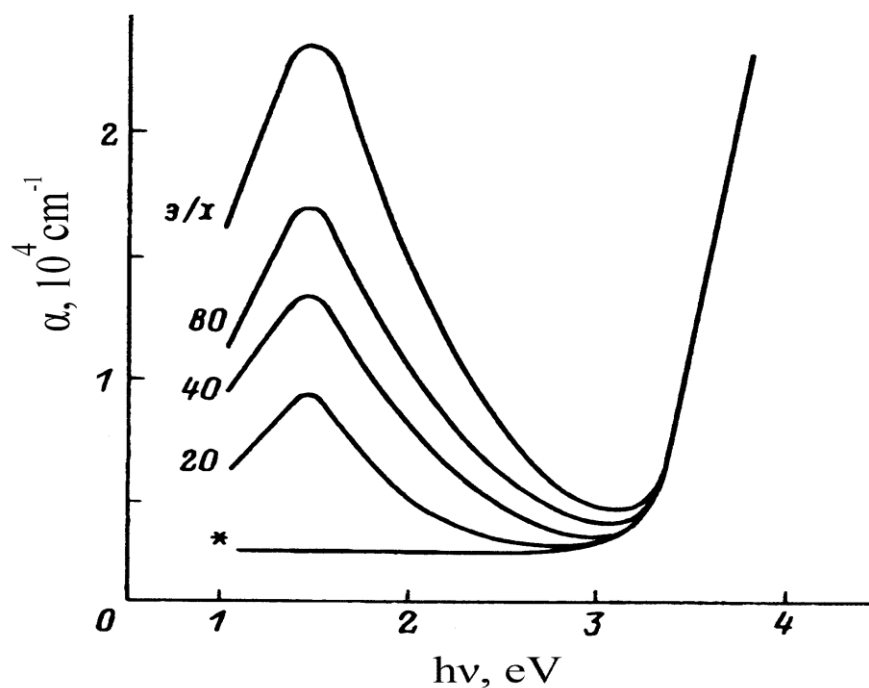


Рис. 2. Спектры оптического поглощения электро- и фотохромной пленок α - WO_3 (по данным работы [12]). Цифры у кривых – время УФ облучения, min. Звездочкой отмечена кривая для исходной пленки

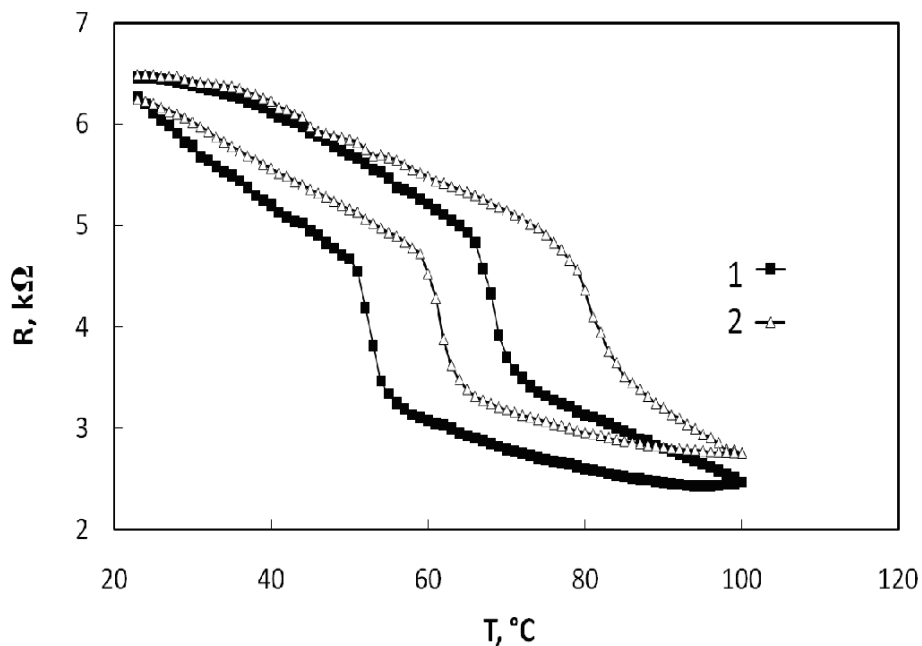


Рис. 3. Зависимость сопротивления структуры $\text{Ag}/\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ температуры в потоке воздуха (1) и в потоке воздуха с насыщенными парами этанола (2). Правая ветвь петли – нагрев, левая – охлаждение (по данным работы [23])

Заключение. Использование фото- и термохромного эффектов в неорганических и органических (включая полимерные) материалах для создания стекол с адаптивным светопропусканием не требует создания сплошной высокооднородной пленки и источника энергоснабжения. Реализация этих эффектов представляется экономически и технологически привлекательной для применения в архитектурном остеклении.

Список литературы

1. Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. - *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 87–105.
2. Kima J.T., Todorovic M.S. Tuning control of buildings glazing's transmittance dependence on the solar radiation wavelength to optimize daylighting and building's energy efficiency. - *Energy and Buildings* 63 (2013) 108–118.
3. Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F.S. Performance, materials and coating technologies of the thermochromic thin films on smart windows. - *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26 (2013) 353–364.
4. Niklasson G.A., Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. - *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 127–156.
5. Макарян И.А., Ефимов О.Н., Куршева В.В., Кондырина Т.Н., Кондрашов С.А. Состояние и перспективы развития энергосберегающих устройств на основе «умного стекла». - *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"* 79 (2009) 127-141.
6. Макарян И.А., Грачев В.П., Алдошин С.М. О перспективах разработки новых энергосберегающих устройств на основе «умного» стекла. - *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"* 115(2012) 98-112.

7. Lampert C.M. Chromogenic smart materials. – *Materials today* (2004)28-35.
8. Granqvist C.G., Green S., Niklasson G.A., Mlyuka N.R., von Kraemer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. - *Thin Solid Films* 518 (2010) 3046–3053.
9. Granqvist C.G., Lansaker P.C., Mlyuka N.R., Niklasson G.A., Avendano E. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices. - *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 2032–2039.
10. Wilkinson M., Kafizas A., Bawaked S.M., Obaid A.Y., Al-Thabaiti S.A., Basahel S.N., Carmalt C.J., Parkin I.P. Combinatorial atmospheric pressure chemical vapor deposition of graded TiO₂ - VO₂ mixed-phase composites and their dual functional property as self-cleaning and photochromic window coatings. - *ACS Comb. Sci.* 15 (2013) 309-319.
11. Mortimer R.J. Electrochromic materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 241-268.
12. Тутов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А., Бормонтов Е.Н., Домашевская Э.П. Электронные процессы в гетероструктуре а-WO₃/Si при электро- и фотохромизме. - *Журнал технической физики* 65 (1995) 117-124.
13. Blackman C.S., Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing. - *Thin Solid Films* 517 (2009) 4565.
14. Zhou M., Bao J., Tao M., Zhu R., Lin Y., Zhang X., Xie Y. Periodic porous thermochromic VO₂(M) films with enhanced visible transmittance. - *Chem. Commun.* 49 (2013) 6021-6023.
15. Warwick M., Binions R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. – *J. of Materials Chemistry A.* 2 (2014) 3275-3292.
16. Seeboth A, Krivanek J., Lotzsch D., Patzak A. Chromogenic polymer gels for reversible transparency and color control with temperature at a constant volume. – *Polymers for Advanced Technologies* 13 (2002) 507-512.
17. Seeboth A., Ruhmann R., Muhling O. Thermotropic and thermochromic polymer based materials for adaptive solar control. – *Materials* 3 (2010) 5143-5168.
18. Lee E.S., Pang X., Hoffmann S., Goudey H., Thanachareonkit A. An empirical study of a full-scale polymer thermochromic window and its implications on material science development objectives. - *Solar Energy Materials & Solar Cells* 16 (2013) 14–26.
19. He T., Yao J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. - *Progress in Materials Science* 51 (2006) 810–879.
20. Pardo R., Zayat M., Levy D. Photochromic organic–inorganic hybrid materials. - *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 672–687.
21. Gao Y., Luo H., Zhang Z., Kang L., Chen Z., Du J., Kanehira M., Cao C. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. - *Nano Energy* 1 (2012) 221–246.
22. Zhang J., Zou Q., Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye. - *Adv. Mater.* (2012) 1-22.
23. Тутов Е.А., Зломанов В.П. Влияние хемосорбции донорных и акцепторных газов на фазовый переход полупроводник – металл в пленках диоксида ванадия. - *Физика твердого тела* 55(2013) 2233-2236.
24. Тутов Е.А. Адсорбционно-стимулированный фазовый переход полупроводник-металл в диоксиде ванадия. - *Нано- и микросистемная техника.* - № 9 (2013) 26-28.
25. Tutov E.A., Kryukov P.I., Zlomanov V.P. Chemisorptions field effect in nanocrystalline films of vanadium oxide. - *Smart Nanocomposites* 4 (2013) 75-77.

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

П.А. Головинский

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕНОСА ЭКСИТОНОВ
МЕЖДУ НАНОСИСТЕМАМИ**

Приведены аналитические методы оценки процессов переноса энергии, и развиты эффективные численные методы расчета таких процессов с учетом оптического возбуждения и релаксации на основе использования теоретического аппарата матрицы плотности. Проведенные численные расчеты конкретных примеров показывают воспроизведение основных физических явлений в таких связанных системах, связанных с динамикой возбуждения, когерентным обменом энергией и затуханием, обусловленным процессами релаксации.

Ключевые слова: наносистемы, квантовые точки, молекулы, экситоны, перенос энергии, оптическое возбуждение.

P.A. Golovinski

**THEORETICAL BASIS OF TECHNOLOGY FOR EXITON TRANSFER
BETWEEN NANOSYSTEMS**

The analytical methods for estimating the energy transfer processes, and the development of efficient numerical methods for the calculation of such processes to the optical excitation and relaxation through the use of a theoretical instrument of the density matrix. The numerical calculations demonstrate reproduction of specific characteristics for the basic physical phenomena in connected systems associated with the dynamics of the excitation, the coherent exchange of energy and damping due to relaxation processes.

Keywords: nanoscale systems, quantum dots, molecules, excitons, energy transfer, optical excitation.

Введение. Нанокристаллы обладают большой удельной поверхностью, что позволяет разместить на ней большое число различных органических молекул, обеспечивающих различные функциональные свойства, и делает такие системы уникальными для медицинской диагностики и в качестве терапевтических агентов [1,2]. Области применения квантовых точек включают создание материалов для светодиодов, солнечных батарей, полевых транзисторов и биологических меток [3]. Адсорбированные на поверхности молекулы могут влиять на спектры люминесценции комбинированной системы точка-молекула, а также на перенос возбуждения и транспорт электронов между близко расположенными точками. Квантовые точки, связанные между собой кулоновским взаимодействием [4], все больше привлекают внимание исследователей и в качестве основы элементной базы компьютеров. Достоинством такого выбора является возможность использования для возбуждения экситонных состояний в квантовой точке оптического импульса лазерного излучения и осуществление переноса возбуждения от одной квантовой точки к другой за счет резонансного взаимодействия Ферстера [5] без переноса заряда и связанных с этим явлений кулоновской блокады и омических потерь. Все это делает управляемый перенос экситонов между наноструктурами перспективным технологическим направлением. Однако теория этого явления развита недостаточно и не позволяет производить полноценные расчеты перспективных материалов и устройств. В данной работе показано, как на основании формализма матрицы плотности можно описать динамику переноса экситонов между наноструктурами в форме, удобной для проведения количественных расчетов.

1. Перенос энергии между квантовыми системами в двухуровневой модели. Построение последовательной квантовой модели резонансного переноса энергии в системе

квантовая точка – молекула красителя требует ясного понимания механизма Ферстера в простых случаях и усовершенствования модели с учетом более сложной структуры уровней для данной системы. Поэтому мы начнем теоретический анализ с рассмотрения модельной ситуации в приближении двух уровней, следуя [6]. Для описания необратимого переноса энергии между подсистемами необходим учет релаксации. В противном случае взаимодействие носит когерентный характер, и энергия поочередно перекачивается между подсистемами. Для описания процессов с учетом релаксации используется формализм матрицы плотности [7].

Выясним особенности этого процесса в простой модельной системе, состоящей из двух двухуровневых подсистем a и b . Пусть чистые состояния подсистем характеризуются волновыми функциями $\varphi_{1,2}$ и $\psi_{1,2}$ соответственно. Описание необратимой динамики переноса требует учета релаксации, что возможно в рамках метода матрицы плотности. Невозмущенное состояние системы описывается произведением $\varphi_1\psi_1$, а состояние, в котором одна из подсистем возбуждена, может быть одним из двух: $\varphi_1\psi_2$, $\varphi_2\psi_1$. В отсутствие взаимодействия энергии этих состояний одинаковы и для совокупной системы имеется вырождение. Пусть взаимодействие между подсистемами задается оператором V , не зависящим от времени. Описание квантовомеханической системы с помощью матрицы плотности дает возможность учесть процессы релаксации, обусловленные как спонтанными переходами, связанными с излучением фотонов, так и взаимодействием рассматриваемой системы с окружением, играющим, например роль термостата, точное состояние которого неизвестно. Для двухуровневой системы вводят два характерных времени релаксации: время «продольной» релаксации T_1 и время «поперечной» релаксации T_2 . «Продольное» время характеризует релаксацию диагональных элементов матрицы плотности вследствие излучательных и безызлучательных переходов между уровнями. Диагональные элементы матрицы плотности дают относительную населенность состояний. «Поперечное» время характеризует релаксацию недиагональных элементов, т.е. описывает нарушение фазовых соотношений между состояниями, потерю когерентности. Это время существенно для необратимого переноса энергии.

Уравнение для эволюции матрицы плотности матрицы плотности ρ есть в общем случае квантовое уравнение Лиувилля [8]:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H, \rho]. \quad (1)$$

Если перейти в представление Шредингера, т.е. в базис невозмущенных волновых функций, и воспользоваться секулярным приближением, в котором флуктуации взаимодействия системы с резервуаром происходят на временах намного меньших собственных характерных времен эволюции системы, то получается обобщенное основное кинетическое уравнение. Для двухуровневой системы соответствующая система уравнений имеет вид [6]:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{jj} &= \frac{1}{i\hbar} [V, \rho]_{jj} + \frac{1}{T_j} (\rho_{jj}^0 - \rho_{jj}), \\ \dot{\rho}_{ij} &= \frac{1}{i\hbar} (E_i - E_j) \rho_{ij} + \frac{1}{i\hbar} [V, \rho]_{ij} - \frac{1}{T_2} \rho_{ij}, \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь V – взаимодействие не учтенное в исходном гамильтониане, ρ_{ij}^0 – диагональные величины равновесной (начальной) матрицы плотности.

В рассматриваемой модели взаимодействия двух двухуровневых подсистем введем матрицу плотности для трех состояний

$$|1\rangle = \varphi_2\psi_1, \quad |2\rangle = \varphi_1\psi_2, \quad |3\rangle = \varphi_1\psi_1. \quad (3)$$

Предположим, что разность энергий основного и возбужденных состояний велика по сравнению с энергией хаотического теплового движения kT , где T – абсолютная температура. Тогда можно пренебречь тепловым возбуждением состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ и положить $\rho_{11}^0 = \rho_{22}^0 = 0$, $\rho_{33}^0 = 1$. Обозначим продольные времена релаксации T_a, T_b , считая, что они обусловлены спонтанными переходами между уровнями, а поперечное время релаксации для элементов ρ_{12} обозначим T_2 . Это время характеризует быстроту нарушения фазовых соотношений при взаимодействии двух подсистем. Обычно $T_2 \ll T_a, T_b$. Тогда из общей системы уравнений получим уравнения для состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) - \frac{\rho_{11}}{T_a}, \\ \dot{\rho}_{22} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_b}, \\ \dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{i\hbar}V_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_2} + \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{12}, \\ \dot{\rho}_{21} &= \frac{1}{i\hbar}V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{T_2} - \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{21}.\end{aligned}\quad (4)$$

Здесь $\Delta E = E_1 - E_2 = (E_a^1 - E_a) - (E_b^1 - E_b)$ – разность энергий возбужденных уровней для двух подсистем. В записанной системе оставлены только матричные элементы, отвечающие за переход энергии от системы a к системе b и обратно. Состояние $|3\rangle$ делает систему полной с точки зрения сохранения нормировки: $\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} = 1$.

Рассмотрим важные предельные случаи.

1) Случаю сильного взаимодействия соответствует условие $\Omega = 2|V_{12}|/\hbar \gg T_a^{-1}, T_b^{-1}, T_2^{-1}$. Это означает малость релаксации за время передачи энергии между подсистемами. Тогда уравнение для ρ_{11} имеет вид

$$\ddot{\rho}_{11} + \Omega^2 \rho_{11} = 0, \quad (5)$$

и возникают осцилляции населенности, соответствующие периодической перекачки энергии от одной подсистемы к другой и обратно.

2) Случай одинаковых подсистем ($T_a = T_b = T, \Delta E = 0$) и большой поперечной релаксации ($T_2 \ll T$):

$$\ddot{\rho}_{11} + \left(\frac{2}{T} + \Omega^2 T_2\right)\dot{\rho}_{11} + \left(\frac{1}{T^2} + \Omega^2 \frac{T_2}{T}\right)\rho_{11} = 0. \quad (6)$$

Решение полученного уравнения при начальном условии $\rho_{11}(0) = 0$ имеет вид

$$\rho_{11}(t) = \frac{e^{-t/T}}{2} \left(1 + e^{-\Omega^2 T_2 t}\right). \quad (7)$$

При $\Omega^2 T_2 T \gg 1$ населенности $\rho_{11} \approx \rho_{22} \approx e^{-t/T}/2$, т.е. распределены поровну и экспоненциально убывают со временем.

3) Важным случаем, с учетом рассматриваемой нами задачи, является предел $T_2 \ll T_a \ll T_b$, т.е. вариант малого времени жизни во второй системе. Тогда

$$\dot{\rho}_{11} + \left(\frac{1}{T} + \frac{\Omega^2 T_2 / 2}{1 + (\Delta E T_2 / \hbar)^2}\right)\rho_{11} = 0. \quad (8)$$

или

$$\rho_{11}(t) = \exp(-t/T_a - Wt), \quad (9)$$

где

$$W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2}{1 + (\Delta E T_2 / \hbar)^2}. \quad (10)$$

Величину W называют скоростью переноса или вероятностью переноса в единицу времени.

Применяя преобразование Лапласа к исходной системе из четырех уравнений, можно получить вероятность переноса

$$\tilde{W} = \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar}{1 + \left(\frac{\Delta E T_2}{\hbar}\right)^2 + \frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 T_b}. \quad (11)$$

При слабом взаимодействии, когда $2|V_{12}|^2 T_2 T_b / \hbar^2 \ll 1$, снова $\tilde{W} = W$. В случае сильного взаимодействия $\tilde{W} \rightarrow 1/T_b$, т.е. скорость переноса энергии возбуждения определяется скоростью релаксации системы b . Недостатком такой упрощенной модели, в частности, является упрощенное представление о подсистеме, в которую происходит перенос, в то время, как в случае когда эта вторая подсистема является молекулой, ее спектр имеет структуру полосы (зоны).

Перенос энергии чаще всего происходит на расстояниях R много меньше длины волны излучения λ , соответствующего данному переходу. В этом случае эффектами запаздывания можно пренебречь и считать, что перенос энергии обусловлен кулоновским взаимодействием между подсистемами. Если характерные размеры подсистем a много меньше расстояния между ними, то кулоновское взаимодействие носит характер диполь-дипольного взаимодействия и его энергию можно записать в виде

$$V = \frac{1}{R^3} \left\{ (\mathbf{p}_a \mathbf{p}_b) - \frac{3}{R^3} (\mathbf{p}_a \mathbf{R})(\mathbf{p}_b \mathbf{R}) \right\}. \quad (12)$$

Здесь \mathbf{p}_a , \mathbf{p}_b – дипольные моменты взаимодействующих подсистем, \mathbf{R} – радиус-вектор, соединяющий их центры. Отметим, что необходимо учитывать диэлектрическую проницаемость среды. Кроме того, в рассматриваемом нами случае условие применимости дипольного приближения не выполняются, поскольку $a \sim R$. Оценка безразмерного

параметра $2|V_{12}|^2 T_2 T_b / \hbar^2 \approx \frac{3}{4} f \left(\frac{\lambda}{2\pi R} \right)^6 \frac{T_2}{\tau}$, $\tau = \frac{3}{2} \frac{mc^3}{e^2 \omega^2} \sim 10^{-8}$ с – время затухания

классического электронного осциллятора, $f \sim 1$. $T_2 \sim 10^{-13}$ с и безразмерный параметр близок единице при $R_0 \approx 10^{-2} \lambda$. Приведенное рассмотрение и оценки показывает принципиальные особенности безызлучательного переноса энергии на малых расстояниях.

Метод матрицы плотности может быть применен и для учета колебательных состояний молекулы [8]. Для широких спектров хорошо работает теория Ферстера, но она позволяет описать только перенос возбуждения без учета релаксации. Таким образом, в настоящее время полноценной теории для описания рассматриваемой нами задачи нет.

2. Модель системы из двух связанных наноструктур. Нашей целью является рассмотрение системы, состоящей из двух квантовых точек или квантовой точки и молекулы красителя, в которой квантовая точка выступает в виде энергетического донора, передающего энергию фотовозбуждения молекуле за счет резонансного механизма Ферстера [10]. Перенос энергии от квантовой точки к молекуле (квантовой точке) или в обратном

направлении [10-13] зависит от энергии поглощаемых от внешнего источника фотонов и особенностей спектров подсистем. Это проявляется в характерном изменении спектров люминесценции. Применение спектроскопии с фемтосекундным разрешением позволяет исследовать детали кинетики переноса возбуждения и люминесценции в таких системах [13]. В работе [14] зафиксирован безызлучательный перенос энергии от квантовых точек к молекулам красителя.

Ферстеровский перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице рассмотрен в работе [15]. Отмечается, что характер переноса энергии зависит от соотношения между величиной энергии диполь-дипольного взаимодействия и шириной уровней. Если доминирует взаимодействие, то перенос энергии идет когерентно и образуется новое состояние, являющееся суперпозицией состояний подсистем. Если ширины уровней больше взаимодействия, то перенос осуществляется некогерентно, диссипативные процессы в доноре идут медленно, а диссипация происходит быстро в акцепторе. Этот предельный случай соответствует классической модели Ферстера [6]. Экспериментально показана высокая чувствительность эффективности переноса энергии к расстоянию между молекулой и квантовой точкой [16].

При описании подобных процессов используются различные модельные гамильтонианы [17]. Для построения модели рассмотрим схему энергетических уровней с учетом фотовозбуждений, резонансного переноса энергии и процессов релаксации. Состояния объединенной системы есть $|0\rangle = \varphi_{0D}\varphi_{0A}$, $|1\rangle = \varphi_{1D}\varphi_{0A}$, $|3\rangle = \varphi_{CD}\varphi_{0A}$ и $|2\rangle = \varphi_{0D}\varphi_{2A}$, $|4\rangle = \varphi_{0D}\varphi_{1A}$. φ_{0D} – основное состояние донора- квантовой точки. φ_{0A} – основное состояние акцептора – молекулы. φ_{1D} – возбужденное состояние экситона. Состояние φ_{CD} – состояние возбуждения квантовой точки в непрерывном спектре. φ_{2A} – возбужденное электронно-колебательное состояние молекулы. φ_{1A} – возбужденное электронное состояние молекулы после релаксации ее колебательных возбуждений. Схема состояний показана на рис. 1.

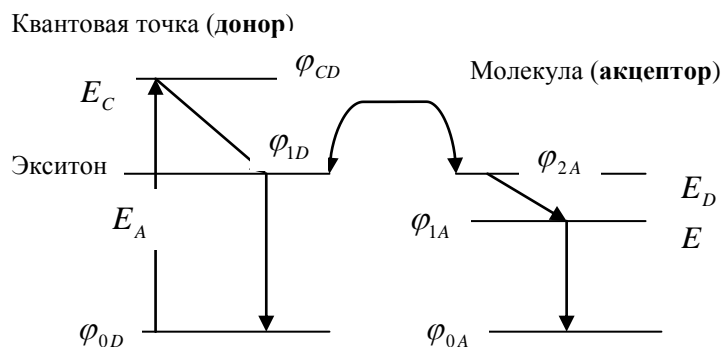


Рис. 1. Схема энергетических уровней, фотовозбуждения и переноса энергии в системе квантовая точка-молекула

В каждом из указанных объединенных состояний либо квантовая точка, либо молекула находятся в основном невозбужденном состоянии. Тем самым мы пренебрегаем возможностью существования в системе дважды возбужденных состояний. С учетом этого, усовершенствованная система квантовых кинетических уравнений примет вид:

$$\dot{\rho}_{00} = -\rho_{00}/T_1 + \rho_{44}/T_4, \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{33} &= \rho_{00}/T_1 - \rho_{33}/T_3, \\
\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) - \frac{\rho_{11}}{T_D} + \frac{\rho_{33}}{T_3}, \\
\dot{\rho}_{22} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_2}, \\
\dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{i\hbar}V_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_{12}} + \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{12}, \\
\dot{\rho}_{21} &= \frac{1}{i\hbar}V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{T_{12}} - \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{21} \\
\dot{\rho}_{44} &= \rho_{22}/T_2 - \rho_{44}/T_4, \\
\rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} + \rho_{44} &= 1.
\end{aligned}$$

Здесь учтены дополнительные некогерентные переходы, связанные с заселением донора-квантовой точки через континуум (фотовозбуждение, характеризуемое временем T_1 и безызлучательная релаксация на уровень φ_{1D} , характеризуемая временем T_3), релаксация экситонаного возбуждения квантовой точки с временем T_D , а также безызлучательная релаксация с переходом $\varphi_{2A} \rightarrow \varphi_{1A}$ (время T_2) и излучательный переход $\varphi_{1A} \rightarrow \varphi_{0A}$ (время T_4). Тем самым когерентность проявляется только при резонансном переносе возбуждения от донора к акцептору. ΔE представляет собой энергетическую расстройку резонанса $\Delta E = E_D - E_A$. Последнее уравнение учитывает сохранение полной вероятности и позволяет понизить размерности системы дифференциальных уравнений на единицу. С учетом этого получаем систему уравнений

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{00} &= -\rho_{00}/T_1 + (\rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33})/T_4, \\
\dot{\rho}_{33} &= \rho_{00}/T_1 - \rho_{33}/T_3, \\
\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) - \frac{\rho_{11}}{T_D} + \frac{\rho_{33}}{T_3}, \\
\dot{\rho}_{22} &= \frac{1}{i\hbar}(V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_2}, \\
\dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{i\hbar}V_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_{12}} + \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{12}, \\
\dot{\rho}_{21} &= \frac{1}{i\hbar}V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{T_{12}} - \frac{\Delta E}{i\hbar}\rho_{21}.
\end{aligned} \tag{14}$$

Это система шести линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами и начальными условиями $\rho_{00}(0) = 1, \rho_{11}(0) = \rho_{22}(0) = \rho_{33}(0) = 0$.

Если предположить, что имеется начальное заселение уровня φ_{1D} , так что $\rho_{11}(0) = 1$, то далее можно рассматривать распад этой системы на основе укороченной системы уравнений ($\hbar = 1$):

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{11} &= -iV(\rho_{21} - \rho_{12}) - \rho_{11}/T_D, \\
\dot{\rho}_{22} &= -iV(\rho_{12} - \rho_{21}) - \rho_{22}/T_2, \\
\dot{\rho}_{12} &= -iV(\rho_{22} - \rho_{11}) - \rho_{12}/T_{12} - i\Delta E\rho_{12}, \\
\dot{\rho}_{21} &= -iV(\rho_{11} - \rho_{22}) - \rho_{21}/T_{12} + i\Delta E\rho_{21}.
\end{aligned}$$

Эта система уравнений отличается от известной модели Давыдова учетом времени поперечной релаксации T_{12} .

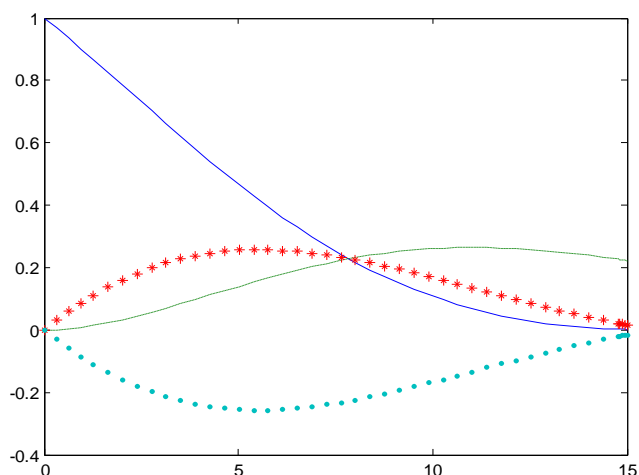


Рис. 2. Результат численного моделирования динамики двухуровневой системы со всеми видами релаксации

Результат численного моделирования динамики двухуровневой системы со всеми видами релаксации приведен на рис. 2. Верхняя кривая показывает уменьшение населенности исходного донорного уровня. Пунктир с точкой показывает динамику населенности акцепторного уровня. Результат моделирования динамики системы с увеличенными на порядок временами поперечной релаксации как донорного, так и акцепторного уровней демонстрирует резкое увеличение переноса возбуждения от донора к акцептору.

На рис. 3 показана динамика системы при тех же параметрах, но на существенно большем интервале времени $t=100$. Наглядно видны эффекты перекачки возбуждения от донора к акцептору и обратно с постепенным затуханием населенности обеих подсистем и выравниванием в них населенности, что обусловлено не столько одинаковой скоростью релаксации подсистем, сколько эффективным резонансным обменом возбуждением. График также показывает наличие биений на частоте Раби $\Omega = 2V$ с периодом $T = \pi/V$. Для $V = 0.1$ величина $T = 31.4$. Соответствующий период четко виден на рис. 3.

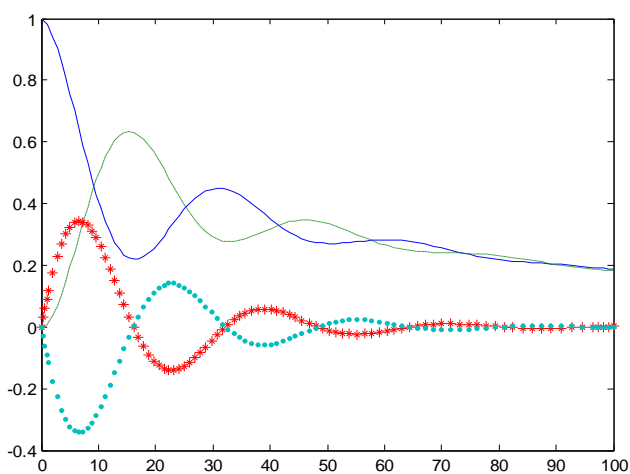


Рис. 3. Результат численного моделирования динамики двухуровневой системы с доминирующей продольной релаксацией на больших временах

Перейдем теперь к полномасштабной модели, добавив механизм заселения донорного уровня. Такая модель также легко решается численно. Характерная динамика системы в этом случае показана на рис. 4. В отличие от предыдущего случая четко просматривается процесс заселения донорного состояния с последующей конкурирующей перекачкой к акцептору.

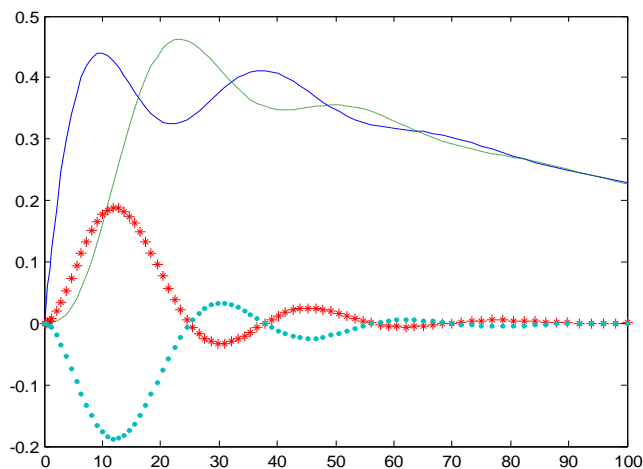


Рис. 4. Результат численного моделирования полной динамики системы с учетом начального фотовозбуждения

Выводы. На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что представление о переносе энергии имеет смысл только при условии, если размеры системы достаточно велики по сравнению с областью возбуждения. Прямое возбуждение оптическими фотонами рассматриваемой системы не может привести к переносу энергии, поскольку $\lambda \gg a$. Ситуация может оказаться иной, т.е. перенос энергии внутри системы действительно будет происходить от одной подсистемы к другой, если заселение уровней возникает в результате селективной релаксации возбуждения именно на квантовой точке, а не на молекуле. Однако для утверждения наличия такой селективности требуются ясные экспериментальные и теоретические основания. Развитые модельные представления позволяют осуществлять расчет переноса энергии возбуждения между различными наноразмерными системами в широком диапазоне изменения параметров систем и оптического возбуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-07-00270).

Список литературы

1. Кочубей В.И., Кочубей Д.И., Конюхова Ю.Г. Оптические характеристики наночастиц сульфида кадмия, синтезированных в полиэтиленовой матрице и в растворе ортоксилы // Оптика и спектр. – 2010. – Т. 109. – № 2. – С. 182–189.
2. Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R., Nann, Th. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // Nature Methods. – 2008. – Vol. 5. – № 9. – P. 763–775.
3. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. Nature Materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 435–446.
4. D’Amico, I., Biolatti, E., Pazy, E., Zanardi, P., Rossi, F. All-optical quantum dot implementation for quantum computing // Physica E. – 2002. – Vol. 13. – P. 620–623.
5. Lovett, D. W., Reina, J. H., Nazir, A., Briggs, G. A. D. Optical schemes for quantum computation in quantum dot molecules // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68. – P. 205319(18).
6. Агранович, В.М., Галанин, М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1978. – 384 с.

7. Блум, К. Теория матрицы плотности и ее приложения. – М.: Мир, 1983. – 248 с.
8. Давыдов, А. С. Квантовая механика. – М.: Наука, 1973. С. 482.
9. Xu, H., Huang, X., Zhang, W., Chen, G., Zhu, W., Zhong, X. Quantum Dots Acting as Energy Acceptors with Organic Dyes as Donors in Solution // *Chem. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 11. – P. 3167–3171.
10. Walker B. J., Nair G. P., Marshall L. F., Bulovic´ V., Bawendi M. G.. Narrow-Band Absorption-Enhanced Quantum Dot/J-Aggregate Conjugates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 9624–9625.
11. Jing, P., Yuan, Xi, Ji, W., Ikezawa, M., Wang, Y. A., Liu, X., Zhang, L., Zhao, J., Masumoto, Y. Shell-Dependent Energy Transfer from 1,3,5-Tris (N-phenylbenzimidazol-2,yl) Benzene to CdSe Core/Shell Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 19256–19262.
12. Nyk M., Palewska K., Kepinski L., Wilk K. A., Streck W., Samoc M. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zincphthalocyanine // *Journal of Luminescence.* – 2010. – Vol. 130. – P. 2487–2490.
13. Dayal, S., Królicki, R., Lou, Y., Qiu, X., Berlin, J.C., Kenney, M.E., Burda, C. Femtosecond time-resolved energy transfer from CdSe nanoparticles to phthalocyanines // *Appl. Phys. B.* – 2006. – Vol. 84. – P. 309–315.
14. Шамирзаев, Т.С., Дмитриев, Д.В., Свешникова, Л.Л., Тронк, П. Безызлучательный перенос экситонов по механизму Ферстера в гибридных структурах КТ InAs/AlAs – молекулы красителя // *Письма в ЖЭТФ.* – Т. 94. – Вып. 10. – С. 828-831.
15. Агранович, В.М., Баско, Д.М. Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице // *Письма в ЖЭТФ.* – 1999. – Т. 69. – Вып. 3. – С. 232–235.
16. Idowu, M., Chenab, Ji -Yao, Nyokong T. Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine // *New J. Chem.* – 2008. – Vol. 32. – P. 290–296.
17. Go, A., Jeon, G. S., Yi, J. Multiple resonances and Coulomb blockade splitting in a quantum dot-DNA composite // *Eur. Phys. J. B.* – 2011. – Vol. 81. – P. 127–131.

Головинский Павел Абрамович - д.ф.-м.н., профессор кафедры инноватики и строительной физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.: +7(960)1106311; E-mail: golovinski@bk.ru

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 691.175: 678.028.2

О.С. Дмитриев, В.В. Худяков, А.О. Дмитриев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Рассмотрены технологические проблемы, возникающие при производстве толстостенных изделий из стеклопластиков конструкционного назначения и пути их разрешения на основе метода математического моделирования. Метод позволяет рассчитывать температурно-конверсионные поля при отверждении композитов и выбирать правильную стратегию оптимизации технологического режима формования.

Ключевые слова: *стеклопластики, моделирование, оптимизация, отверждение, режимы формования.*

O.S. Dmitriev, V.V. Khudyakov, A.O. Dmitriev

TECHNOLOGICAL PROBLEMS IN THE PRODUCTION OF THICK-WALLED FIBERGLASS PLASTIC CONSTRUCTION GOODS

The paper explores the technological problems that occur in the production of thick-walled fiberglass plastic goods for constructional purposes and ways to resolve them on the basis of mathematical modeling. The method allows to calculate the temperature-conversion field during the curing of composites and to choose the right optimization strategy of technological process conditions molding.

Keywords: *fiberglass plastic, modeling, optimization, curing, molding cycles.*

Введение. Развитие современной техники требует разработки и применения новых конструкционных материалов, превосходящих по своим свойствам традиционные металлы и сплавы. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются одними из перспективных конструкционных материалов. Сочетание уникальных свойств полимерных композитов, отсутствующих у природных материалов - высокие прочностные характеристики, высокая химическая стойкость, хорошие триботехнические показатели, малая плотность, низкая теплопроводность, способность легко и устойчиво окрашиваться, устойчивость к коррозии и многие другие ценные свойства - обеспечили их широкое применение во многих отраслях современного производства [1-5]. В развитых странах полимерные композиционные материалы вытесняют сталь, алюминий и железобетон даже из таких традиционных сфер их применения, как строительство, добывающая и перерабатывающая промышленность.

В строительной индустрии успешно применяются бумажно-слоистые пластики, древесно-волокнистые и древесно-стружечные плиты, получаемые горячим прессованием волокнистой массы, перемешанной с термореактивными ксиленолформальдегидными или фенолформальдегидными смолами [1, 2]. Наибольшее распространение как конструкционные материалы получили стеклопластики на основе полиэфирных и эпоксидных связующих.

Стеклопластики в строительстве и коммунальном хозяйстве используются для производства подоконников, плит отделочных, дверей, оконных переплётов, лестниц, перил, ограждений балконов, водосточных желобов.

Нашли применение стеклопластиковая арматура для армирования бетона, стеклопластиковые трубы, стержни, балки, сэндвич-панели. Из стеклопластика изготавливают бассейны, фонтаны, детские площадки и горки, аттракционы, стеклопластиковые аквапарки и т.д. Толщина стенки таких крупногабаритных изделий может быть весьма значительной и достигать 30...40 мм.

Основные характеристики полимерных композитов определяются свойствами компонентов (полимерного связующего и армирующего наполнителя), их объемным соотношением, микро и макроструктурой, границей раздела фаз. Кроме того, для получения максимальных физико-механических свойств необходимо соблюдать заданные оптимальные технологические режимы формования изделий [1, 5, 6].

Процесс отверждения изделий из ПКМ на основе термореактивных связующих, как правило, сопровождается экзотермической реакцией [7]. Вследствие низкой теплопроводности полимерных композитов перпендикулярно слоям ориентации армирования отток тепла из внутренних слоев толстостенного изделия затруднен. При использовании неоптимального температурно-временного режима отверждения это вызывает значительную неоднородность температурно-конверсионного поля $T(x,t)$, $\beta(x,t)$, перегрев внутренних слоев материала, деструкцию связующего, накопление внутренних напряжений, приводит к снижению прочностных свойств материала, растрескиванию и короблению готового изделия. Устранить указанные технологические проблемы и тем самым повысить показатели качества и физико-механические характеристики изделий из ПКМ можно путем задания оптимального температурно-временного режима $U(t)$ на поверхности изделия. Эта задача особенно важна при изготовлении крупногабаритных толстостенных изделий из ПКМ [5, 8].

Определение оптимального температурно-временного режима отверждения изделий из полимерных композитов является сложной и ответственной задачей, сопряженной со значительными трудностями, связанными с отсутствием теории, описывающей полный процесс отверждения материала. До недавнего времени при выборе режимов отверждения использовали эмпирические методы, основанные на лабораторном изучении зависимостей различных свойств композита от режима отверждения, например, разрушающего напряжения при растяжении или изгибе от температуры и давления прессования, реологических и диэлектрических свойств и т.д. [9]. Основным недостатком этих методов является высокая трудоемкость, длительность и неоптимальность получаемых технологических режимов. Они не учитывают возможные перегревы внутренних слоев изделия вследствие тепловыделений, массоперенос связующего и многое другое.

Наиболее полно проблема определения оптимальных температурно-временных режимов отверждения толстостенных изделий может быть решена путем комплексного применения методов оптимизации с использованием математической модели термокинетического процесса отверждения и идентификации параметров математической модели [5,6,8,10,11]. Этот метод заключается в постановке и численном решении экстремальной задачи минимизации некоторого критерия оптимальности, обеспечивающего создание качественного готового изделия за минимальное время с минимальными остаточными напряжениями [10-11]. С его помощью можно определять режимы отверждения изделий из полимерных композитов любых геометрических форм и размеров.

Целью данной работы является устранение технологических проблем производства крупногабаритных толстостенных изделий из ПКМ на основе использования метода математического и компьютерного моделирования, а также анализа термокинетического процесса и расчета оптимальных режимов отверждения полимерных композитов в зависимости от толщины.

Теоретическая часть. Главные задачи, которые необходимо решать при определении оптимального режима отверждения толстостенных изделий из ПКМ, гарантирующие низкую себестоимость и высокое качество изделий, являются [1,9,11-16]:

- снижение продолжительности режима отверждения;
- снижение температурно-конверсионных неоднородностей в ПКМ;
- полное отверждение связующего.

В настоящее время при производстве крупногабаритных толстостенных изделий из полимерных композитов широко используются методы контактного формования и автоклавного вакуумного формования на формообразующей оснастке в технологическом пакете [1]. Форма изделия изготавливаемого методом вакуумного формования может быть плоской или иметь небольшую кривизну. Отношение радиуса кривизны к толщине изделия, обычно, превышает $10 \div 20$. Поэтому изделия, изготавливаемые по автоклавной технологии, можно рассматривать как неограниченные пластины и использовать для описания процесса одномерную математическую модель, хотя возможно использовать и более сложные модели. Необходимая для решения задачи оптимизации математическая модель для каждой конкретной технологии имеет свои особенности, но и, в то же время, единую основу и выбирается соответственно используемому методу формования изделий [12-14]. Математическая модель процесса горячего отверждения ПКМ представляет собой систему дифференциальных уравнений теплопереноса, кинетики отверждения, течения (выдавливания) связующего, уплотнения материала в процессе формования и реологических уравнений состояния [13,14]. Регулирующим воздействием здесь является температура формообразующей оснастки $U(t)$.

Необходимые для решения уравнений математической модели параметры определяются из опытов с использованием специальных методов и установок, воспроизводящих условия близкие к технологическому процессу, т.е. исследование наполненного композита, наличие технологического давления, близкие к регламенту скорости нагрева и т.д. [9].

Одними из первостепенных параметров математической модели процесса отверждения являются характеристики композита, как в отвержденном состоянии, так и в неотвержденном, а также в процессе отверждения. К ним относятся: теплофизические характеристики материала, т.е. объемная теплоемкость $C(T, \beta, \gamma)$ и теплопроводность $\lambda(T, \beta, \gamma)$ в зависимости от температуры T , степени отверждения β и содержания связующего γ , мощность тепловыделений $W(t)$, полный тепловой эффект Q_p , кинетические характеристики, т.е. энергия активации процесса отверждения $E(\beta)$, кинетическая функция $\varphi(\beta)$, включающая в себя скорость и порядок химической реакции, а при необходимости и реологические характеристики т.е. энергия активации вязкого течения E_μ и эффективная вязкость связующего $\tilde{\mu}(\beta)$ при отверждении и течении.

Для определения вышеупомянутых характеристик материала и других параметров математической модели нами создана информационно-измерительная система (ИИС) исследования процесса отверждения композитов [15]. ИИС в автоматическом режиме управляет экспериментом, проводит сбор, обработку и систематизацию экспериментальных данных, осуществляет ведение банка данных, решение обратных задач теплопроводности, кинетики и реологии, позволяет на основе численных расчетов проводить моделирование процесса отверждения и решать оптимизационную задачу нахождения температурно-временных режимов отверждения изделий из толстостенных композитов [10,11].

Техническое обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ позволяет проводить исследования в диапазоне температур от комнатных до 270°C под давлением до 1 МПа [15]. Для определения характеристик исследуемого стеклопластика с помощью ИИС проведены соответствующие экспериментальные исследования, результаты которых являются информационной базой для компьютерного моделирования различных вариантов процесса отверждения и расчета оптимальных режимов отверждения изделий из ПКМ любой толщины [10,11].

Информационное и программное обеспечение ИИС, используя однажды исследованные характеристики полимерного композита, позволяет многократно при разных условиях моделировать на компьютере процесс отверждения, т.е. рассчитывать температурно-конверсионные поля при отверждении ПКМ, а также представлять их в виде графиков и трехмерных поверхностей, тем самым, как бы «заглядывать внутрь» материала при его изготовлении, анализировать неравномерность отверждения, быстро оценить преимущества и недостатки используемого режима отверждения для данного материала и выбирать правильную стратегию оптимизации режима [10,11].

Математическая постановка задачи оптимизации процесса отверждения изделий из ПКМ заключается в поиске температурно-временного режима U на поверхностях нагреваемого изделия, являющегося управляющим воздействием

$$U(t;t_k) = \{T_0(t), T_L(t)\},$$

который доставляет минимум некоторому критерию оптимальности I и обеспечивает создание качественного готового изделия с минимальной продолжительностью процесса t_k при выполнении связей в виде математических моделей [12-14], соответствующих рассматриваемому технологическому методу формования изделий, а также ограничениям в виде неравенств, налагаемых на процесс с учетом допустимых оборудованием температурно-временных режимов.

Искомый ступенчатый температурно-временной режим отыскивается в виде

$$U_i(t) = \begin{cases} \tilde{T}_{i-1} + \tilde{K}_i t, & t_{i-1} < t < t_{n_i} \\ \tilde{T}_i, & t_{n_i} \leq t \leq t_i \end{cases}, \quad i = 1, 2, \dots, k_{\text{ст}},$$

где \tilde{K} - скорость нагрева поверхности изделия, К/с; $k_{\text{ст}}$ - количество ступеней нагрева; \tilde{T} - температура изотермической выдержки на i -ой ступени нагрева, К.

Ограничениями в задаче оптимизации являются: максимально допустимая температура T_{max} внутри изделия, выше которой в связующем начинают протекать побочные нежелательные реакции, вызывающие деструкцию связующего; максимально допустимая разность температур по толщине изделия $\Delta \bar{T}_{\text{max}}$, не вызывающая неоднородность процесса отверждения материала; максимально допустимый температурный градиент при отверждении \bar{G}_{max} , не вызывающий накопление остаточных напряжений в материале. Ограничения, выражающие связь с механическими характеристиками полимерных композитов, определяют экспериментально или в результате численного анализа остаточных напряжений при совместном решении уравнений математической модели.

В основу алгоритма решения задачи поиска оптимальных режимов отверждения изделий из ПКМ различной толщины положен специальный метод, базирующийся на поэтапной оптимизации каждой ступени нагрева [10].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. С помощью разработанной ИИС экспериментально исследованы характеристики конструкционного стеклопластика СТ-69Н, проведены численные исследования и анализ существующих регламентных режимов отверждения, предназначенных для производства изделий толщиной до 10 мм, оценена их пригодность для изготовления более толстых изделий, например толщиной 30 мм и более, а также были выполнены расчеты оптимальных режимов отверждения. Температурно-конверсионные поля, т.е. графики температуры на поверхностях пластины T_0 и в середине $T_{L/2}$, соответственно, степень отверждения β_0 и $\beta_{L/2}$, мощность тепловыделений W_0 и $W_{L/2}$, максимальный по толщине модуль градиента температуры G в процессе отверждения

стеклопластика со связующим на основе эпоксидной смолы по двухступенчатому режиму толщиной $L=10$ и 30 мм представлены на рис. 1-2.

На основе анализа проведенных численных расчетов температурно-конверсионных полей (рис. 1-2) можно сделать следующие выводы:

1. В целом регламентный режим является пригодным для изготовления пластин толщиной до 10 мм. Здесь имеют место малые градиенты температуры G и перепады температур $T_0-T_{L/2}=\Delta T$, т.е. перегревы внутренних слоев из-за экзотермического эффекта. Момент приложения давления ($\beta = 0,3-0,4$) совпадает с началом второй ступени согласно регламентному режиму. Время полного отверждения по регламенту $t_k=262$ мин. При этом степень отверждения на поверхностях пластины β_0 достигает $0,9$ независимо от толщины L . Степень отверждения внутри пластины $\beta_{L/2}$, как правило, выше, чем на поверхности β_0 из-за перегрева внутренних слоев и ускорения реакции отверждения, и повышается с увеличением толщины L . Например, при толщине материала $L=2$ мм максимальный перегрев ΔT и максимальный модуль градиента температуры G составляют соответственно: на первой ступени $\Delta T_1=0,1$ К, $G_1=0,11$ К/мм, на второй ступени $\Delta T_2=0,1$ К, $G_2=0,12$ К/мм. При толщине материала $L=10$ мм – соответственно: на первой ступени $\Delta T_1=1,5$ К, $G_1=0,59$ К/мм, на второй ступени $\Delta T_2=2,3$ К, $G_2=0,90$ К/мм. Конверсионное поле равномерное и степень отверждения в конце первой ступени составляет $\beta_0=0,275$, $\beta_{L/2}=0,280$; в середине второго подъема $\beta_0=0,340$, $\beta_{L/2}=0,342$; в начале второй ступени $\beta_0=0,501$, $\beta_{L/2}=0,500$; при $t=100$ мин $\beta_0=0,710$, $\beta_{L/2}=0,717$.

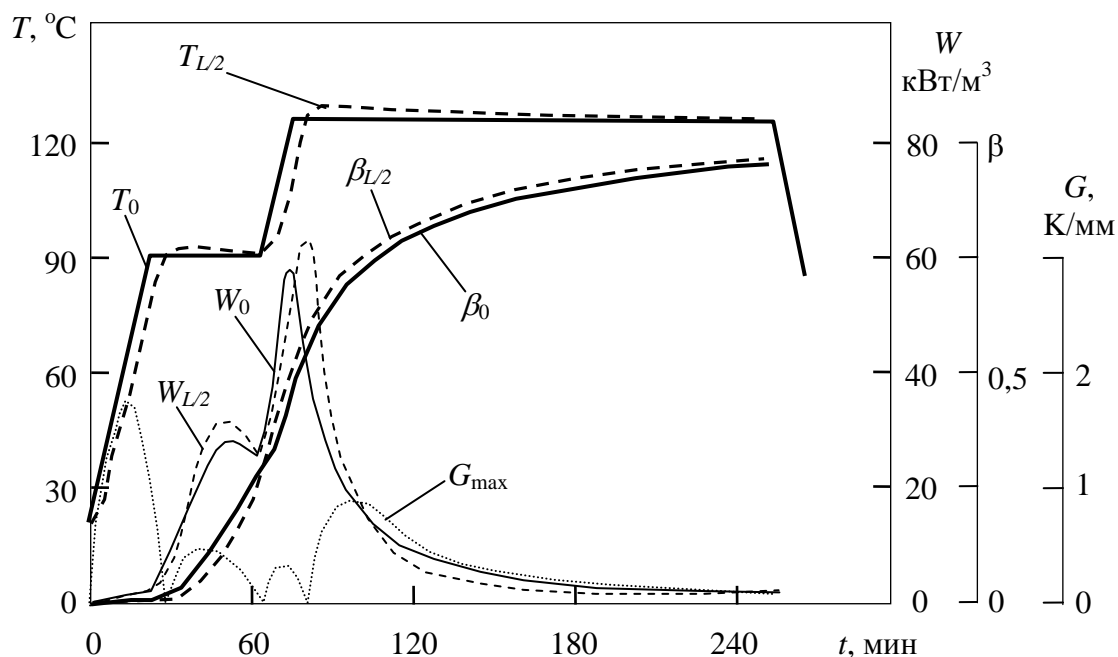


Рис. 1. Отверждение стеклопластика толщиной $L=10$ мм по двухступенчатому регламентному режиму

2. При толщине материала $L=30$ мм (рис. 2) значения ΔT и G достигают величин соответственно: на первой ступени $\Delta T_1=12,0$ К, $G_1=1,52$ К/мм, на второй ступени $\Delta T_2=25,1$ К, $G_2=2,59$ К/мм. Конверсионное поле очень неравномерное и степень отверждения в конце первой ступени $\beta_0=0,275$, $\beta_{L/2}=0,137$; в середине второго подъема $\beta_0=0,340$, $\beta_{L/2}=0,250$; в начале второй ступени $\beta_0=0,501$, $\beta_{L/2}=0,475$; при $t=100$ мин $\beta_0=0,710$, $\beta_{L/2}=0,805$. При таком перепаде температуры по толщине и перегреве внутренних слоев в материале начинают протекать процессы деструкции связующего, увеличивается пористость композита, накапливаются остаточные напряжения. Все это вызывает снижение прочностных свойств

материала, а при изготовлении крупногабаритных изделий возникает их коробление. Кроме того, необходимо учитывать, что крупногабаритные конструкции из полимерных композиционных материалов, такие как бассейны, детские горки, аквапарки представляют собой конструкции с различной толщиной, поэтому процессы протекания полимеризации в этих зонах композита значительно отличаются. В этом случае режим формования должен выбираться таким образом, чтобы получить необходимые прочностные характеристики в наиболее толстой напряженной зоне стеклопластиковой конструкции.

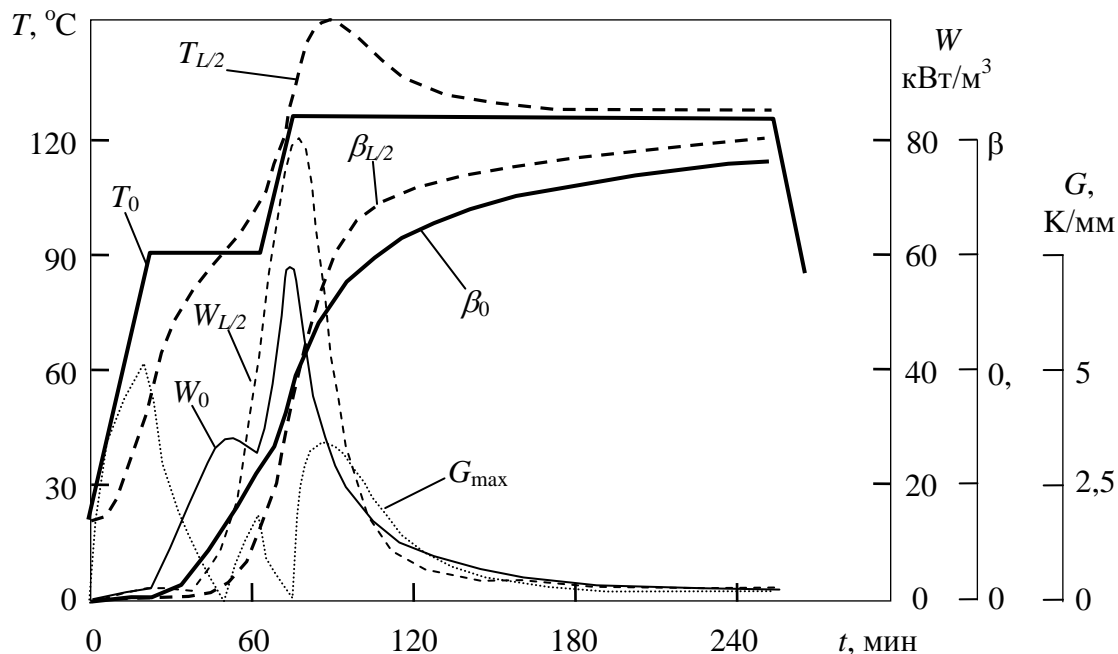


Рис. 2. Отверждение стеклопластика толщиной $L=30$ мм по двухступенчатому регламентному режиму

Полученные результаты наглядно показывают, что температурно-временные режимы отверждения, выбранные в лабораторных условиях и регламентируемые для тонких изделий, не могут быть использованы при отверждении изделий толщиной более 10 мм. В этих случаях для получения качественных изделий необходима коррекция регламентного режима или его оптимизация.

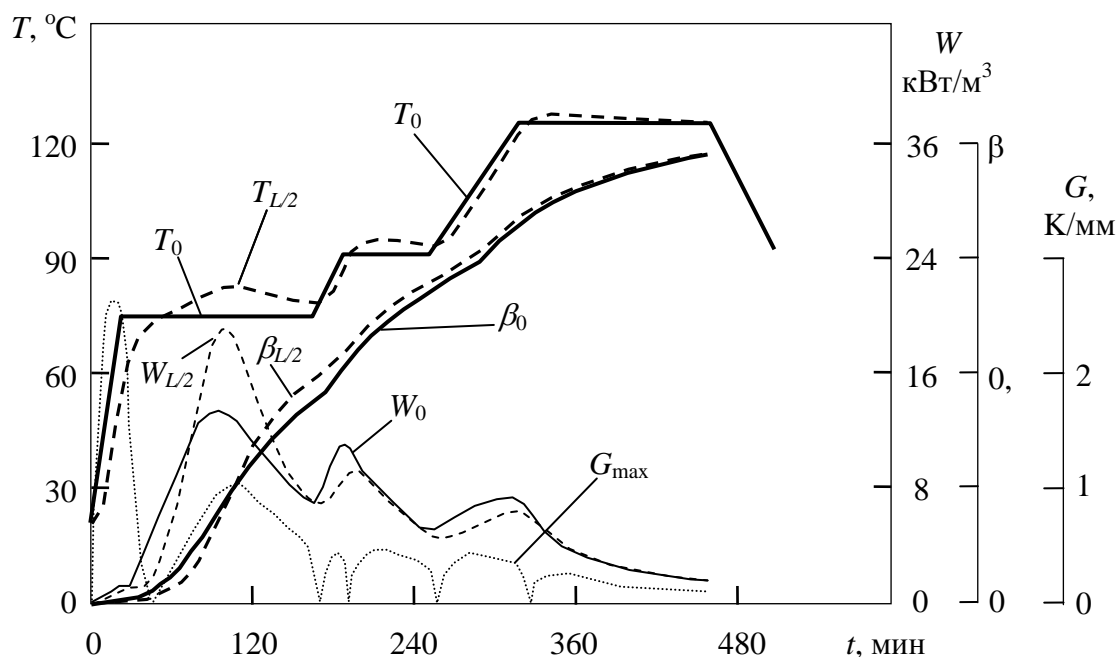


Рис. 3. Отверждение по оптимальному режиму стеклопластика толщиной $L=30$ мм, $t_k=460$ мин

С помощью разработанной ИИС на основе исследованных характеристик стеклопластика нами проведены расчеты оптимальных режимов отверждения плоских изделий толщиной 10, 20, 30 и 40 мм. Рассчитанные оптимальные режимы отверждения представлены на рис. 3-4, а также в таблице.

Расчеты оптимальных режимов отверждения выполнены со следующими ограничениями: на первой ступени нагрева допустимый по толщине градиент температуры $G=1\text{К/мм}$ и допустимый перегрев внутренних слоев $\Delta T=8\text{К}$, на второй и третьей ступенях нагрева допустимый по толщине градиент температуры $G=0,4\text{К/мм}$ и допустимый перегрев внутренних слоев $\Delta T=5\text{К}$ (см. рис. 3 и таблицу). Увеличенный градиент температуры на первой ступени нагрева вызван соображениями уменьшения времени первой выдержки, так как степень отверждения здесь не достигла момента гелеобразования и неравномерность температурно-конверсионного поля не влияет на накопление остаточных напряжений. Кроме того, при расчете режимов добавлено условие перехода на вторую ступень при степени отверждения $\beta=0,5$.

Таблица.

Оптимальные режимы отверждения исследуемого стеклопластика

Толщина изделия L , мм	Ступень нагрева	Параметры режима отверждения						
		Темп нагрева \tilde{K}_i , К/мин	Время нагрева $t_{ин}$, мин	Температура выдержки \tilde{T}_i , °С	Время выдержки $t_{ивд}$, мин	Время отверждения t_k , мин	Макс. градиент, G , К/мм	Макс. перегрев, ΔT , К
10	1	3,0	36,7	100,0	44,5	292	0,9	2,4
	2	1,7	7,1	112,3	29,1		0,4	1
	3	1,3	9,7	125,0	180,3		0,3	0,5
20	1	3,0	21,9	85,6	95,2	367	1,0	5,5
	2	1,0	15,6	100,4	41,5		0,4	2,1
	3	0,8	33,2	125,0	179,8		0,3	1,3
30	1	2,4	22,5	74,1	144,0	460	1,0	7,8
	2	0,8	21,7	90,5	66,8		0,4	3,4
	3	0,5	66,1	125,0	106,4		0,3	2,0
40	1	1,8	39,5	67,1	198,0	565	1,0	7,9
	2	0,7	30,7	87,5	86,7		0,4	3,9
	3	0,5	78,3	125,0	132,3		0,3	2,0

В результате расчетов получены режимы отверждения отличающиеся от регламентного меньшими перепадами температуры по толщине, существенно меньшими градиентами температуры и плавным увеличением степени отверждения. При толщине материала $L=10$ мм степень отверждения в конце первой ступени $\beta_0=0,490$, $\beta_{L/2}=0,502$; в начале второй ступени $\beta_0=0,562$, $\beta_{L/2}=0,570$; в конце второй ступени $\beta_0=0,695$, $\beta_{L/2}=0,702$; в начале третьей ступени $\beta_0=0,755$, $\beta_{L/2}=0,759$. При толщине материала $L=20$ мм степень отверждения в конце первой ступени $\beta_0=0,479$, $\beta_{L/2}=0,500$; в начале второй ступени $\beta_0=0,539$, $\beta_{L/2}=0,560$; в конце второй ступени $\beta_0=0,622$, $\beta_{L/2}=0,641$; в начале третьей ступени $\beta_0=0,769$, $\beta_{L/2}=0,771$. При толщине материала $L=30$ мм степень отверждения в конце первой ступени $\beta_0=0,428$, $\beta_{L/2}=0,475$; в начале второй ступени $\beta_0=0,521$, $\beta_{L/2}=0,550$; в конце второй ступени $\beta_0=0,670$, $\beta_{L/2}=0,696$; в начале третьей ступени $\beta_0=0,827$, $\beta_{L/2}=0,828$.

Для сравнения на рис. 4 представлены существующий регламентный режим для толщины $L=5$ мм и рассчитанные оптимальные режимы для толщин $L=10, 20, 30$ и 40 мм. Как видно из графиков (рис. 4), с увеличением толщины изделия продолжительность процесса отверждения значительно увеличивается, а температуры первой и последующих изотермических выдержек заметно понижается, при этом внутренние тепловыделения на

первых стадиях процесса также снижаются. Это уменьшает неоднородность температурного и конверсионного полей до заданных уровней G и ΔT и приводит к повышению качественных показателей изделий. Вследствие уменьшения температуры изотермической выдержки ступеней и увеличения их продолжительности снижается интенсивность процесса, а общая продолжительность изотермической выдержки для толстостенных изделий увеличивается. С увеличением толщины изделий увеличивается и число ступеней нагрева $k_{ст}$, что связано со стремлением оптимизационного алгоритма интенсифицировать процесс отверждения при удовлетворении ограничениям. Полученные режимы отверждения являются оптимальными с точки зрения прочностных характеристик и минимальных остаточных напряжений, гарантируют высокое качество и низкую себестоимость изделий за счет минимальной продолжительности и низких энергетических затратах. Они не имеет резких перепадов температуры и степени отверждения по толщине, что способствует образованию ненапряженной однородной структуры композита.

Таким образом, наглядно показано, что режимы, полученные для тонкостенных изделий, не приемлемы для отверждения по ним толстостенных изделий, например, толщиной более 10 мм вследствие значительной неоднородности температурно-конверсионного поля.

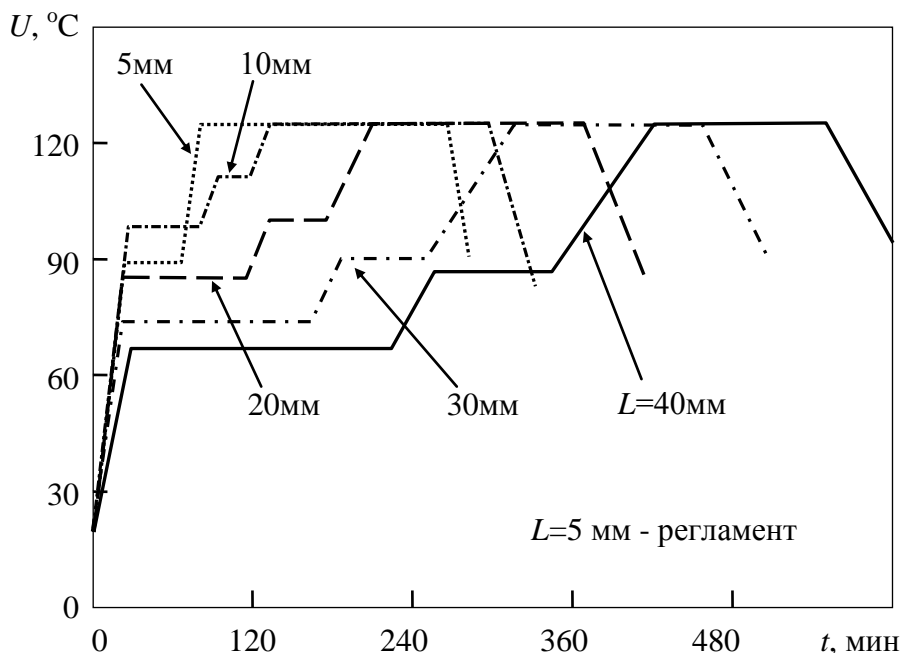


Рис. 4. Оптимальные режимы отверждения изделий различной толщины L из стеклопластика на основе эпоксидного связующего

Заключение. Представленный пример выбора оптимальных режимов отверждения пластин различной толщины из стеклопластика на основе связующего, содержащего эпоксидные смолы, демонстрирует необходимость внедрения в практику при определении режимов отверждения метода математического компьютерного моделирования и оптимизации. Метод позволяет многократно при разных условиях моделировать на компьютере процесс отверждения, т.е. рассчитывать температурно-конверсионные поля при отверждении ПКМ, а также представлять их в виде графиков и 3D поверхностей, тем самым, как бы «заглядывать внутрь» материала при его изготовлении, анализировать неравномерность отверждения, быстро оценивать преимущества и недостатки используемого режима отверждения для данного материала и выбирать правильную стратегию оптимизации технологического режима.

Список литературы

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградова, Г.С. Головкин и др.; Под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2008. - 560 с.
2. Дедюхин, В.Г., Ставров, В.П. Прессованные стеклопластики. - М.: Химия, 1976.- 272 с.
3. Симонов, Д.В., Огоньков, В.Г., Афошина, Е.В. Процесс прессования стеклотекстолитов // Пластические массы, 2009, № 8, С. 22-29.
4. Стержни стеклопластиковые цилиндрические однонаправленные. ТУ 6-48-00204961-35-96.
5. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев, и др. - М.: Химия, 1990. - 240 с.
6. Козлов, В.Н., Акимов, А.И., Фатыхов, М.А. Зависимость механических свойств композиционных материалов от температурного режима полимеризации // Инженерная физика. 2009, № 9, С. 22-27
7. Розенберг, Б.А., Ениколопян, Н.С. Проблемы технологической монолитности изделий из композиционных материалов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. - 1978. - Т.23, № 3. С. 298- 304.
8. Телеш, В.В., Войтов В.Н., Чужков М.В. Оптимизация технологического режима изготовления изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2004, № 6, С 23-27.
9. Алексашин, В.М., Антюфеева, Н.В. Применение методов термического анализа для исследования клеевых композиций // Клеи, герметики, технологии. 2005, № 12, С. 28-31.
10. Дмитриев, О.С., Кириллов, В.Н., Мищенко, С.В., Дмитриев, С.О. Оптимизация режима отверждения изделий из полимерных композитов на основе клеевых препрегов // Клеи, герметики, технологии. 2009, № 5, С. 17-24.
11. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Зуев А. В., Черепяхина А.А. Влияние типа наполнителя на оптимальные режимы отверждения толстостенных ПКМ // Клеи, герметики, технологии. № 11, 2011, С. 27-36.
12. Мищенко С.В., Дмитриев О.С., Пономарев С.В. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования // Вестник ТГТУ, 1998, том 4. № 4, С. 390-399
13. Мищенко С.В., Дмитриев О.С., Шаповалов А.В., Кириллов В.Н. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете // Вестник ТГТУ, 2001, том 7. № 1, С. 7-19.
14. Дмитриев О.С., Мищенко С.В., Дмитриев А.О., Кириллов В.Н. Тепломассоперенос и кинетика отверждения полимерного композиционного материала при автоклавном вакуумном формовании изделий // Инженерная физика. №9, 2010. – С. 3-12.
15. Дмитриев, О.С. Измерительно-вычислительная система для исследования свойств клеевых препрегов и расчета режимов отверждения ПКМ на их основе / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев // Клеи, герметики, технологии. 2009, № 6, С. 22-28.

Дмитриев Олег Сергеевич – д.т.н., профессор, зав. кафедрой “Физика” ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ). E-mail: phys@nnn.tstu.ru, Тел.: (4752)-63-03-69

Худяков Владимир Владимирович – аспирант кафедры “Физика” ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

Дмитриев Андрей Олегович – к.т.н., ст. преподаватель кафедры “Управление качеством и сертификация” ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННАЯ АКТИВАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Предложен способ снижения эмиссии формальдегида из клеевой композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы при введении предварительно активированных алюмосиликатных сорбентов. Изучено влияние вида предварительной обработки на сорбционную способность минералов. Определены оптимальные режимы активации минералов в зависимости от кристаллохимической структуры.

Ключевые слова: *формальдегид, адсорбция, активация, импульсное магнитное поле, термообработка, алюмосиликаты, фанера, клеевая композиция*

N.A. Khodosova, L.I. Belchinskaya

DIFFERENTIATED ACTIVATION OF ALUMOSILICATES FOR CREATION OF ECOLOGICAL ADHESIVE COMPOSITIONS

A method of reduction of formaldehyde emission from the adhesive composition based on carbamide-formaldehyde resin at the introduction of pre-activated aluminosilicate sorbents was offered. The influence of the type of preliminary treatment on the sorption ability of minerals was studied. Optimal modes of minerals activation depending on the crystal-structure were defined.

Key words: *formaldehyde, adsorption, activation, pulse magnetic field, temperature pretreatment, aluminosilicates, plywood, adhesive compositions*

Введение. Активно растущий рынок фанеры, древесных плит, строительных и лакокрасочных материалов приводит к увеличению потребления карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Удобные в использовании, простые и дешевые в производстве КФ смолы обладают существенным недостатком. Смолы выделяют остаточный формальдегид, который не участвовал в реакции поликонденсации и остается в смоле в мономерном состоянии. Формальдегид также выделяется из-за химической нестабильности смолы, которая проявляется в ее гидролитическом и термическом разложении. Выделение непрореагировавшего формальдегида и возможная деструкция смолы приводит к ухудшению экологической обстановки в жилых и производственных помещениях [1]. Формальдегид имеет ярко выраженные мутагенные свойства, а также действует как серьезный аллерген и раздражитель, негативно влияет на генетический материал, репродуктивные органы. Контакт человеческого организма со средой, содержащей это вещество, может привести к появлению рака дыхательных путей и многих других тяжелых заболеваний вплоть до лейкемии. Симптомами длительного нахождения под воздействием формальдегида являются угнетенное психологическое состояние, мигрени, затруднения дыхания, конъюнктивит [2,3]. Величины допустимых концентраций формальдегида в воздухе представлены в таблице 1. Значения ПДК формальдегида свидетельствует о его значительной токсичности.

В Европейских странах принят норматив, который устанавливает ограничение по выделению формальдегида из ДСП, ЛДСП, МДФ, фанеры, ЛМДФ, стеновых панелей и мебели в пределах не более 0,09-0,11 мг/м³ воздуха (определение камерным методом) [4]. Существует класс токсичности по формальдегиду для древесно-плитных материалов, произведенных в России. Содержание 0,124 мг/м³ соответствует классу Е1.

Большая часть предприятий России производит плитные материалы этого класса.

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации для формальдегида

Вещество	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	ПДК _{м.р.} , мг/м ³	ПДК _{с.с.} , мг/м ³	ПДУ в помещениях, мг/м ³	Класс опасности
формальдегид	0,5	0,035	0,003	0,1	II
Примечание: ПДК _{р.з.} – предельно допустимая концентрация рабочей зоны; ПДК _{м.р.} – предельно допустимая концентрация максимально разовая; ПДК _{с.с.} – предельно допустимая концентрация среднесуточная; ПДУ – предельно допустимый уровень в непромышленных помещениях					

Снижение выделения формальдегида из плитных материалов, в том числе из фанеры, является актуальной проблемой, которая требует быстрого решения. Предлагаются разнообразные варианты: уменьшение количества связующего, покрытие нешпонируемых поверхностей ДСП лаком или краской, введение специальных добавок, связывающих формальдегид. В роли добавок могут использоваться природные и искусственные сорбенты [5,6]. В ранее проведенных исследованиях [7,8], установлена возможность существенной активации сорбционных процессов в результате предварительной физической или химической предобработки наполнителей клеевых композиций.

В литературных источниках не обнаружено систематических сведений о наличии сорбционных свойств у наполнителей клеевых композиций. Это явилось причиной изучения сорбционной емкости наполнителей, в качестве которых использованы природные сорбенты.

Цель данной работы заключается в определении влияния природы минерала и вида предобработки на снижение выделения формальдегида из фанеры, способствующее улучшению экологической обстановки в помещениях различного типа.

Экспериментальная часть. В качестве образцов для исследования выбраны алюмосиликатные наполнители клеевых композиций: монтмориллонит, слоистый глинистый алюмосиликат с расширяющейся структурной ячейкой и цеолитный минерал - клиноптилолит с жесткой каркасной структурой. По данным рентгеноструктурного анализа оба минерала характеризуются максимальным (95%) содержанием порообразующего компонента. Режимы активации алюмосиликатов определены ранее [9,10,11]. Активирование алюмосиликатов проводилось термически, в импульсном магнитном поле (ИМП) и в сочетании ИМП с последующей (через 48 час) термообработкой (т/о). Время воздействия импульсного магнитного поля 30 с, величина магнитной индукции 0,011 Тл. Термическая обработка проводилась при 453 К в течение 1 часа. Активированные сорбенты вводили в клеевую композицию, включающую смолу марки КФ-Н66Ф (100 мас.ч.), отвердитель NH₄Cl (0,6 мас.ч.) и комплексный наполнитель, состоящий из каолина (7,8 мас.ч.) и клиноптилолита (2,2 мас. ч.) или монтмориллонита (2,2 мас. ч.). Исследование эмиссии формальдегида из образцов фанеры, полученной с использованием приготовленной клеевой композиции, проводилось эксикаторным методом.

Обсуждение результатов. Определены адсорбционные параметры клиноптилолита и монтмориллонита (таблица 2).

Таблица 2

Поверхностные характеристики минералов

Вид сорбента	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, А	Объем пор, см ³ /г	A _{max} , мг/г
Клиноптилолит	31,43	169,52	0,13	14,0
Монтмориллонит	80,23	43,74	0,09	12,5

Клиноптилолит имеет менее развитую удельную поверхность, но большее поровое пространство в сравнении с монтмориллонитом.

Основными активными сорбционными центрами клиноптилолита являются незранированные (или частично экранированные) катионы, комплексы из многозарядного катиона и гидроксильных групп, бренстедовские и льюисовские кислотные центры, мостиковые атомы кислорода, дефекты кристаллической структуры [12]. Роль активных центров монтмориллонита играют обменные катионы, координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+} и Mg^{2+} , гидроксильные группы кислого и основного характера, атомы кислорода [13].

Предварительно активированные различными методами алюмосиликаты были использованы для создания клеевой композиции, применяемой для производства фанеры. В таблицах 3 и 4 показано снижение выделение формальдегида из фанеры, полученной с использованием КФ клеев, содержащих преобработанные сорбенты.

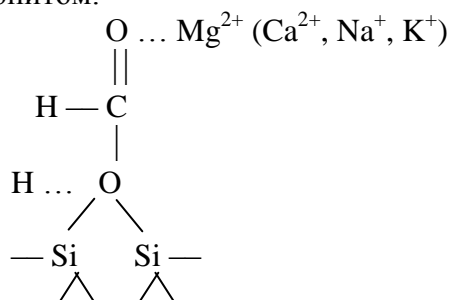
Таблица 3

Выделение формальдегида из фанеры (mg/m^3) в зависимости от вида предварительной обработки монтмориллонита

без добавления сорбента	сорбент без обработки	термообработка	воздействие ИМП	Совместная т/о и ИМП
0,124	0,120	0,087	0,072	0,056

При сравнении различных видов преобработки монтмориллонита отмечается, что воздействие импульсного магнитного поля с магнитной индукцией 11мТл эффективнее термообработки, так как выделение формальдегида из фанеры уменьшается в 1,7 раза. Совместная термообработка минерала и в ИМП имеет больший эффект, эмиссия формальдегида снижается в 2,2 раза.

Процесс сорбции формальдегида происходит в межпакетном пространстве слоистого силиката монтмориллонита, имеющего пластинчатые поры, размером от 0,96 до 14 нм [14,15]. При этом возможно образование координационных соединений. Кислородный атом диполя формальдегида может вступить в специфические взаимодействия с катионами и гидроксильной группой межпакетного пространства. По аналогии со схемой, приведенной в работах [16,17], можно предложить механизм взаимодействия формальдегида с монтмориллонитом:



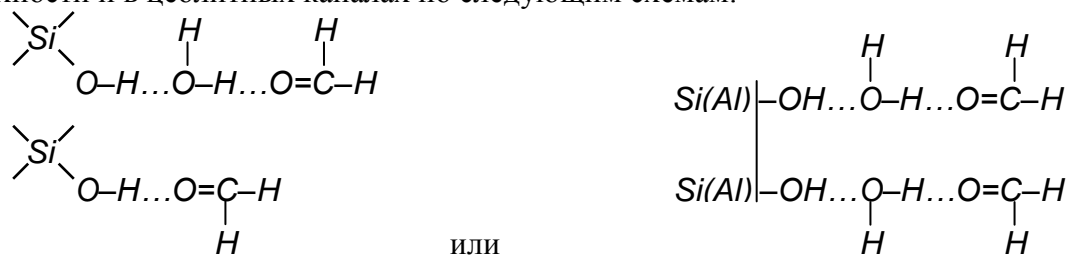
Клиноптилолит в меньшей степени подвержен воздействию ИМП, так как обработка в импульсном магнитном поле приводит к снижению эмиссии формальдегида в 1,4 раза, в то время как термообработка – в 1,6 раза.

Таблица 4

Выделение формальдегида из фанеры (mg/m^3) в зависимости от вида предварительной обработки клиноптилолита

без добавления сорбента	сорбент без обработки	термообработка	воздействие ИМП	Совместная т/о и ИМП
0,124	0,112	0,076	0,091	0,073

Сорбция молекул формальдегида, по-видимому, осуществляется на внешней поверхности и в цеолитных каналах по следующим схемам:



Комплексное воздействие на клиноптилолит (термо и ИМП) несколько эффективнее чем термообработка, так как выделение формальдегида снижается в 1,7 раза.

Влияние импульсного магнитного поля на клиноптилолит и монтмориллонит различно. Трактовка этого воздействия основывается на подходах Бучаченко и др [18,19]: активация сорбционных процессов осуществляется на уровне спиновой подсистемы. Наиболее вероятно спиновое разупорядочивание в группах AlOH, FeOH, MgOH, гидроксированных катионах. В результате образуются радикальные пары, являющиеся активными сорбционными центрами. В большей степени это явление характерно для гидроксированной поверхности монтмориллонита, чем для клиноптилолита. Индуцируемое переменным импульсным магнитным полем вихревое электрическое поле, вероятно, инициирует поляризацию и ориентацию диполей активных центров матрицы, что благоприятно отражается на уровне поглощения наполнителями формальдегида.

Выводы. Воздействие предобработки на сорбционную способность минерала находится в прямой зависимости от кристаллохимической структуры. Усиление адсорбционных свойств алюмосиликатов под действием температурной обработки происходит за счет дегидратации поверхности и изменения соотношения активных центров на поверхности сорбентов, что актуально для клиноптилолита. Выделение формальдегида из фанеры снижается в 1,6 раза.

Значительное количество гидроксильных групп на поверхности монтмориллонита обуславливают существенное увеличение активных центров при воздействии импульсного магнитного поля. В результате это происходит снижение эмиссии формальдегида в 1,7 раза.

При проведении двух совместных видов предварительной обработки (термо и в ИМП) более выражен эффект самоорганизации сложной системы минералов, что позволяет снизить эмиссию формальдегида из фанеры в 1,4 – 2,2 раза в зависимости от вида обработки и создать более благоприятную для здоровья потребителей древесно-плитных материалов обстановку в жилых и производственных помещениях.

Список литературы

1. Кондратьев В. П., Доронин Ю.Г. Водостойкие клеи в деревообработке – М.: Лесн. пром-ть, 1988.– 216 с
2. Уокер Дж.Ф. Формальдегид – М.: Гос. научно-техн. изд. химической литературы. 1957. – 608 с.
3. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека. ГН 1.1.029-98.- М.: Госкомсанэпидназор России, 1995. – 17 с.
4. Meyer B. Determination of the correlation between the European 1m³ chamber method and the Japanese desiccator method JIS A 1460 for uncoated particle boards and MDF. WKI Short Report No. 22/04, Braunschweig 2004

5. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты – М.: Химия, 1985. – 224 с.
6. Манченко Л.В. Аэросил, его свойства, применение и технические условия. – Львов: Каменер, 1965. – 34с.
7. Арипов Э. Я. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование – Ташкент: ФАН. 1970. – 332 с.
8. Бельчинская Л. И., Ходосова Н.А. Влияние термообработки клиноптилолита на процесс сорбции формальдегида из газовой фазы // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып.4. – С. 564-570.
9. Belchinskaja L.I., Khodosova N.A., Bityutskaya L.A. Adsorption of Formaldehyde at Mineral Nanoporous Sorbents Exposed to a Pulse Magnetic Field - Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. – 2009. – Vol. 45, No. 2. – PP. 203–206.
10. Бельчинская Л.И. Природозащитная технология обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств. Монография – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.
11. Ходосова Н.А. Снижение концентрации формальдегида в окружающей среде алюмосиликатными сорбентами // Дис. канд. хим. наук – Иваново, 2009, 197 с.
12. Цицишвили В.Г. Пористость и адсорбционные свойства высококремнистых и сверхвысококремнистых цеолитов // Адсорбция и адсорбенты. Труды шестой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. Москва. Наука. 1987. – С. 215 – 220.
13. Vasiliev H.G., Ovcharenko F.D. The study of the chemistry of natural aluminosilicates - Proc. Intern. Conference of Colloid and Surface Science. - Budapest: Academiai Klado, 1975. – P. 19 – 26.
14. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 350 с.
15. Breen C., Watson R. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites // Applied Clay Science. 1998. V. 12. P. 479 – 494.
16. Pinnavaia T.J., Beall G.W. Polymer-Clay Nanocomposites. Chichester, U.K.: John Wiley and Sons. 2000.
17. Bissada K.K., Johns W.D., Cheng F.S. Clay Minerals, 1967, 7, 155.
18. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях – Новосибирск: Наука, 1978.
19. Бинги В.Н., Савин А.В. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173.- №3. – С.265-300.

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

Бельчинская Лариса Ивановна – д.т.н., проф., заведующая кафедрой химии Воронежской государственной лесотехнической академии. E-mail: chem@vglta.vrn.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КОМПОЗИТЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НЕСУЩИХ ОПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ (ШПАЛ)

Применение древесины в изделиях и элементах несущих конструкций при производстве шпал, а также замена деревянных и железобетонных шпал на водостойкие композиционные материалы. Обеспечение повышения срока службы шпал, увеличение трещиностойкости, уменьшение массы, а также жесткости шпал, сохранение строевого леса.

Ключевые слова: *древесина, композиционный материал, водостойкость.*

T. N. Storodubceva

USING COMPOSITE WOOD IN PRODUCTION OF BEARING SUPPORT STRUCTURE (SLEEPERS)

The use of wood products and elements of support structures in the production of sleepers, as well as replacement of wooden and ferroconcrete sleepers on waterproof of composite materials. Provision of higher life sleepers, increase crack resistance, reduction of weight, stiffness and sleepers, timber preservation.

Keywords: wood, composite material, waterproof.

Одной из основных задач современности является снижение негативного влияния жизнедеятельности человека на окружающую среду и переход к использованию возобновляемых источников энергии. В свете этих тенденций разработка композиционного материала состоящего из отходов деревообработки и термопластичного полимерного связующего выглядит очень актуально и своевременно.

Рассмотрим краткое описание сущности разработки. Предлагается несущая опорная конструкция (шпала) из полимербетона на основе фурфурола, ацетона, песка, графитной муки, стекложгута или сетки, древесной щепы, отвердителя типа бензолсульфокислоты, изготавливаемая методом литья. Шпалы из КМ в зависимости от вида заполнителя имеют массу от 100 до 150 кг, модуль упругости $1,3 \cdot 10^4$ МПа, прочность при изгибе – 25...30 МПа, срок эксплуатации – до 40 лет.

Область применения разработки: строительство железных дорог специального назначения, лесовозных железных дорог, а также трамвайных и подъездных путей, метрополитена. Обладая повышенными эксплуатационными свойствами, особую важность предлагаемая разработка имеет для использования ее в путях, подвергающихся частому обводнению и/или воздействию агрессивных атмосферных и/или грунтовых сред, а также на железнодорожных путях, предназначенных для перевозки крупнотоннажных грузов.

Современный уровень технологии и актуальность разработки. В настоящее время в России и за рубежом на железных дорогах общего назначения, лесовозных железных дорогах, а также подъездных и трамвайных путях, метрополитене традиционно укладываются деревянные и железобетонные шпалы.

Возросший интерес к железобетонным шпалам обусловлен небольшим сроком службы деревянных шпал из-за их механического износа и гниения, особенно в узле соединения «рельс-шпала». Наряду с традиционными и железобетонными шпалами на железных дорогах Зарубежья расширяется применение шпал из нетрадиционных материалов.

К ним относятся пластиковые и синтетические шпалы.

Для изготовления пластиковых шпал используется вторичное сырье, которое получается из переработанных пластиковых бутылок (на одну шпалу требуется около 1000 бутылок). Пластиковые шпалы не гниют, не истираются и сохраняют устойчивость против воздействия агрессивных атмосферных и/или грунтовых сред. Срок службы пластиковых шпал составляет порядка 50 лет.

Синтетические шпалы на основе композиционных материалов (например, термически обработанные деревянные шпалы с пластиковым покрытием, шпалы из жесткого полиуретана, армированного стекловолокном, древесностружечные шпалы, шпалы, спрессованные из мелко измельченного волокнистого растительного материала и полимерного связующего, шпалы из склеенных послойно ДСП большой плотности и др.) удовлетворяют техническим требованиям по прочности на сжатие, изгиб и способности к удержанию костылей. Такие шпалы целесообразно укладывать на грузонапряженных участках с большим числом кривых и на стрелочных переводах.

Но, несмотря на неограниченный срок службы синтетических шпал и очевидные преимущества по сравнению с железобетонными и деревянными шпалами, их применение в условиях России экономически невыгодно из-за относительного дефицита полиуретана, большей их стоимости и сложной конструкции железобетонного основания. Опыт изготовления шпал из древесностружечного материала интересен тем, что в качестве вяжущего была использована смола ФАМ, но процесс прессования увеличивает стоимость данных шпал, сомнительны технологичность узла «рельс-шпала» и водостойкость шпал.

В качестве альтернативного материала для производства синтетической железнодорожной шпалы предлагается водостойкий древесностекловолокнистый композиционный материал. В качестве армирующих заполнителей шпалы применяются древесная щепа и стеклосетка, в качестве наполнителя – пиритовая и графитовая мука. Шпала, изготовленная на основе водостойкого КМ, обладает коррозионной стойкостью и надежностью, недефицитностью компонентов, поскольку смола ФАМ может быть получена из отходов сельского хозяйства, лесной и деревообрабатывающей промышленности на предприятиях лесохимических комплексов, достаточной прочностью композита.

Проведенный анализ конструкции железнодорожного пути и его взаимодействия с подвижным составом и факторами внешней среды позволил установить основные дефекты и повреждения деревянных и железобетонных шпал, большинство из которых устраняются в результате применения предлагаемого в качестве материала шпал водостойкого КМ. Рассмотрим виды и причины разрушения ж/д шпал, а также преимущества шпал из древесного КМ.

Вид разрушения железобетонных шпал [1]. Поперечные трещины в подрельсовой части шпалы, в т.ч. проходящие через отверстия для закладных болтов или через деревянные дюбели, а также поперечный излом шпалы в подрельсовой части с разрушением бетона в сжатой зоне или с разрывом арматуры. Поперечные трещины в средней части шпалы и ее излом по этим трещинам с разрушением бетона в сжатой зоне, а также в местах возможной концентрации напряжений с изломом в растянутой зоне. Разрушение бетона на отдельные его составляющие под действием атмосферных факторов, продольные трещины с торца или – в середине шпалы, большинство аварий на ж/д транспорте идущие в плоскости рядов проволок арматуры.

Причина разрушения. Повышенные ударно-динамические воздействия подвижного состава, недонапряжение арматуры, смещение ее вверх, низкая прочность бетона, неправильное опирание шпалы на балласт - опирание серединой при отрясенных от балласта концах; совершенно свободная от опирания на балласт середина шпалы на большой длине; наличие мест с резким изменением размеров поперечного сечения. Плохое качество бетона,

брак при предварительном напряжении арматуры, нарушение технологии бетонирования и тепловлажностной обработки бетона.

Преимущества шпал из древесных КМ. Ударно-динамическое воздействие подвижного состава уменьшается в шпале из древесного КМ, т.к. его модуль упругости в два раза ниже, чем у железобетона, стальная арматура отсутствует. При использовании предложенного узла крепления рельсов к шпалам болт с гайками замоноличивается в ее объем, отверстия для них отсутствуют, дюбели не нужны растянутая и сжатая зоны армирована стеклосеткой, КМ содержит графит, древесный наполнитель и поверхность шпалы пропитаны гидрофобизирующими составами, что повышает трещиностойкость. В шпале из древесного КМ убран резкий переход от подрельсовой ее части к средней, по середине основания на длине 30 см имеется углубление, затрудняющее опирание шпалы на балласт в этом месте. Стальная арматура отсутствует, укладка армирующего наполнителя – щепы, лишь условно ориентирует ее вдоль оси и по высоте сечения, что затрудняет образование названных трещин. В каркасном варианте древесного КМ предусмотрено наклонное армирование под углом 60°. Динамические воздействия на шпалу уменьшаются за счет снижения модуля упругости древесного КМ при изгибе по сравнению с железобетоном [2].

Таким образом, актуальность предлагаемой разработки определяется необходимостью замены деревянных и железобетонных шпал на шпалы из древесного КМ, обладающих вышеперечисленными преимуществами при использовании их на железных дорогах различного, особенного специального назначения.

Требования к свойствам материала композиционных шпал. Материал композиционных шпал должен обеспечивать компромисс между жестким (на железобетонных шпалах) и мягким (на деревянных шпалах) режимами движения подвижного состава. Оптимальные свойства такого материала могут быть установлены решением оптимизационной задачи при рассмотрении системы “земляное полотно – балластная призма – шпала – рельс – подвижной состав” (ЗБШРП), схематически показанной на рис. 1.

В системе ЗБШРП варьируют свойства шпалы и определяют параметры, характеризующие ее отклик на привнесенные изменения в виде напряжений в земляном полотне, балластной призме, рельсе и др. Оптимальные свойства материала композиционной шпалы устанавливаются из условия снижения до некоторого приемлемого (компромиссного) уровня показателей, характеризующих напряженно-деформированное состояние элементов системы ЗБШРП.

Оптимизационную задачу по поиску оптимальных свойств материала композиционной шпалы решаем экспериментально-статистическим методом проведением вычислительного эксперимента, в котором варьируемыми факторами X являются свойства шпалы: X_1 – коэффициент изгиба, отн. ед.; X_2 – масса, кг; X_3 – модуль упругости в горизонтальной плоскости, МН/см²; X_4 – то же в вертикальной, МН/см²; X_5 – то же в отношении кручения рельса, МН/рад; X_6 – жесткость узла скрепления, МН/см, а функциями отклика Y служат свойства элементов системы ЗБШРП: Y_1 – напряжения в подошве рельса, МПа; Y_2, Y_3 – вертикальные прогибы рельса и шпалы, см; Y_4 – вертикальное ускорение шпалы в долях g , отн. ед.; Y_5, Y_6 – напряжения в балласте и в основной площадке земляного полотна, МПа; Y_7 – сжатие рессорного комплекта 1-й ступени подвешивания, м; Y_8 – вертикальное ускорение центров масс колесных дисков в долях от g , отн. ед.; Y_9 – вертикальная сила на рельс, кН; Y_{10} – напряжения во внутренней выкружке головки рельса, МПа.

Зависимости функций отклика Y от варьируемых факторов X представляются в виде полиномиальных моделей второго порядка, коэффициенты которых определяли методами планирования экспериментов (насыщенный трехуровневый план [3]). Уровни варьирования факторов X в плане эксперимента приведены в табл. 1.

При проведении опытов в точках плана эксперимента постоянными параметрами являлись тип подвижного состава (локомотив ВЛ-80), движущегося со скоростью 80 км/ч, характеристики балластной призмы и земляного полотна. Расчеты выполнены по программе “Взаимодействие экипажа и пути при пространственных колебаниях подвижного состава” (ВЭИП) [4].

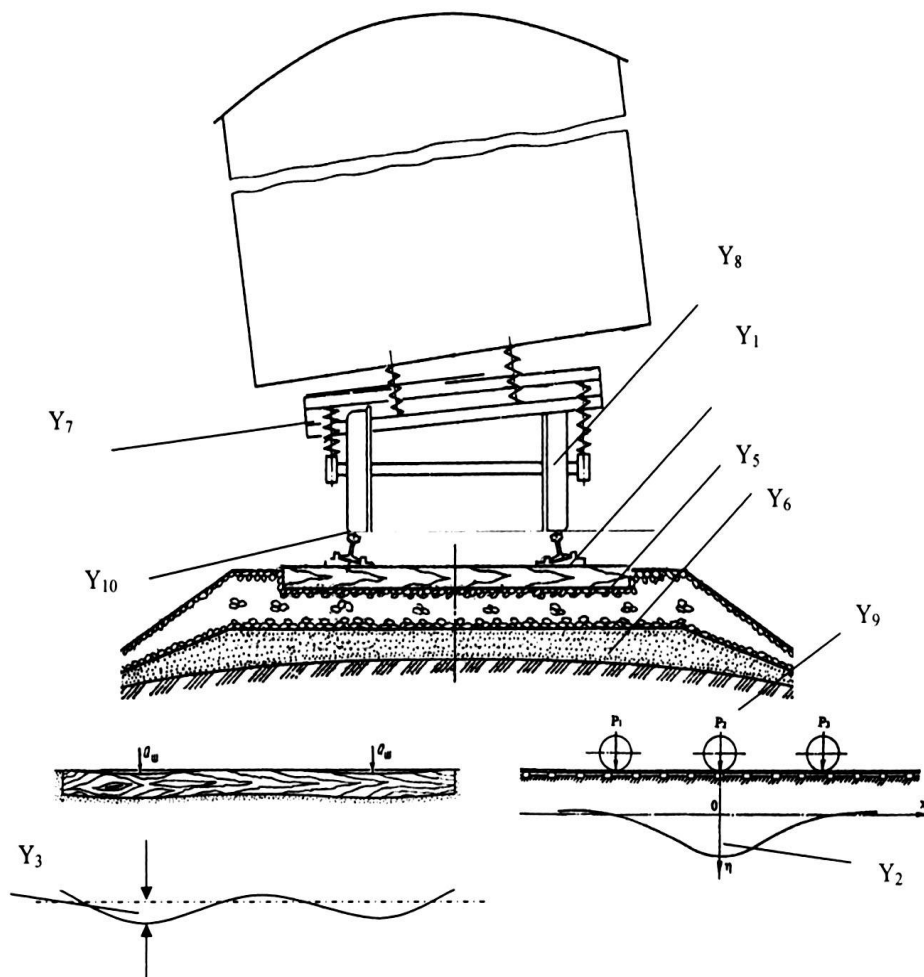


Рис. 1. Схематическое изображение системы ЗБШРП и ее элементов в виде функций отклика Y (обозначения приведены в тексте)

Таблица 1

Значения варьируемых факторов X в точках плана эксперимента

Варьируемый фактор	Значение X на уровнях варьирования x			Интервал варьирования
	Нижний $x = -1$	Основной $x = 0$	Верхний $x = +1$	
X_1 , отн. ед.	0,700	0,775	0,850	0,075
X_2 , кг	71	168	265	97
X_3 , МН/см ²	2,2	3,9	5,6	1,7
X_4 , МН/см ²	3,4	5,7	8,0	2,3
X_5 , МН/рад	340	435	530	95
X_6 , МН/см	1500	1200	900	300

Примечание: X_1 – коэффициент изгиба, отн. ед.; X_2 – масса, кг; X_3 – модуль упругости в горизонтальной плоскости, МН/см²; X_4 – то же в вертикальной, МН/см²; X_5 – то же в отношении кручения рельса, МН/рад; X_6 – жесткость узла скрепления, МН/см.

Рассмотрим коэффициенты математических моделей, адекватно описывающих функции отклика Y от варьируемых факторов X в кодированном масштабе $X(X_{1-6})$, в которой нет функций отклика Y_7 и Y_8 так как на них не оказывают влияние варьируемые факторы X . Поэтому в дальнейшем эти показатели системы ЗБШРП не рассматриваются.

В 84 % случаев относительная погрешность предсказания значений Y математическими моделями не превышает 0,5, а в 97 % случаев – 1 %, что характеризует высокую предсказательную способность полученных математических моделей.

Целевую функцию C для оптимизации свойств материала композиционной шпалы сформулируем из условия достижения функциями отклика Y минимальных значений $Y^{\min}_{1,2,4-6,9,10}$, в то время как для обеспечения наибольшей податливости шпалы ее вертикальный прогиб Y_3 при этом должен достигать наибольшего значения Y^{\max}_3 . В качестве целевой функции C принята свертка вида

$$C = \sum \alpha_i | (Y_i - Y^{\min}_i) / Y^{\min}_i | + \alpha_3 | (Y_3 - Y^{\max}_3) / Y^{\max}_3 |, \quad (1)$$

где α_i – весовой множитель, отн. ед. ($\sum \alpha_i = 1; i = 1, \dots, 10$).

При минимизации целевой функции (1) весовые множители α_i варьировали в пределах 0,05-0,20. Кроме того, так как материал шпал оказывает слабое влияние на жесткость узла скрепления X_6 , модуль упругости подрельсового основания X_3 и на кручение рельса X_5 , а вклад модуля упругости материала шпалы в комплексный показатель упругости подрельсового основания X_4 трудно корректно оценить из-за более значимого влияния изменчивости свойств земляного полотна и балласта, то эти переменные в расчетах принимали фиксированными и равными значениям основных уровней: $X_3 = 3,9$ МН/см², $X_4 = 5,7$ МН/см², $X_5 = 435$ МН/рад и $X_6 = 1200$ МН/см.

Задача оптимизации свойств материала композиционной шпалы формулировалась следующим образом: определить значения коэффициента изгиба X_1 и массы шпалы X_2 , при которых достигается компромиссное, напряженно-деформированное состояние системы ЗБШРП, или в математической постановке: найти X_1 и X_2 , при которых достигается минимум целевой функции (1)

$$\sum \alpha_i | (Y_i - Y^{\min}_i) / Y^{\min}_i | + \alpha_3 | (Y_3 - Y^{\max}_3) / Y^{\max}_3 | \rightarrow \min \quad (2)$$

и выполняются ограничения на функции отклика Y :

а) из условий обеспечения прочности пути (по напряжениям):

$$\text{– в подошве рельса} \quad Y_1 \leq [Y_1]; \quad (3)$$

$$\text{– в балласте, МПа} \quad Y_5 \leq [Y_5]; \quad (4)$$

$$\text{– в земляном полотне, МПа} \quad Y_6 \leq [Y_6]; \quad (5)$$

$$\text{– во внутренней выкружке головки рельса, МПа} \quad Y_{10} \leq [Y_{10}]; \quad (6)$$

$$\text{б) устойчивости пути, кН} \quad P_y \leq [P_y], \quad (7)$$

где: $[Y]$ – допустимые значения функций отклика, равные $[Y_1] = 190$ МПа, $[Y_5] = 0,4$ МПа, $[Y_6] = 0,1$ МПа и $[Y_{10}] = 201$ МПа приняты по [5]; $[P_k] = 1,75$ МН – усилие в рельсах, вызывающее потерю устойчивости пути [6].

В результате решения задачи (2...7) методом многокритериальной оптимизации определены оптимальные значения коэффициента изгиба и массы шпалы, соответственно в кодированном $x_1^{opt} = + (0,93-1,00)$ и $x_2^{opt} = - (0,15-0,23)$ и натуральном $X_1^{opt} = 0,84-0,85$, отн. ед., и $X_2^{opt} = 146-153$, кг, масштабах. Полученное значение коэффициента изгиба X_2^{opt} используется для определения модуля упругости композиционной шпалы в продольном направлении $E_{ш}$ по следующей схеме.

1. Задаваясь коэффициентом постели подшпального основания c , модулем упругости $E_{ш}$ и высотой $h_{ш}$ шпалы, определяется коэффициент жесткости подшпального основания

$$k = [3c/(E_{ш}h_{ш}^3)]^{0,25}. \quad (8)$$

2. Устанавливаются коэффициенты эпюры прогибов шпалы

$$\eta_1 = e^{-kx_1}(\text{Cos}kx_1 + \text{Sin}kx_1); \quad \eta_2 = e^{-kx_2}(\text{Cos}kx_2 + \text{Sin}kx_2), \quad (9)$$

где: x_1 и x_2 – координаты точки шпалы относительно соответственно вертикальных нагрузок P_1 и P_2 , действующих на шпалу в подрельсовых сечениях, м.

3. Вычисляются прогибы в i -ом сечении шпалы

$$y_i = [k(P_1\eta_1 + P_2\eta_2)]/(2b_{ш}c). \quad (10)$$

4. По средней величине прогиба шпалы $y_{cp} = \sum y_i/n$ и его максимальному значению y_{max} определяется значение коэффициента изгиба X_2

$$X_2^{opt} = y_{cp}/y_{max}. \quad (11)$$

Для определения величины $E_{ш}$, варьируя значениями коэффициента постели c , высотой шпалы h и ее модулем упругости $E_{ш}$ при постоянной величине нагрузки на шпалу (при прохождении локомотива ВЛ-80 со скоростью 80 км/ч в прямой $P_{1,2} = 54$ кН), расчетом по вышеприведенной методике устанавливается значение модуля упругости шпалы $E_{ш}$, при котором обеспечивается коэффициент изгиба X_2^{opt} . Процедуру поиска модуля упругости шпалы поясняет рис. 2, из которого находим область значений $E_{ш} = 6200...7600$ МПа.

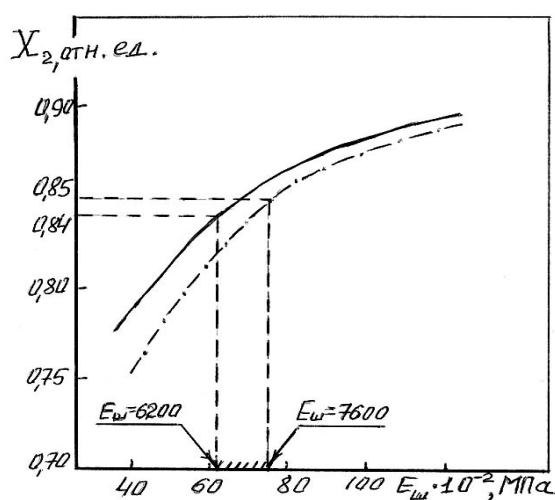


Рис. 2. Зависимость коэффициента изгиба шпалы X_2 от модуля упругости $E_{ш}$ и коэффициента постели шпалы c
 — при $c = 6 \cdot 10^7$ Н/м³. - - - - - при $c = 8 \cdot 10^7$ Н/м³
 (высота сечения шпалы $h_{ш} = 0,18$ м, заштрихована область оптимальных значений $E_{ш}$)

Модуль упругости композиционной шпалы в вертикальном направлении $E_{ш}^B$, с учетом сделанных выше относительно X_4 замечаний, целесообразно принимать не ниже, чем у древесины твердых пород при сжатии поперек волокон, т. е. $E_{ш}^B \geq 1000$ МПа [7]. Тем самым материал композиционной шпалы будет являться ортотропным с соотношением модулей упругости в продольном и поперечном к оси шпалы направлениях как $E_{ш}/E_{ш}^B \geq 6,2$.

Таким образом, оптимальное значение массы композиционной шпалы, установленное из условия ее работы в железнодорожном пути, составляет 146...153 кг, а значение модуля упругости в продольном направлении – 6200...7600 МПа, в поперечном – не менее 1000 МПа.

Положительная роль экологических и социальных аспектов налаживания производства изделий из древесного КМ заключается в том, что его использование в широких масштабах позволит найти применение огромным количествам отходов сельского хозяйства, лесного комплекса и лесоперерабатывающей промышленности в виде сырья для производства фурфурола, смолы ФАМ и армирующего заполнителя. Найдут применение и отходы химической промышленности – пириновые огарки, которые могут быть переработаны в муку – прекрасный наполнитель, улучшающий прочностные и гидрофобные характеристики полимерных композитов, а также отработанное машинное масло и дивинилстирольный термоэластопласт – побочный продукт производства каучука.

Экологический аспект разработки. Производство железнодорожных шпал из древесного КМ в широких масштабах позволит найти применение огромным количествам отходов сельского хозяйства, лесного комплекса и лесоперерабатывающей промышленности в виде сырья для производства фурфурола, смолы ФАМ и армирующего заполнителя. Найдут применение также отходы химической промышленности – пириновые огарки, которые могут быть переработаны в муку – прекрасный наполнитель, улучшающий прочностные и гидрофобные характеристики полимерных композитов, а также отработанное машинное масло.

Список литературы

1. Железобетонные шпалы для рельсового пути / Под ред. д-ра техн. наук, проф. А.Ф. Золотарского. – М.: Транспорт, 1980. – 270 с.
2. Стородубцева, Т. Н. Композиционный материал на основе древесины для железнодорожных шпал : Трещиностойкость под действием физических факторов: [Монография] / Т. Н. Стородубцева; ВГЛТА . - Воронеж, 2002. - 216 с.
3. Боровиков А.М., Справочник по древесине / А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев / Под ред. Б.Н. Уголева. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 236 с.
4. Коган А.Я. Воздействие экипажа на путь при пространственных колебаниях подвижного состава. Описание программы / А.Я. Коган, М.П. Левинзон, И.О. Войтов и др. // Инф. бюллетень ВНИЦентр ГОСФАП, 1985, № 4/67.
5. Желнин Г.Г. Методика оценки воздействия подвижного состава на путь по условиям обеспечения его надежности. № ЦПТ-52/14 / Г.Г. Желнин, В.Б. Каменский, В.С. Лысюк. – М.: МПС РФ, 2000. – 38 с.
6. Лященко В.Н. Длинные рельсы и бесстыковой путь: Учеб. пособие. / В.Н. Лященко. – Харьков: ХИИТ, 1961. – 110 с.
7. Боровиков А.М. Справочник по древесине [Текст] / А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев / Под ред. Б.Н. Уголева. – М. : Лесн. пром-сть, 1989. – 236 с.

Стородубцева Тамара Никаноровна – д.т.н., профессор кафедры промышленного транспорта, строительства и геодезии Воронежской государственной лесотехнической академии. E-mail: tamara-tns@yandex.ru

Глазков С.С., Кукина О.Б., Будасов С.Б., Черепяхин А.М.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТОГРУНТОВ

Приведен обзор проблемы укрепления грунтов в России. Получены результаты лабораторных испытаний елецкого грунта, грунта с. Ямное (Воронежская область), песка (с. Кирсанов Тамбовской области) и образцов-кубиков цементогрунтов с использованием синтезированного комплексного стабилизатора на основе дисперсии поливинилацетата и жидкого стекла.

Ключевые слова: грунт, цементогрунт, стабилизатор, дисперсия ПВА, физико-механические свойства.

Glazkov S.S., Kukina O.B., Budasov S.B., Cherepakhin A.M.

DEVELOPMENT COMPLEX STABILIZING ADDITIVES FOR CEMENTPRIMER

An overview of the problem of strengthening soil in Russia. The results of laboratory tests Eletsy soil, soil v. Yamnoe (Voronezh region), sand (c. Kirsanov, the Tambov region) and samples-cubes cementprimer using synthesized complex stabilizer based on polyvinyl acetate dispersion and water glass.

Keywords: soil, cementprimer, soil stabilizer, PVA dispersion, physical and mechanical properties.

Введение. Под укреплением грунтов понимают комплекс мероприятий по повышению их механической прочности и водостойчивости. Химическое укрепление грунтов является искусственным преобразованием грунтов путем химической обработки различными реагентами. При этом протекают реакции взаимодействия реагентов между собой и с компонентами грунта, обеспечивающие долговечность приобретенных им строительных свойств (прочности, водостойкости и др.).

Процесс укрепления грунтов включает ряд технологических операций (размельчение, перемешивание, дозирование вяжущих, увлажнение, приготовление растворов, инъектирование, уплотнение), обеспечивающих в результате активного воздействия на грунт связующих и других веществ высокую плотность, прочность и длительную устойчивость укрепленного грунта, как в сухом, так и водонасыщенном состоянии.

При разработке методов укрепления грунтов основной задачей является получение нового строительного материала с заданными структурно-механическими свойствами.

Для повышения несущей способности оснований зданий, сооружений и дорожных покрытий применяют различные способы укрепления грунтов: цементацию, силикатизацию, битумизацию, электрохимическую и термическую обработку [1 - 8].

Наиболее простыми и надежными способами укрепления грунтов являются цементация, силикатизация, битумизация, электрохимическая и термическая обработка.

В Центрально-Черноземном регионе, как и во многих других остро стоит проблема разработки и внедрения новых прогрессивных технологий в строительстве и ремонте дорог и дорожных одежд. Компания ООО "Союзспецстрой" - мощная многопрофильная строительная компания в Центрально-Черноземном регионе, специализирующаяся на строительстве объектов промышленного, сельскохозяйственного и гражданского назначения.

Для осуществления производственной деятельности ООО "Союзспецстрой" имеет производственные мощности, лабораторию качества, а также большой парк современной и уникальной строительной техники.

Интенсивность пассажирских и грузовых перевозок в промышленно развитых странах непрерывно растет. Дороги, зачастую больше не выдерживающие многотонные нагрузки, получают повреждения в нижних слоях дорожной одежды. И здесь проявляет свои преимущества технология холодного ресайклинга, предусматривающая восстановление всей конструкции дорожной одежды и, тем самым, повышение на длительное время ее несущей способности.

Сегодня для ресайклинга используются вяжущие различных типов. Они позволяют устранить известные недостатки природных материалов с точки зрения их применения в дорожном строительстве. Кроме повышения прочностных характеристик материала вяжущие улучшают их стойкость, а также устойчивость к воде и воздействию окружающей среды. К ним относятся химические соединения, например, длинноцепные полимеры, продукты переработки нефти, а также иные имеющиеся на рынке и просто традиционные материалы, например, цемент и битум. Все они имеют одну цель – связать вместе отдельные зерна минеральных материалов, чтобы увеличить их общую прочность и/или сделать материал водостойким. Некоторые из них являются более эффективными по сравнению с другими по своим свойствам, другие имеют очевидные преимущества по стоимости, но все они предлагаются на рынке и лучшие из них применяются для современных машин для ресайклинга. Постоянно появляются новые вяжущие, и для практики важно, чтобы они были испытаны в практических условиях. Новинки всегда должны иметь место, так как нельзя создать одно единственное вяжущее, которое удовлетворяло бы все требования. Разработчики должны непредубежденно подходить к выбору вяжущего, оптимального для данного проекта. На такие решения всегда влияют следующие факторы, перечисленные в порядке их важности:

– **Цена.** Удельная стоимость стабилизации материала (обычно выражаемая в затратах на 1 м² готового слоя) всегда играет самую важную роль;

– **Доступность.** Некоторые вяжущие могут быть не доступны в некоторых частях мира. Например, битумная эмульсия не производится в некоторых странах;

– **Характеристики материала.** Некоторые вяжущие более эффективны, чем другие, для материалов определенного типа. Например, при укреплении высокопластичных грунтов вместо цемента лучше использовать известь;

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

Минеральные и, в меньшей степени, органические вяжущие уже достаточно хорошо исследованы. Они широко используются, для них разработаны стандартные методы испытаний, предназначенных для оптимального подбора состава смеси и проверки их качества. Кроме того, как цемент, так и битум получили очень широкое применение в строительстве и, как правило, доступны во всем мире. Поэтому нет ничего удивительного, что они являются самыми популярными вяжущими. Характеристики неукрепленных (нестабилизированных) материалов в гибких дорожных одеждах зависят от нагрузки. Это означает, что прочностные характеристики этих материалов, при их нахождении в замкнутом слое дорожной одежды, повышаются. При циклическом же нагружении, когда уровень нагрузки превышает предел их прочности, появляются деформации сдвига, которые приводят к образованию колеи. Добавка вяжущего связывает зерна материала, изменяя поведение материала под нагрузкой так, что слой связанного материала ведет себя скорее подобно плите с совершенно иным распределением напряжений. Гидравлические вяжущие обеспечивают твердость, в то время как органические делают материал относительно

гибким. Обработанный цементом материал склонен к усадке, которая в слое ведет к образованию блочных трещин в случае циклических нагрузок. И напротив, укрепленные битумом материалы относительно эластичны и имеют более благоприятные упругие свойства. Они склонны к деформации, когда они работают под нагрузкой. При прогибе дорожной одежды под нагрузкой в нижней части всех слоев, состоящих из связанного материала, развиваются растягивающие напряжения. Циклические, обычно составляющие миллионы циклов нагрузки ведут к усталостному разрушению в виде трещин, распространяющихся снизу вверх. Тип применяемого вяжущего является одним из решающих факторов, которые определяют, насколько велико число циклов нагрузки до образования таких трещин в слое.

Цемент – наиболее широко используемое вяжущее, его применение во всем мире далеко опережает все другие вяжущие вместе взятые. Основной причиной этого является его готовность, так как он производится в большинстве стран и легко доступен во всем мире. Другой причиной является очевидный успех его применения в качестве строительного материала. Имеется множество стандартов, методов проверки и технических условий. И уже в течение нескольких десятилетий он применяется для восстановления ресайклингом тысяч километров дорог, всегда превышая самые смелые ожидания. Стабилизация цементом, однако, требует квалифицированного расчета. Основной целью добавки цемента является повышение прочности, а предел прочности при сжатии сегодня во всем мире рассматривается как важнейший критерий расчета. Но кроме этого предела прочности должны учитываться и другие факторы, например, скорость нарастания прочности, предел прочности при растяжении, склонность к трещинообразованию, а также аспекты стойкости. Недостатком материалов, обработанных цементом, является появление неизбежных усадочных трещин. Однако, степень растрескивания и окончательное качество укрепленного слоя в значительной степени зависят от рассмотренных ниже ключевых факторов:

- подбор состава смеси. Этот этап очень важен и должен выполняться на представительных образцах материала, требующего обработки с цементом.

- качество цемента. Цемент имеет определенный срок годности при хранении и, как правило, должен использоваться в течение трех месяцев после даты изготовления.

- тип цемента. Цемент тонкого помола, который быстро твердеет, применять нельзя.

- равномерность распределения. Существуют четыре способа распределения цемента. Первые три предусматривают распределение сухого цемента по поверхности существующей дороги перед ее ресайклингом. При применении четвертого цементно-водяную суспензию впрыскивают в смесительную камеру фрезерно-смесительного барабана во время ресайклинга.

В 2014 году ООО "Союзспецстрой" определил стратегию совместных исследований по разработке комплексной добавки в вяжущее для технологии ремонта дорожных одежд.

Известно использование в строительстве полимерной добавки, содержащей пластифицированную дисперсию ПВА, кварцевый песок и хлористый кальций. Эта добавка уменьшает водоцементное отношение. В качестве добавок-уплотнителей наиболее популярны в строительной практике такие вещества, как хлорное железо, силикаты калия и натрия, нитрат кальция и другие. В данной работе исследователями кафедры химии была предпринята попытка синтезировать комплексную добавку на основе дисперсии ПВА.

Экспериментальная часть. В качестве объектов для укрепления были выбраны елецкий грунт, грунт с. Ямное (Воронежская область), песок (г. Кирсанов Тамбовской области). Свойства исходных грунтов определялись в лабораториях физико-химических методов исследования кафедры химии Воронежского ГАСУ и представлены в таблицах 1 – 3 [9 - 10].

Таблица 1

Результаты определения рН водных вытяжек и влажности грунтов

Наименование пробы	рН	Влажность, %
Елецкий грунт	7	6,25
Грунт с. Ямное	7	12,70
Песок г. Кирсанов Тамбовской обл.	7	4,50

Таблица 2

Результаты определения гранулометрического состава грунтов

Фракции, мм	Содержание фракций в грунте, %		
	Елецкий грунт	Грунт с. Ямное	Песок г. Кирсанов Тамбовской обл.
> 10	8,3	6,3	0
10-7	6,5	7,7	0
7-5	6,5	10,8	0
5-3	11,2	14,9	0
3-1	24,2	29,3	2,9
<1	43,3	31,0	97,1

Таблица 3

Результаты определения содержания массовых долей карбонатсодержащих и органических примесей

№ пп	Тип грунта	Массовая доля, %	
		Карбонат-ионы	Органические примеси
1	Елецкий грунт	0,77	4,75
2	Грунт с. Ямное	1,74	5,01
3	Песок г. Кирсанов Тамбовской обл.	-	0,07

Основными компонентами стабилизатора выбраны:

1. Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная – ГОСТ 18992-80, марка Д7Д 51/15 в (массовая доля сухого остатка 50-55 %)
2. Жидкое натриевое стекло – ТУ ГОСТ 13078-81 (массовая доля оксида кремния 27 - 30 %).
3. Раствор NaOH.

Методика синтеза полимерного стабилизатора включала следующие операции. Дисперсию ПВА при перемешивании разбавляем водой до концентрации 25-30 % мас. Далее при перемешивании по каплям вводим жидкое стекло, исходя из расчета 10-15 % жидкого стекла на ПВА по сухому веществу. Отмечаем возможные структурообразования выражающиеся изменением вязкости. Оставляем полученный раствор на время для выяснения стабильности к расслаиванию. Если происходило быстрое расслаивание, то, в последующем, дополнительно вводили раствор NaOH в количестве 4-6 % от ПВА по сухому веществу. Впоследствии в раствор добавляли структурирующие агенты, способные к взаимодействию с полимерной и неорганической составляющей и обеспечивающие образование единой матрицы с более высокими физико-химическими показателями.

Свойства стабилизатора представлены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства стабилизатора для елецкого грунта

Наименование показателя	Основные технические параметры
ГОСТ 12801-98. «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний»	
Сухой остаток, %	20,0
Водородный показатель – рН	7,5
Условная вязкость по ВЗ-4, с	25,0
Устойчивость к расслоению, мм/100 мм	6 ÷ 7
Водопоглощение сухой пленки за 24 ч, %	10,0

Обсуждение результатов эксперимента. Рассмотренные компоненты с их характеристиками использовали для получения образцов стабилизированных цементогрунтов. Испытания проводили на универсальной 4-х колонной напольной гидравлической системе INSTRON Satec 1500HDS центра коллективного пользования ЦКП Воронежского ГАСУ. При проведении испытаний материалов и грунтов учитывались действующие нормативные документы [9 - 15].

Физико-механические свойства образцов-кубиков размерами 2×2×2 см стабилизированных не прессованных цементогрунтов представлены в таблицах 5, 6.

Таблица 5

Итоговая таблица усредненных величин по результатам испытаний на 3 сутки

№ п/п	Метка образца	Максимум Нагрузка [kN]	Напряжение при сжатии [MPa]	Энергия [J]	Деформация при сжатии [%]	Модуль (Автоматический) [MPa]	Время [s]
1	Контроль 5 % цемента	0,17	0,43	0,11	5,44	16,53	65,3
2	Контроль 5 % цемента + 0,5 % Nicoflok	0,415	1,04	0,18	4,05	47,535	48,6
3	Опыт 5 % цемента + 0,5 % ПС-2	0,23	0,58	0,10	3,82	28,93	45,9

Таблица 6

Итоговая таблица усредненных величин по испытаниям на 7 сутки

№ п/п	Метка образца	Максимум Нагрузка [kN]	Напряжение при сжатии [MPa]	Энергия [J]	Деформация при сжатии [%]	Модуль (Автоматический) [MPa]	Время [s]
1	Контроль 5 % цемента	0,15	0,41	0,07	3,55	27,42	42,7
2	Контроль 5 % цемента + 0,5 % Nicoflok	0,095	0,31	0,04	3,08	20,79	37,0
3	Опыт 5 % цемента + 0,5 % ПС-2	0,24	0,58	0,08	2,73	40,42	32,8

Как следует из приведенных в таблицах результатов, разработанный стабилизатор ПС-2 обладает положительным эффектом, который приобретает положительную динамику с течением времени. Учитывая рыночные цены на ингредиенты разработанного стабилизатора ПС-2 и возможности заказчика по самостоятельному приготовлению, то себестоимость по сырью составит 25÷45 руб/кг, что определяет технико-экономическое преимущество данного предложения в сравнении с существующими аналогами на российском рынке, нижний уровень для которых составляет 80 руб/кг – «Nicoфлок».

Список литературы

1. Шейна Т. В., Коренькова С. Ф. Производство грунтобетона дорожного и аэродромного назначения // Строительные материалы XXI века. — 2006. — № 2. — С.22-24.
2. Жуков Н. В., Шапошников А. В. Определение нормативных и расчётных сопротивлений цементогрунта // Бетон и железобетон. — 1990. — № 2. — 32 с.
3. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве. — М.: Стройиздат, 1980. — 415 с.
4. Безрук В. М. Укрепление грунтов. — М.: Транспорт, 1965. — 302 с.
5. Безрук В. М. Укрепление грунтов в дорожном и аэродромном строительстве. — М.: Транспорт, 1971. — С.203-209.
6. Безрук В. М. Теоретические основы укрепления грунтов цементами. — М.: Автотрансиздат, 1956. — С.43-45.
7. Воробьев А.А. Цементогрунт – эффективный материал для малоэтажного тростительства/ А.А. Воробьев //Обзорная информация. – М.: ВНИИТПИ. – 1999. С.19-21.
8. Каган А.А. Терминологический словарь-справочник по инженерной геологии / Е.М. Пашков, А.А. Каган, Н.Ф. Кривоногова. – М.: КДУ, 2011. – 952с.
9. ГОСТ 12071-2000 Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов.
10. ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик
11. ГОСТ 30491-97. «Смеси органоминеральные и грунты, укрепленные органическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства. Технические условия»;
12. Технические условия (ТУ 23555-94) «Смеси щебёночно-гравийно-песчаные, обработанные неорганическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства»;
13. ГОСТ 12801-98. «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний».
14. ГОСТ 25100-2011Грунты. Классификация
15. ГОСТ 12248-2010. Грунты. Методы лабораторного определения характеристик прочности и деформируемости.

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

Кукина Ольга Борисовна, к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00136@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 271-76-17.

Будасов Сергей Борисович, к.т.н., директор ООО «Союзспецстрой». E-mail: oooasp@land.ru. Тел.: (473) 220-73-44.

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

УДК 691.542

Е.И. Шмитько, Н.А. Верлина

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТАХ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ БЕТОНОВ С УЧАСТИЕМ ВОДЫ

С позиций основных положений физико-химии дисперсных систем проанализированы процессы раннего структурообразования бетонов и на этой основе получена научно-обоснованная трактовка параметров управления этим технологическим процессом.

Ключевые слова: дисперсная система, пленочные силы, капиллярные силы, поверхностная энергия твердой фазы, баланс внутренних сил, В/Ц-отношение, пресовое давление.

E.I. Shmitko, N.A. Verlina

ABOUT SOME PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF PATTERN FORMATION OF THE CONCRETE WITH THE PARTICIPATION OF WATER

From positions of the main foundations of physical chemistry of dispersed systems analyzed the processes of early structure formation of the concrete and on this basis was received science-based treatment the parameters of the management of this process.

Keywords: disperse system, film forces, capillary forces, the balance of internal forces, the surface energy of the solid phase, the W/C-ratio, the pressing pressure

Бетон по определению – это искусственный камень, полученный в результате отвердевания вязко-пластичной массы, в состав которой входят вяжущие вещества, заполнитель, добавки и вода. Вода при это рассматривается как многофункциональная составляющая бетона: на этапе приготовления бетонной смеси вода обеспечивает заданные реологические характеристики этой смеси, на этапе формования изделий вода определяет исходную, так называемую, раннюю структуру бетона, на последующем этапе твердения – она выступает с одной стороны в качестве среды для протекания диффузионных и химических процессов, с другой – как непосредственный химический реагент; кроме того и на этапе твердения и на этапе последующей службы бетонной конструкции от содержания, форм связи воды зависит напряженное состояние бетона. В связи с этим роль воды следует рассматривать поэтапно, комплексно, с привлечением современных достижений физикохимии и механики дисперсных систем. В данной статье предметом нашего рассмотрения будут процессы раннего структурообразования бетонов.

Процесс приготовления формовочных бетонных смесей рассматривается не как простое смешение исходных материалов, а как процесс, обеспечивающий тот или иной механизм раннего структурообразования бетона.

Правомерность физико-химического подхода при рассмотрении процессов раннего структурообразования бетонов проистекает от того, что бетон в своем составе содержит тонкодисперсную составляющую в виде тонкомолотого вяжущего, тонкомолотых добавок и др., которые обладают относительно высокой поверхностной энергией, что как раз и является причиной особых свойств дисперсных систем. Их изучению посвящены труды многих отечественных и зарубежных ученых, а по предложению академика П.А. Ребиндера сформировалась даже отдельная отрасль науки – «физико-химическая механика дисперсных

систем». В своих исследованиях мы ориентировались на научные выводы и предложения, представленные в трудах П.А. Ребиндера, Ф.Д. Овчаренко, Ю.И. Тарасевича, Л.И. Хейфеца, С.С. Воюцкого, А.В. Чураева, А.В. Лыкова, А.В. Неймарка, В.М. Казанского, А.Адамсона, Г. Дересевича, И.Н. Ахвердова, В.В. Дерягина, А.В. Думанского, А.Д. Зимина, М.И. Дубинина, Н.Б. Урьева, З.М. Зорина, И.Г. Гранковского и др.

В теоретических построениях, касающихся влажностного состояния дисперсно-пористых систем, главное место занимают поверхностные и капиллярные силы, которые обуславливают взаимное расположение фаз в объеме и определяют условие влагопереноса, величины межфазных поверхностей, распределение воды на пленочную и капиллярную.

С поверхностными силами связывают, прежде всего, существование на поверхности твердой фазы так называемой поверхностной или пленочной воды.

Отличительными признаками поверхностной воды в сравнении с объемной является ориентированная в поле поверхностных сил ее структурность и особые свойства, причиной которых является физическое притяжение молекул воды относительно поверхности твердой фазы.

На поверхности и в объеме твердой фазы имеются так называемых активные центры, которые и являются источниками поверхностных сил. Такими центрами могут быть пики и возвышения, ребра и углы кристаллов, границы зерен, вакансии и дислокации кристаллических решеток исходного вяжущего, образовавшихся гидратных фаз, минеральных добавок.

Поверхностные силы имеют несколько составляющих и прежде всего: дисперсионную или молекулярную, электростатическую, структурную [1].

Дисперсионные силы относятся к близкодействующим. Их можно рассматривать как равнодействующую сил межчастичного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса) и борновских сил отталкивания. Из всех поверхностных сил они обеспечивают наиболее прочные связи.

Электростатические силы – дальнедействующие. Они обеспечиваются ионными и дипольными взаимодействиями, водородными связями. Если полярные молекулы адсорбируются на адсорбате, имеющем на поверхности ионы или диполи (вариант, близкий к адсорбции воды на гидратирующемся зерне цемента или на образующейся гидратной фазе), то возникает взаимодействие ионов или диполей адсорбтива с электростатическим полем адсорбента. При этом молекулы адсорбтива ориентируются в электростатическом поле адсорбента, то есть происходит ориентированное кулоновское взаимодействие.

Причиной адсорбции близкой к физической может быть также образование водородной связи. В частности, такая связь возможна при адсорбции на адсорбентах, содержащих на поверхности гидроксильные группы (снова вариант, близкий к ситуации гидратационного твердения цемента). Водородная связь из всех перечисленных электростатических видов связи является наиболее сильной.

Структурную составляющую поверхностных сил можно считать вторичной по отношению к первичным электростатическим силам, являющихся причиной жесткого структурирования приповерхностного слоя жидкости. Структурная упорядоченность жидкости убывает по мере отдаления от поверхности твердой фазы; соответственно убывает значение структурной составляющей поверхностных сил, появляется «размытость» слоя, вероятность появления объемно-капиллярной воды.

В количественных оценках капиллярной и поверхностной связи воды определяющим стал энергетический подход.

Так, А.В. Думанский показал [2], что количество прочно связанной воды или толщину адсорбционного слоя можно определить по той предельной величине адсорбции, при которой теплота смачивания становится равной нулю. В.М. Казанский, проведя достаточно точные измерения [3], пришел к выводу, что энергия связи капиллярной воды может изменяться в пределах от 0 до 200 Дж/г, а поверхностной – от 100 до 800 Дж/г.

Другим весьма характерным показателем силы связи воды в дисперсно-пористых системах является гидростатическое давление в пленках и капиллярах.

В пленках оно имеет знак «плюс» и его называют расклинивающим, в капиллярах – знак «минус» и его называют стягивающим. Если в капиллярах существует объемная воды и пленочная жидкость, то расклинивающее давление в пленке может быть определено через капиллярное давление, взятое с противоположным знаком.

Прямые измерения расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца показали [4], что при нормальных температурных условиях оно может достигать 200 Па.

Для определения величины капиллярного стягивающего давления используется зависимость [4]:

$$P_k = -\frac{2\sigma_{ж-г} \cos \Theta}{r_k}$$

где $\sigma_{ж-г}$ - поверхностное натяжение на границе «жидкость-газ»;

Θ – угол смачивания твердой фазы жидкостью

r_k – эквивалентный радиус капилляра.

Из приведенной формулы следует, что дисперсность системы является главным актором, определяющим величину давления.

На соотношение между величинами пленочного и капиллярного давления влияние оказывают также температура, рН жидкой среды, наличие в ней ПАВ, электролитов и другие факторы.

Свойства воды в поверхностных пленках существенно меняются. В частности, ее плотность выше, чем объемной воды, зависит от температуры, структурных характеристик твердой фазы и др. Например, в разных источниках приводятся результаты измерений от 1,01 до 1,20 г/см³. Но самым главным является то, что с повышением структурности воды повышается ее упругость и она способна «раздвигать» контактировавшие между собой до появления пленки воды зерна твердой фазы.

Таким образом, стягивающее капиллярное давление способно дополнительно к другим факторам уплотнять дисперсную систему, а пленочное расклинивающее давление – разуплотнять ее. Все это в комплексе называется самоорганизацией структуры дисперсно-зернистой системы.

Рассмотрим с учетом изложенных теоретических представлений часть результатов наших экспериментальных исследований [7-10], посвященных процессам раннего структурообразования наиболее характерных строительных композитов.

На рис. 1 представлена зависимость плотности цементно-водной композиции от содержания воды в ней, которая достаточно наглядно отражает влияние внутренних сил на процессы самоорганизации ранней структуры этой дисперсной системы.

Влажность дисперсии на координатном поле представлена в двух вариантах: в виде В/Ц-отношения (нижняя ось влажности) и в относительных показателях, для которых единица соответствует содержанию влаги в цементном тесте нормальной густоты (В/Ц = 0,26). То есть можно принять, что это такое влажностное состояние, при котором система переходит из трехфазной (твердое-жидкость-газ) в двухфазную (твердое- жидкость) и соответственно из баланса внутренних сил выключаются капиллярные силы, величина которых определяется величиной поверхностного натяжения на границе «жидкость-газ» и кривизной мениска на этой же границе. Является очевидным, что в двухфазной системе такая граница отсутствует. Но вместе с капиллярными силами в отсутствие межфазной границы деградируют и поверхностные расклинивающие силы и в целом система переходит в принципиально новое состояние. Вначале проанализируют зависимость плотности цементно-водной дисперсии от содержания в ней воды.

Зависимость плотности цементно-водной дисперсии можно разбить на три характерных участка. На участках АВ и ДG добавление в систему новых порций воды ведет к снижению плотности упаковки частиц цемента, а на участке ВД, наоборот, добавление воды ведет к самоуплотнению системы.

Основываясь на теоретических построениях, приведенных выше, можно считать, что

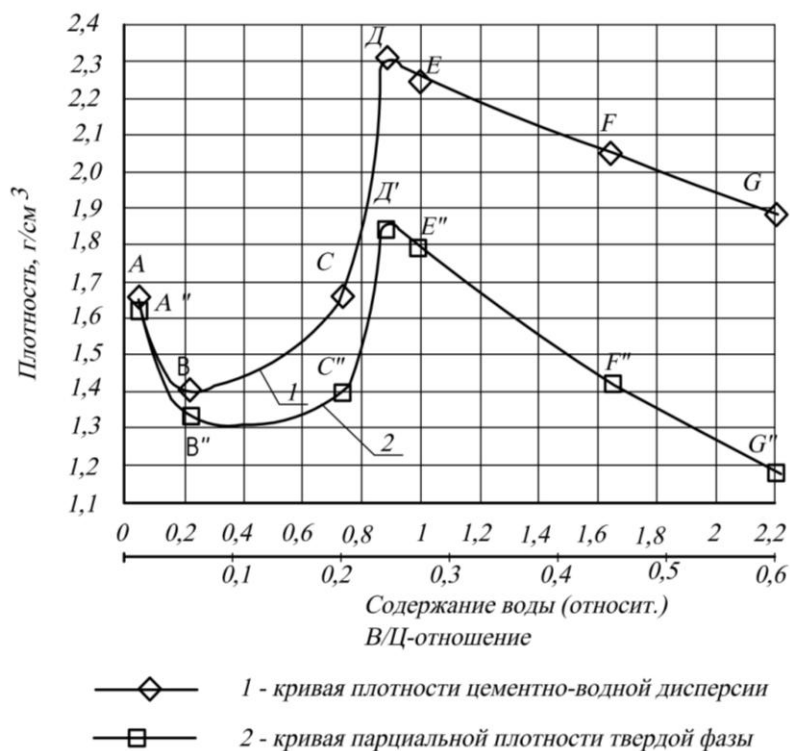


Рис. 1. Зависимость плотности цементно-водной композиции от содержания воды

падение плотности на участке кривой АВ обусловлено тем, что вся вода начальных малых доз вплоть до В/Ц $\approx (0,06 \div 0,08)$ размещается на зернах цемента пленочно и из-за повышенной упругости пленок исключается возможность непосредственных контактов зерен между собой, создается тот самый, о котором мы говорили выше, расклинивающий эффект. С увеличением содержания воды поверхностные пленки утолщаются (по нашим расчетам их толщина при влажности, соответствующей точке В, составляет более 200 нм) и эффект разуплотнения усиливается. Однако с какого-то уровня влажности (по Ахвердову [5] – с 24 % объема пор) начинает появляться объемная капиллярная вода, сначала в виде отдельных, заполненных водой, стыков, которые по мере добавления воды соединяются в единую капиллярную систему. Соответственно в конкурирующем взаимодействии пленочных и капиллярных сил преимущество переходит к последним, чему и соответствует участок кривой плотности ВG. На этом участке постепенно возрастающие капиллярные силы стимулируют переток воды из пленок в капилляры, толщина которых уменьшается и в конце концов они становятся неустойчивыми и постепенно ассимилируются. Благодаря этому явлению с некоторого уровня влажности в работу внутренних сил включается еще одна составляющая – дисперсионная близкодействующая, которая согласно теории Лифшица [6] начинает проявлять себя при сближении дисперсных частиц более чем на 100 нм. Только этим можно объяснить спонтанное повышение плотности дисперсной системы в пределах кривой между точками С и Д. Наши расчеты показали, что именно при влажности, соответствующей точке С, толщина поверхностных пленок стала менее 50 нм, то есть частицы цемента сблизилась до расстояний менее 100 нм.

При влажности, соответствующей точке Д на кривой плотности, цементно-водная композиция достигла наибольшей плотности, степень заполнения межзерновых пор достигла предельной величины – 0,875 (здесь наш показатель в точности согласуется с показателем, фигурирующим в трудах Ахвердова [5]), при которой капиллярный стягивающий эффект достиг максимума, а поверхностные пленки достигли критической толщины (по нашим расчетам – 35...40 нм), при этом давление в пленках может поменять знак «плюс» на знак «минус» [4].

Таким образом, все составляющие внутренних сил при влажности, соответствующей точке Д, направлены на самоуплотнение системы. Косвенно это подтверждаются экстремальными показателями таких свойств, как коэффициент внутреннего трения, модуль контактной упругости, величины межчастичного последействия, электропроводности.

Однако, при добавлении воды в пределах точек Д – Е капиллярный потенциал полностью исчерпывается и дальнейшее добавление воды вплоть до точки G и далее способствует разуплотнению системы. Именно на этом участке влажности действует закон водо-цементного отношения, согласно которому прочность получаемого цементного камня обратно пропорциональна значению В/Ц. Но и на этом участке влажностного состояния цементной системы имеется характерная точка – это точка F. Вплоть до этой точки взаимную координацию частиц цемента определяют дисперсионные силы взаимного притяжения частиц и электростатические силы дальнего действия. Благодаря этому большая часть воды в системе оказывается связанной в виде сольватных оболочек мицеллообразного вида. Благодаря этому система обладает кинетической устойчивостью, нерасслаиваемостью. При дальнейшем же добавлении воды (участок FG) среднее межчастичное расстояние превышает 100 нм, из баланса внутренних сил выключаются дисперсионные силы, система теряет устойчивость, появляются и постепенно усиливаются признаки расслоения системы «цемент-вода», водоотделения, что весьма отрицательно отражается на свойствах бетона.

Таким образом, выявленные механизмы раннего структурообразования, получившие наглядное отражение в виде кривой плотности, служат надежной доказательной базой для решения практических задач. В частности, является очевидным, что получить прессованные изделия с высокими свойствами возможно лишь при самых низких влажностях формовочной массы, находящихся в пределах 1 – 1,5 % от массы твердой фазы, или при значениях влажности, находящихся справа от точки минимума на кривой плотности для заданного состава композита. Для цементных бетонов наилучшие показатели свойств возможно получить при водоцементных отношениях, близких к тому, какой обозначена на кривой плотности точкой E, то есть находящихся в диапазоне 0,3...0,35. И совершенно недопустимо применять бетоны с В/Ц>0,45 (справа от точки F на кривой плотности).

Экспериментальные данные, полученными на прессованных материалах, доказывают наши теоретические выводы. Исследования на прессованных материалах выигрывают в том плане, что позволяют варьировать ограниченным числом переменных при строго фиксированных остальных характеристиках. В наших опытах строго постоянными во всех опытах были плотность и пористость, переменной величиной в каждом опыте выступала только влажность в виде степени заполнения пор твердой фазы водой (относительная влажность пор). Измеряемыми выходными характеристиками были величина прессового давления, необходимая для заданной степени спрессованности материала, и высота прессуемых при заданном прессовом давлении образцов.

На рис. 2 представлена зависимость величины прессового давления от количества воды в системе «цемент-вода» при трех степенях спрессованности экспериментальных образцов (межзерновая пористость 44, 38 и 33 %), а в приведенной ниже таблице представлены расчетные показатели толщин пленок воды в спрессованных образцах.

Плотность упаковки зерен цемента в спрессованных образцах

Межзерновая пористость, %	Объемная плотность, создаваемая зернами цемента, г/см ³	Расчетная толщина пленок воды в межзерновых контактах, нм
44	1,72	40
38	1,91	32
33	2,06	<5

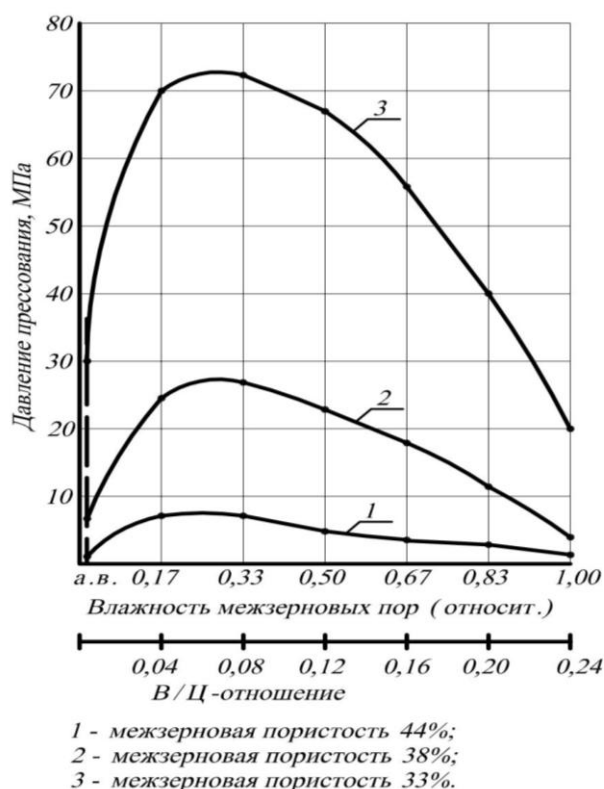


Рис. 2. Изменение прессового давления в зависимости от влажности цементных образцов и величины межзерновой пористости

Из представленных результатов следует, что чем до большей степени приходится подавлять поверхностные пленки воды, тем более высокое прессовое давление приходится прикладывать. Это убедительно подтверждает исходную теоретическую концепцию о структурности воды в поверхностных пленках, о повышении степени структурности по мере приближения к поверхности твердой фазы.

Представленные на рис. 2 результаты полностью коррелируют с кривой плотности на рис. 1, а именно: с увеличением содержания воды вплоть до относительной степени заполнения пор в 24 % (порог существования разобщенных менисков воды) прессовое давление возрастает, так как приходится подавлять все более толстые пленки; при дальнейшем добавлении воды требуемое для заданной степени спрессованности давление снижается, что обусловлено включением в работу уплотнения исследуемой системы капиллярных сил. Судя по достигнутому эффекту доля их достаточно велика (здесь нельзя сбрасывать со счетов и увеличение подвижности смеси).

Отмеченный в теоретических предпосылках баланс пленочных и капиллярных сил в совокупности со степенью структурности последних достаточно наглядно подтверждается экспериментальными результатами, представленными на рис. 3.

Эти результаты учитывают тот факт, что после снятия прессовой нагрузки поверхностные пленки воды стремятся хотя бы частично восстановить свою изначальную (до прессования) толщину. При малых и больших содержаниях воды, например соответствующих графическим зависимостям 1 и 9, когда изначальная толщина поверхностных пленок невелика, обратные деформации также невелики и затухают быстро после снятия прессовой нагрузки. И, наоборот, при влажностях, обеспечивающих наиболее толстые поверхностные пленки, мы имеем наибольшие обратные деформации, а протекают они не мгновенно упруго, а в растянутые до 5 минут сроки, что объясняется перетоком воды

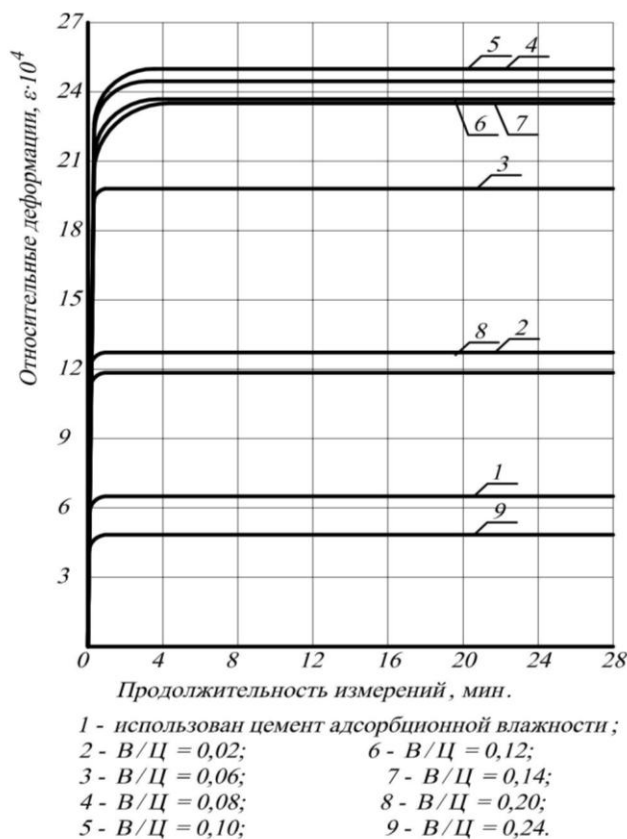


Рис. 3. Кинетика обратных деформаций цементных образцов, спрессованных до межзерновой пористости 44 %

из капилляров в пленки до нового равновесия.

Таким образом, представленные результаты наглядно демонстрируют большие возможности управления процессами структурообразования строительных композитов при условии научнообоснованного использования основополагающих положений физической химии дисперсных систем.

Список литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Думанский А.В. Лиофильность дисперсионных систем. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – с. 251-269
3. Казанский М.Ф. Анализ форм связи и состояния влаги, поглощенной дисперсным телом с помощью кинетических кривых сушки // ДАН СССР. – 1966. – Т. 130, №5. – с. 1056-1060
4. Дерягин В.В., Чураев А.В., Овчаренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. – М.: Химия. –

1989. – 288 с.

5. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат. – 1981. – 464 с.

6. Шмитько Е.И. Управление процессами твердения и структурообразования бетонов. // дис. ... докт. техн. наук по спец. 05.23.05 – Воронеж. – 1994. – 405с.

7. Е.И. Шмитько, Н.А. Верлина, В.И. Смотров Управление структурой бетона через влажностный фактор// Строительные материалы Оборудование технологии XXI. – 2005. - №11. – с. 10-12.

8. Шмитько Е.И., Титова М.В. Управление структурой дисперсно-зернистых материалов с учетом дисперсности и внутренних сил //Строительные материалы. – 2007. – №8 – с. 14-16.

9. Шмитько, Е.И., Н.А. Верлина, М.Х. Таман Особенности процессов структурообразования цементосодержащих систем в условиях пониженной влажности // Журнал Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – М. – 2010. - № 11. – С. 24 – 26.

Шмитько Евгений Иванович, д.т.н., профессор кафедры технологии строительный материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. E-mail: verlnata@mail.ru. Тел.: (473) 2-52-34-25

Верлина Наталья Анатольевна, к.т.н., доцент кафедры технологии строительный материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. E-mail: verlnata@mail.ru. Тел.: (473) 2-52-34-25

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПО РАСЧЕТУ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ОКОННЫХ ОТКОСОВ ЗДАНИЙ

В работе изложены результаты аналитического решения двумерной задачи стационарного распределения температуры в области ограждения, включающей часть стены вблизи оконного проема, и расчеты теплопотерь через эту область. Приведены сравнения, полученные расчетным путем и экспериментальными методами.

Ключевые слова: теплопотери, температурное поле, оконные проемы

A.G. Kochey, A.S. Sergienko

SOLUTION OF PROBLEMS IN CALCULATION OF TEMPERATURE FIELDS OF WINDOW JAMB BUILDINGS

The paper presents the results of the analytical solution of the problem of two-dimensional stationary temperature distribution in the enclosure, consisting of part of the wall near the window opening, and calculations of heat loss through this area. Comparisons obtained by calculation and experimental methods.

Keywords: heat loss, the temperature field, the window openings

Введение. В современных зданиях площадь оконных проемов занимает значительную часть площади наружных стен, достигая в некоторых случаях 30÷40 %, в результате чего теплопотери через оконные проемы могут составлять 50÷80 % от общих теплопотерь зданием.

Для определения температурного режима и тепловых потерь через зону оконного откоса отечественными учеными было уже предложено ряд методик [1-6], имеющих ограниченное применение.

Теплотехническое совершенствование блоков остекления оконных проемов позволило уменьшить их толщину в 2÷10 раз по сравнению с ранее применявшимися конструкциями оконных заполнений. Повышение же требований к теплозащите зданий часто способствует увеличению толщины наружных стен. Все это приводит к превышению толщины стены над толщиной оконного переплета в 5÷15 раз, что не позволяет рассчитывать температурные поля и тепловые потоки наружных стен вблизи оконных проемов без учета положения оконного переплета и смещения изотермы с температурой, равной 0 °С, по отношению к продольной оси стены [1].

В связи с изложенным возникает задача определения оптимального положения оконного переплета с целью получения минимальных теплопотерь через зону оконного откоса, так как «снижение приведенного сопротивления теплопередаче вследствие повышенных теплопотерь через оконные откосы может составлять до 30-40 %» [4].

Аналогичные вопросы особенно актуальны в православных культовых сооружениях (церкви, монастыри), что вызывается низкой температурой внутреннего воздуха, часто составляющей в холодный период года 8÷14 °С, а также большой толщиной стен (до 1,5 м) и малым сопротивлением теплопередаче оконных заполнений (одинарное или двойное остекление).

В современных зданиях с толщиной стены от 0,5 м и выше, как показали результаты исследований, при оптимальном расположении оконного переплета теплотери могут быть также снижены.

В области примыкания стен к окнам температурные поля не одномерны, и теплотери не могут быть рассчитаны по зависимостям одномерных температурных полей. Любой инженерный метод определения средней приведенной величины сопротивления теплопередачи в этой области и необходимых теплозащитных свойств для исключения образования конденсата на внутренних поверхностях откоса и стены может базироваться на точном решении задачи.

Теоретическая часть. Для аналитического решения задачи о температурном поле стены с постоянными физическими свойствами, примыкающей к оконному проему, была выбрана следующая физико-математическая модель (рис. 1).

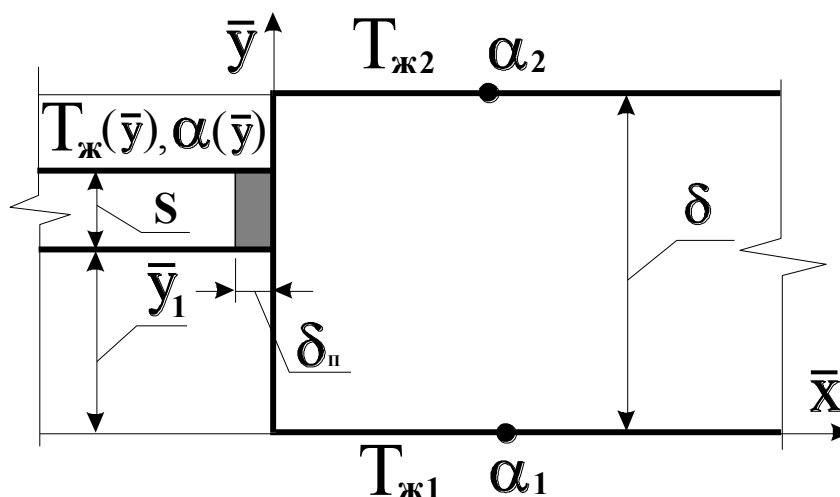


Рис. 1. Схема расчетной области исследований

Требуется решить дифференциальное уравнение Лапласа, представленное в безразмерном виде

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0, \quad (1)$$

$$x > 0, 0 < y < 1,$$

при граничных условиях

$$-\frac{\partial \theta(x, 0)}{\partial y} = Bi_1 \cdot [1 - \theta(x, 0)]; \quad (2)$$

$$-\frac{\partial \theta(x, 1)}{\partial y} = Bi_2 \cdot \theta(x, 1); \quad (3)$$

$$\frac{\partial \theta(0, y)}{\partial x} = Bi(y) \cdot [\theta(0, y) - \theta_{ж}(y)]; \quad (4)$$

$$\theta(\infty, y) = \frac{Bi_1 \cdot (1 - y) + \frac{Bi_1}{Bi_2}}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}} = F(y), \quad (5)$$

$$\text{где } \theta(x, y) = \frac{T(x, y) - T_{ж2}}{T_{ж1} - T_{ж2}}; \quad x = \frac{\bar{x}}{\delta}; \quad y = \frac{\bar{y}}{\delta}; \quad Bi_1 = \frac{\alpha_1 \cdot \delta}{\lambda}; \quad Bi_2 = \frac{\alpha_2 \cdot \delta}{\lambda};$$

$$Bi(y) = \frac{\alpha(y) \cdot \delta}{\lambda}; \quad \theta_{ж}(y) = \frac{T_{ж}(y) - T_{ж2}}{T_{ж1} - T_{ж2}}.$$

Здесь T, \bar{x}, \bar{y} - температура и координаты точек стены; λ - коэффициент теплопроводности материала стены; $T_{ж1}, T_{ж2}$ - температуры воздуха внутри помещения и снаружи; α_1, α_2 - коэффициенты теплоотдачи на внутренней и наружной поверхностях стены; δ - толщина стены; y_1 - расстояние от внутренней поверхности стены до внутренней поверхности блока остекления; s - толщина блока остекления; $T_{ж}(y)$ - известная функция изменения температуры окружающего воздуха вдали от поверхности, обращенной к проему, в частном случае кусочно-постоянная: $T_{ж}(y) = T_{ж1}$ при $0 \leq y < y_1$, $T_{ж}(y) = (T_{ж1} + T_{ж2})/2$ при $y_1 < y < y_1 + s$, $T_{ж}(y) = T_{ж2}$ при $y_1 + s < y \leq \delta$; $\alpha(y)$ - известная функция изменения коэффициента теплоотдачи на поверхности стены, в частном случае кусочно-постоянная: $\alpha(y) = \alpha_1$ при $0 \leq y < y_1$, $\alpha(y) = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ при $y_1 < y < y_1 + s$ или с учетом термического сопротивления теплопроводности оконного переплета $\alpha(y) = \alpha_{эфф} = 1 / (2 / (\alpha_1 + \alpha_2) + \delta_{п} / \lambda_{п})$, где $\delta_{п}, \lambda_{п}$ - толщина переплета и коэффициент теплопроводности материала переплета, $\alpha(y) = \alpha_2$ при $y_1 + s < y \leq \delta$. Граничное условие (5) отвечает стационарному одномерному полю температуры стены вдали от оконного проема.

Таким образом, безразмерное температурное поле зависит от следующих величин

$$\theta = \theta(x, y, Bi_1, Bi_2, Bi(y), \theta_{ж}(y)). \quad (6)$$

Будем искать решение (6) уравнения (1) в виде суммы двух функций

$$\theta(x, y) = F(y) + v(x, y). \quad (7)$$

Можно убедиться, что $F(y)$ из (5) удовлетворяет уравнению Лапласа (1) и доставляет функции $v(x, y)$ на всех границах, кроме границы $x=0$ однородные граничные условия. Таким образом, неизвестная функция $v(x, y)$ представляет собой отклонение от известного стационарного поля температуры вдали от оконного проема. Подставив (7) в (1)-(5), получим

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0; \quad (8)$$

$$\frac{\partial v(x, 0)}{\partial y} = Bi_1 \cdot v(x, 0); \quad (9)$$

$$\frac{\partial v(x, 1)}{\partial y} = -Bi_2 \cdot v(x, 1); \quad (10)$$

$$\frac{\partial v(0, y)}{\partial x} = Bi(y) \cdot [v(0, y) + F(y) - \theta_{ж}(y)]; \quad (11)$$

$$v(\infty, y) = 0. \quad (12)$$

Исходя из условия ограниченности (12), частное решение (8) будем искать в виде

$$v(x, y) = (A \cdot \sin(\varepsilon \cdot y) + B \cdot \cos(\varepsilon \cdot y)) \cdot e^{-\varepsilon \cdot x}. \quad (13)$$

Подчинив (13) и ее производную по y граничным условиям (9) и (10), получим трансцендентное уравнение для нахождения спектра собственных чисел

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{(Bi_1 + Bi_2) \cdot \varepsilon}{\varepsilon^2 - Bi_1 \cdot Bi_2}. \quad (14)$$

При этом $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_n < \dots, n=1, 2, 3, \dots$

Каждому собственному числу ε_n соответствует частное решение

$$\begin{aligned} v_n(x, y) &= \frac{A_n}{Bi_1} \cdot (Bi_1 \cdot \sin(\varepsilon_n \cdot y) + \varepsilon_n \cdot \cos(\varepsilon_n \cdot y)) \cdot \exp(-\varepsilon_n \cdot x) = \\ &= \frac{A_n}{Bi_1} \cdot \varphi_n(y) \cdot \exp(-\varepsilon_n \cdot x). \end{aligned} \quad (15)$$

Решение (15) удовлетворяет уравнению Лапласа (8), граничным условиям (9), (10) и (12), но не удовлетворяет граничному условию (11). Поэтому решение будем искать в виде суммы частных решений (15), а коэффициенты A_n (где $n=1, 2, 3, \dots$) подберем так, чтобы удовлетворить граничному условию (11)

$$\begin{aligned} v(x, y) &= \frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot (Bi_1 \cdot \sin(\varepsilon_n \cdot y) + \varepsilon_n \cdot \cos(\varepsilon_n \cdot y)) \cdot \exp(-\varepsilon_n \cdot x) = \\ &= \frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \varphi_n(y) \cdot \exp(-\varepsilon_n \cdot x). \end{aligned} \quad (16)$$

Продифференцируем (16) по x , получим

$$\frac{\partial v(x, y)}{\partial x} = -\frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \cdot A_n \cdot \varphi_n(y) \cdot e^{-\varepsilon_n \cdot x}. \quad (17)$$

Подчинив (16) и (17) граничному условию (11), имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \varphi_n(y) \cdot [\varepsilon_n + Bi(y)] &= \\ = Bi(y) \cdot [\theta_{ж}(y) - F(y)] &= Bi(y) \cdot W(y). \end{aligned} \quad (18)$$

Можно проверить, что система функций $\varphi_n(y) = Bi_1 \cdot \sin(\varepsilon_n \cdot y) + \varepsilon_n \cdot \cos(\varepsilon_n \cdot y)$, $n = 1, 2, 3, \dots$ (мы отбросили тривиальное решение $\varphi_0(y) \equiv 0$ при $n=0$, $\varepsilon_0=0$) ортогональна на интервале $(0,1)$, т. е.

$$\int_0^1 \varphi_m(y) \cdot \varphi_n(y) \cdot dy \begin{cases} = 0, & \text{при } n \neq m \\ \neq 0, & \text{при } n = m \end{cases}.$$

Однако из-за того, что в левой части (18) $Bi(y) \neq \text{const}$ {одной и той же на всем интервале $(0, 1)$ } определить коэффициенты разложения A_n обычным способом [7] не удастся, так как собственные функции $\varphi_n(y)$ с весом $Bi(y)$ уже не ортогональны на интервале $(0, 1)$. Поэтому разложим известную функцию $Bi(y)$ в правой части (18) в обобщенный ряд Фурье по той же ортогональной системе функций $\{\varphi_n(y)\}$

$$Bi(y) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \varphi_n(y). \quad (19)$$

Коэффициенты разложения равны

$$B_n = \frac{1}{I_n} \cdot \int_0^1 Bi(y) \cdot \varphi_n(y) \cdot dy, \quad (20)$$

$$\text{где } I_n = \int_0^1 \varphi_n^2(y) \cdot dy.$$

Соответственно для разложения известной функции $W(y)$ из (18) в обобщенный ряд Фурье имеем $W(y) = \sum_{n=1}^{\infty} W_n \cdot \varphi_n(y)$.

Коэффициенты разложения соответственно равны

$$W_n = \frac{1}{I_n} \cdot \int_0^1 W(y) \cdot \varphi_n(y) \cdot dy. \quad (21)$$

Используя обобщенное уравнение замкнутости [7] для ортогональной в промежутке $[0, 1]$ системы функций $\{\varphi_n(y)\}$, имеем

$$\int_0^1 Bi(y) \cdot W(y) \cdot dy = \sum_{n=1}^{\infty} I_n \cdot B_n \cdot W_n. \quad (22)$$

Умножая (18) на dy и интегрируя в пределах от 0 до 1, получим

$$\begin{aligned} \int_0^1 Bi(y) \cdot W(y) \cdot dy &= \frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot [\varepsilon_n \cdot \int_0^1 \varphi_n(y) \cdot dy + \\ &+ \int_0^1 Bi(y) \cdot \varphi_n(y) \cdot dy]. \end{aligned} \quad (23)$$

Перепишем (23) с учетом (20)

$$\begin{aligned} \int_0^1 Bi(y) \cdot W(y) \cdot dy &= \frac{1}{Bi_1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot [Bi_1 \cdot (1 - \cos \varepsilon_n) + \\ &+ \varepsilon_n \cdot \sin \varepsilon_n + B_n \cdot I_n]. \end{aligned} \quad (24)$$

Так как левые части (22) и (24) равны, то равны и правые части. Тогда для коэффициентов разложения имеем

$$A_n = \frac{Bi_1 \cdot I_n \cdot B_n \cdot W_n}{Bi_1 \cdot (1 - \cos \varepsilon_n) + \varepsilon_n \cdot \sin \varepsilon_n + B_n \cdot I_n}. \quad (25)$$

Тем самым задача полностью решена, и безразмерное температурное поле (6) имеет вид

$$\theta(x, y) = \frac{Bi_1 \cdot (1 - y) + \frac{Bi_1}{Bi_2}}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{Bi_1} \cdot \varphi_n(y) \cdot e^{-\varepsilon_n \cdot x}. \quad (26)$$

Ряд (26) быстро сходится при больших значениях x . При $x > 0,3$ с достаточной точностью можно ограничиться первым членом ряда

$$\theta(x, y) = \frac{Bi_1 \cdot (1 - y) + \frac{Bi_1}{Bi_2}}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}} + \frac{A_1}{Bi_1} \cdot \varphi_1(y) \cdot e^{-\varepsilon_1 \cdot x}. \quad (27)$$

Координату x^* , начиная с которой можно пренебречь двумерностью температурного поля, можно оценить следующим образом. Разделим соотношение (27) на выражение для одномерного температурного поля (5), получим

$$\frac{\theta(x, y)}{F(y)} = 1 + \frac{A_1 \cdot \varphi_1(y)}{Bi_1 \cdot F(y)} \cdot e^{-\varepsilon_1 \cdot x}. \quad (28)$$

Координату x^* , которая является границей одномерного и двумерного температурных полей, определяем исходя из отклонения температуры в этой точке от одномерного температурного поля в 1 %. Тогда второе слагаемое в правой части (28) равно 0,01. С учетом этого координата x^* определяется соотношением

$$x^* = \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot \ln \frac{100 \cdot A_1 \cdot \varphi_1(y)}{Bi_1 \cdot F(y)}. \quad (29)$$

Продифференцируем соотношение (26) по x , получим проекцию безразмерной плотности теплового потока на ось x с обратным знаком

$$\frac{\partial \theta(x, y)}{\partial x} = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n \cdot \varepsilon_n}{Bi_1} \cdot \varphi_n(y) \cdot e^{-\varepsilon_n \cdot x}. \quad (30)$$

На поверхности стены, примыкающей к оконному проему, при $x=0$ тепло подводится на участке от $y=0$ до $y=y^*$ и отводится на участке стены от y^* до $y=1$. Координату y^* при $x=0$, в которой проекция на ось x безразмерной плотности теплового потока равна нулю, можно определить из соотношения

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n \cdot \varepsilon_n}{Bi_1} \cdot \varphi_n(y^*) = 0. \quad (31)$$

Так как в стационарных задачах теплопроводности подводимая и отводимая теплоты равны, то далее будем рассматривать подводимое тепло. Дифференцируем соотношение (26) по y , получим проекцию на ось y безразмерной плотности теплового потока с обратным знаком

$$\frac{\partial \theta(x, y)}{\partial y} = - \frac{Bi_1}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{Bi_1} \cdot \varphi_n'(y) \cdot e^{-\varepsilon_n \cdot x}. \quad (32)$$

Безразмерный поток тепла, подводимый к стене на участке двумерного температурного поля, равен

$$\begin{aligned} Q_d &= - \int_0^{y^*} \frac{\partial \theta(0, y)}{\partial x} \cdot dy - \int_0^{x^*} \frac{\partial \theta(x, 0)}{\partial y} \cdot dx = \\ &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n \cdot \varepsilon_n}{Bi_1} \cdot \int_{y^*}^0 \varphi_n(y) \cdot dy + \frac{Bi_1 \cdot x^*}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}} - \\ &\quad - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n \cdot \varphi_n'(0)}{Bi_1 \cdot \varepsilon_n} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_n \cdot x^*}). \end{aligned} \quad (33)$$

Безразмерный поток тепла, подводимый к стене на том же участке в предположении одномерного температурного поля, составит

$$Q_o = \frac{Bi_1 \cdot x^*}{1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}}.$$

Их отношение фактически представляет во сколько раз термическое сопротивление теплопередачи стены с одномерным температурным полем больше приведенного термического сопротивления теплопередачи стены с двумерным температурным полем

$$\frac{Q_d}{Q_o} = 1 + \frac{(1 + Bi_1 + \frac{Bi_1}{Bi_2}) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot [\varepsilon_n \cdot \int_0^{y^*} \varphi_n(y) \cdot dy - \frac{\varphi_n'(0)}{\varepsilon_n} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_n \cdot x^*})]}{Bi_1^2 \cdot x^*}. \quad (34)$$

Экспериментальная часть. Обсуждение результатов. По полученным выше аналитическим зависимостям были проведены расчеты и выполнены экспериментальные измерения при следующих исходных данных: толщина стены $\delta=1,04$ м; материал стены – кирпич глиняный обыкновенный на цементно-песчаном растворе с $\lambda=0,70$ Вт/(м·°C);

коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1=8,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot^\circ\text{С})$, $\alpha_2=23 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot^\circ\text{С})$; толщина переплета $\delta_{\text{п}}=0,05 \text{ м}$; коэффициент теплопроводности материала переплета $\lambda_{\text{п}}=0,18 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{С})$; температура воздуха внутри помещения $T_{\text{ж1}}=14 \text{ }^\circ\text{С}$; температура наружного воздуха $T_{\text{ж2}}=-15 \text{ }^\circ\text{С}$, $-20 \text{ }^\circ\text{С}$; координаты точек: $\bar{x}=0,08 \text{ м}$, $0,16 \text{ м}$, $0,24 \text{ м}$, $0,40 \text{ м}$, $0,56 \text{ м}$, $0,72 \text{ м}$, $\bar{y}=0,16 \text{ м}$; толщина блока остекления $s=0,12 \text{ м}$; величина $\bar{y}_1=0,04 \text{ м}$, $0,24 \text{ м}$, $0,36 \text{ м}$, $0,52 \text{ м}$, $0,80 \text{ м}$.

Расчеты по приведенной модели сравнивались с измеренными температурами. В указанных точках наружной стены вблизи оконного проема были установлены хромель-копелевые термопары.

На рис. 2 приведены зависимости относительных температур $\theta(x,y)$ от x при $T_{\text{ж1}}=14 \text{ }^\circ\text{С}$ и $T_{\text{ж2}}=-15 \text{ }^\circ\text{С}$, построенные по результатам расчетов и экспериментов.

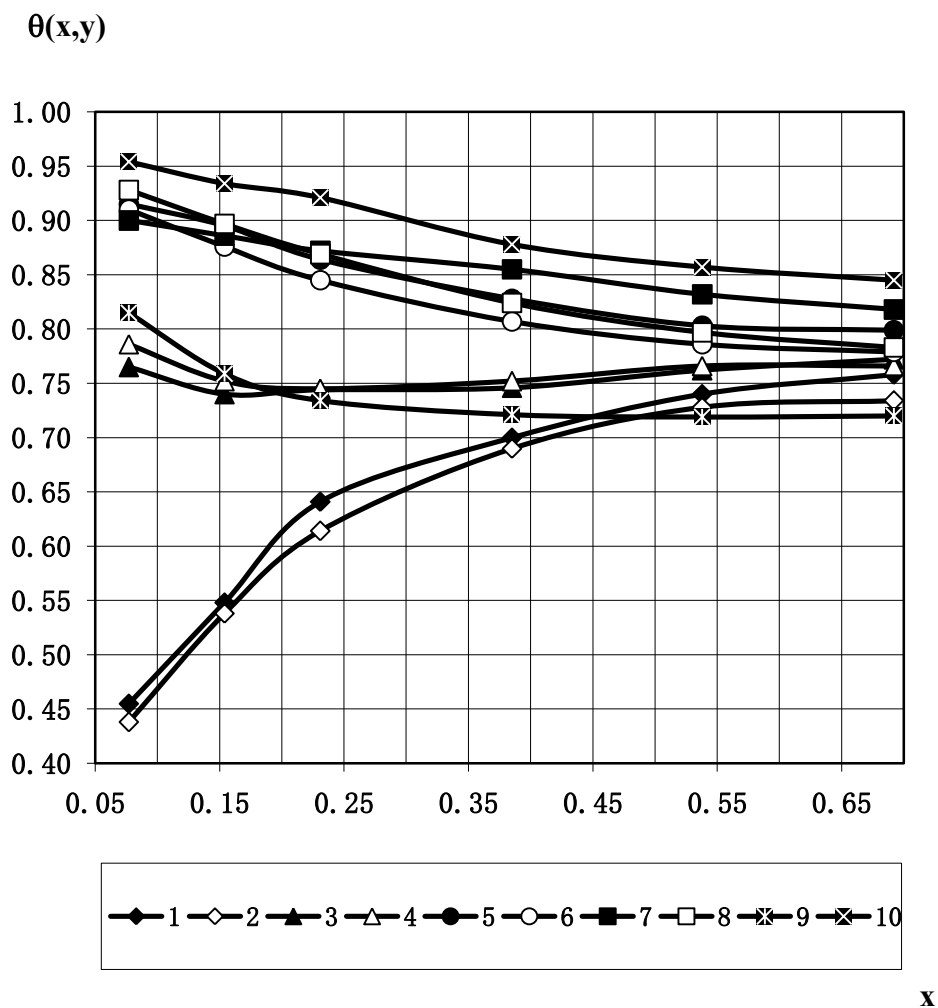


Рис. 2. Зависимость температуры $\theta(x,y)$ от координаты x при $T_{\text{ж1}}=14 \text{ }^\circ\text{С}$, $T_{\text{ж2}}=-15 \text{ }^\circ\text{С}$: 1 – $y_1=0,038$ (расчет); 2 – $y_1=0,038$ (эксперимент); 3 – $y_1=0,231$ (расчет); 4 – $y_1=0,231$ (эксперимент); 5 – $y_1=0,5$ (расчет); 6 – $y_1=0,5$ (эксперимент); 7 – $y_1=0,769$ (расчет); 8 – $y_1=0,769$ (эксперимент); 9 – $y_1=0,231$ (расчет по методике В.Н.Богословского [1]); 10 – $y_1=0,769$ (расчет по методике В.Н.Богословского [1])

Из графиков видно, что расхождение расчетных и опытных значений $\theta(x,y)$ находится в пределах $1\div 5 \text{ } \%$ (кривые $1\div 8$). Аналогичные зависимости при температурах $T_{\text{ж1}}=14 \text{ }^\circ\text{С}$ и $T_{\text{ж2}}=-20 \text{ }^\circ\text{С}$ сходны с приведенными.

Прогнозируемая сходимость полученных результатов находится в пределах $10 \text{ } \%$.

Кривые 9 и 10 получены расчетным путем по методике В.Н.Богословского [1]. Их сравнение с экспериментальными данными дает сходимость результатов в пределах $1 \div 14$ %. Отличие значений температур в идентичных точках лежит в пределах $0,7 \div 1,9$ °С.

Анализ полученных результатов показывает наибольшее отличие экспериментальных данных от результатов, полученных расчетом по методике В.Н.Богословского, при расположении оконного переплета при $y_1=0,038$ и $y_1=0,769$, то есть при наибольшем смещении оконного переплета от продольной оси стены.

На рис. 3 показана зависимость отношения теплопотерь Q_d/Q_0 от величины координаты y_1 с характерным минимумом кривой 1, полученной расчетом по методике авторов, в области $y_1=0,2 \div 0,3$. На кривой 2, полученной в результате расчета по методике К.Ф.Фокина [3], минимум отношения Q_d/Q_0 лежит в пределах $y_1=0,25 \div 0,35$. Согласно данным Е.В.Петрова [6] при толщине стены $\delta=0,64$ м и толщине блока остекления $s=0,12$ м оптимальным считается расстояние $y_1=0,42$.

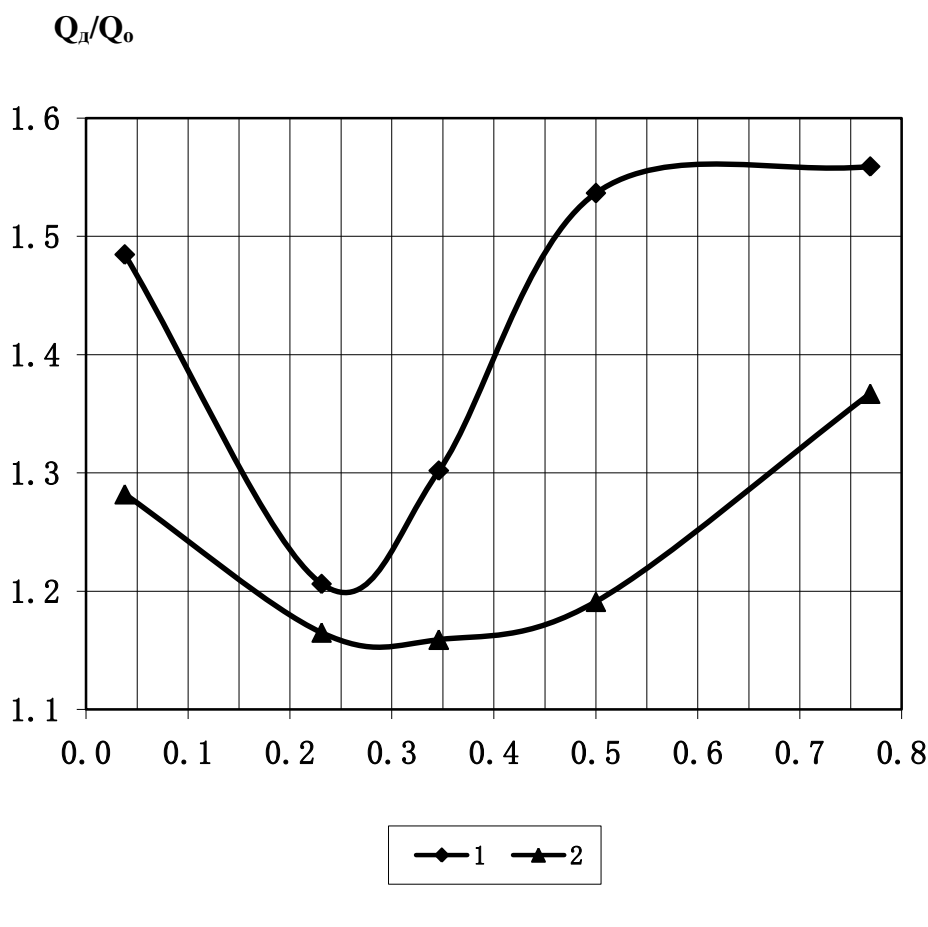


Рис. 3. Зависимость отношения теплопотерь Q_d/Q_0 от поперечной координаты y_1 : 1 – расчет по методике авторов; 2 – расчет по методике К.Ф.Фокина [3]

Соответственно, при установке оконного блока в указанных пределах y_1 дополнительные теплопотери через область оконного откоса будут минимальными.

Физическая причина наличия минимума отношения Q_d/Q_0 состоит в том, что приведенное термическое сопротивление теплопередаче стены в области примыкания к оконному проему, достигает своего максимума.

Другим критерием оптимизации может служить площадь или ширина области возможной конденсации на внутренних поверхностях откоса и наружной стены при

расчетных условиях в помещении. Минимум ширины области возможной конденсации при $\delta=1,04$ м и $s=0,12$ м наблюдается при $y_1=0,2\div 0,35$.

Расчеты показывают незначительное влияние оконного переплета с толщиной оконного блока δ_n на значение $\theta(x,y)$. В пределах точности инженерных расчетов можно пренебречь влиянием δ_n при $x\geq 0,16$.

В большинстве случаев неупорядоченная область теплопередачи приходится на область $x=0\div 0,4$. При $x>0,4$ с точностью $1\div 3$ % можно при расчете учитывать только один член ряда (26). Значение x^* , при котором можно пренебречь двумерностью температурного поля, колеблется в пределах $x^*=0,67\div 1,2$, причем меньшее значение x^* приходится на значение $y_1=0,346$, а большие значения на величины $y_1=0,038$ и $y_1=0,769$.

Значение y^* , при котором плотность теплового потока равна нулю при $x=0$, близка к точке с координатой $y=y_1+s/2$, поэтому в инженерных расчетах можно считать $y^*=y_1+s/2$.

В результате исследований, проведенных в нескольких храмах Нижнего Новгорода и Нижегородской области, получены величины снижения теплотерь для двойных оконных переплетов при переносе оконных коробок в процессе реконструкции [8]. Относительное уменьшение теплотерь через зону оконного откоса храма за счет рационального расположения оконного переплета по отношению к продольной оси стены равно $\Delta Q/Q_{ок1}=20\div 30$ %.

Выводы. Решение описанной задачи совместно с оптимизацией воздухообмена в православных культовых сооружениях [9] позволяет существенно снизить тепловую нагрузку здания в холодный период года, создает допустимые метеорологические условия в храмах, что позволяет обеспечить сохранность памятников архитектуры.

На основании полученных экспериментальных и расчетных данных можно проводить анализ теплового состояния наружных стен вблизи оконного проема различного конструктивного решения, не прибегая к сложным экспериментальным исследованиям, что дает возможность применять полученные зависимости в массовом порядке.

Список литературы

1. Богословский В.Н. Строительная теплофизика (теплофизические основы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха): Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., Высшая школа, 1982. – 415 с., ил.
2. Богословский В.Н. На путях оптимизации окна в здании // Окна и двери. Информационный бюллетень. 2001. № 1-2. С. 26-27.
3. Фокин К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий. Изд. 4-е, перераб. и доп. – М., Стройиздат, 1973. – 287 с., ил.
4. Кривошеин А.Д. Окна из ПВХ: анализ теплового режима узлов сопряжений с наружными стенами различного конструктивного решения // Окна и двери. Информационный бюллетень. 1998. № 4. С. 14-16.
5. Кривошеин А.Д. Окна из ПВХ: анализ теплового режима узлов сопряжений с наружными стенами различного конструктивного решения (окончание) // Окна и двери. Информационный бюллетень. 1998. № 5. С. 11-13.
6. Петров Е.В. Влияние различных факторов на тепловые характеристики оконных заполнений. Автореферат дис. на соиск. уч. ст. к. т. н. – Томск, Томский гос. арх.-строит. ун-т, 2000. – 22 с., ил.
7. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Том II. – М., ГИТТЛ, 1954. – 628 с., ил.
8. Кочев А.Г., Сергиенко А.С. Энергетическая эффективность при создании микроклиматических условий в культовых сооружениях // «Великие реки – 2008»:

Международный научно-промышленный форум. Труды конгресса. Н.Новгород, Нижегород. гос. архит.-строит. ун-т. Нижний Новгород, ННГАСУ, 2009. С. 165-168.

9. Кочев А.Г., Соколов М.М., Сергиенко А.С., Кочева Е.А. Аэрационный воздухообмен в православных храмах // Великие реки - 2013: Тр. конгресса. 15-й Международный научно-промышленный форум. Нижний Новгород, ННГАСУ, 2013. С. 215-219.

Кочев Алексей Геннадьевич - д. т. н., профессор кафедры "Теплогазоснабжение" ФГБОУ ВПО "Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет", заведующий кафедрой.
E-mail: tgs@nngasu.ru. Тел.: (831) 433-45-35.

Сергиенко Алексей Сергеевич - к. т. н., доцент кафедры "Отопление и вентиляция" ФГБОУ ВПО "Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет". E-mail: sergienko@veza.ru.
Тел.: (831) 430-54-85.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 543.42

В.И. Барсуков, О.С. Дмитриев, Ю.П. Ляшенко

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ ПЛАМЕННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ ГОРНООБОГАТИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Разработана методика контроля исходной руды, концентрата и отходов обогащения (хвостов) на содержание в них железа с использованием атомно-абсорбционной пламенной спектрофотометрии.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрофотометрия, стандартные растворы, анализируемые образцы, помехи, концентрация

V.I. Barsukov, O.S. Dmitriev, Yu.P. Lyashenko

ATOMIC ABSORPTION FLAME SPECTROPHOTOMETRY AS A METHOD OF CONTROL OBJECTS MINERAL PROCESSING INDUSTRY

This paper describes the method of control of the original ore, concentrate and tailings on the content of iron using atomic absorption flame spectrophotometry.

Keywords: atomic absorption spectrophotometry, standard solutions, test samples, noise, concentration

Введение. По результатам проведённого анализа литературных источников [1-4] относительно определения железа в объектах горнообогатительной промышленности (исходная руда, концентраты, отходы обогащения “хвосты”), способов подготовки пробы и введение её в источник возбуждения спектра (дуга, искра, пламя, высокочастотная индуктивно связанная плазма) был сделан вывод о возможности применения атомно-абсорбционной пламенной спектрофотометрии (ААС) как наиболее экспрессного метода, экономически значительно менее затратного, не уступающего по чувствительности и точности другим, например, химическому методу.

Аппаратура. Для реализации метода ААС был использован пламенный спектрофотометр на базе двойного монохроматора с фотоэлектрической регистрацией спектров с последующим преобразованием и вводом в компьютер [5]. Атомизатором и источником излучения служило пламя пропан-бутан-воздушной смеси. В качестве аналитической была выбрана линия железа 248,8 нм. Источником монохроматического излучения при атомно-абсорбционных исследованиях служили лампы с полым катодом.

Выбор условий проведения анализа. Известно, что величина оптической плотности атомов зависит от высоты прохождения светового потока от источника монохроматического излучения (лампы с полым катодом) над уровнем горелки, от состава горючей смеси и состава анализируемой пробы [5-6]. Результаты подобных исследований, проведённых в лаборатории спектрального анализа ТГТУ, представлены на рис. 1, 2.

Из рисунков видно, что влияние названных параметров на величину оптической плотности атомов железа неоднозначно. Это объясняется степенью обогащения пламени горючим газом и, соответственно, изменением температуры пламени в разных его зонах, где происходит атомизация пробы.

С целью выбора оптимальной высоты просвечиваемой зоны пламени и оптимального давления воздуха в распылительной системе изучалось влияние примесей, количество которых соответствовало содержанию их в концентрате железной руды, на определение содержания железа в растворах соли железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Критерием оценки служила минимальная величина влияний примесей ($C_{np},\%$) на величину оптической плотности ($\epsilon_{отн},\%$) атомов железа. Исходя из результатов эксперимента, оптимальным следует считать высоту просвечиваемой зоны над уровнем горелки 15...20 мм (см. рис.1, кривая 2) и давление воздуха в распылителе $0,96 \text{ кг/см}^2$ при расходе пропан-бутана 68 л/час (см. рис.2 б, кривая 2). Исследования показали, что при этих условиях проведения анализа, примеси практически не оказывают влияния на определение содержания железа в растворе. Однако использование синтетических эталонов на основе соли хлористого железа даёт систематическое занижение результатов примерно на 15 %. Поэтому, было решено использовать в качестве эталонов руду с известным химическим составом.

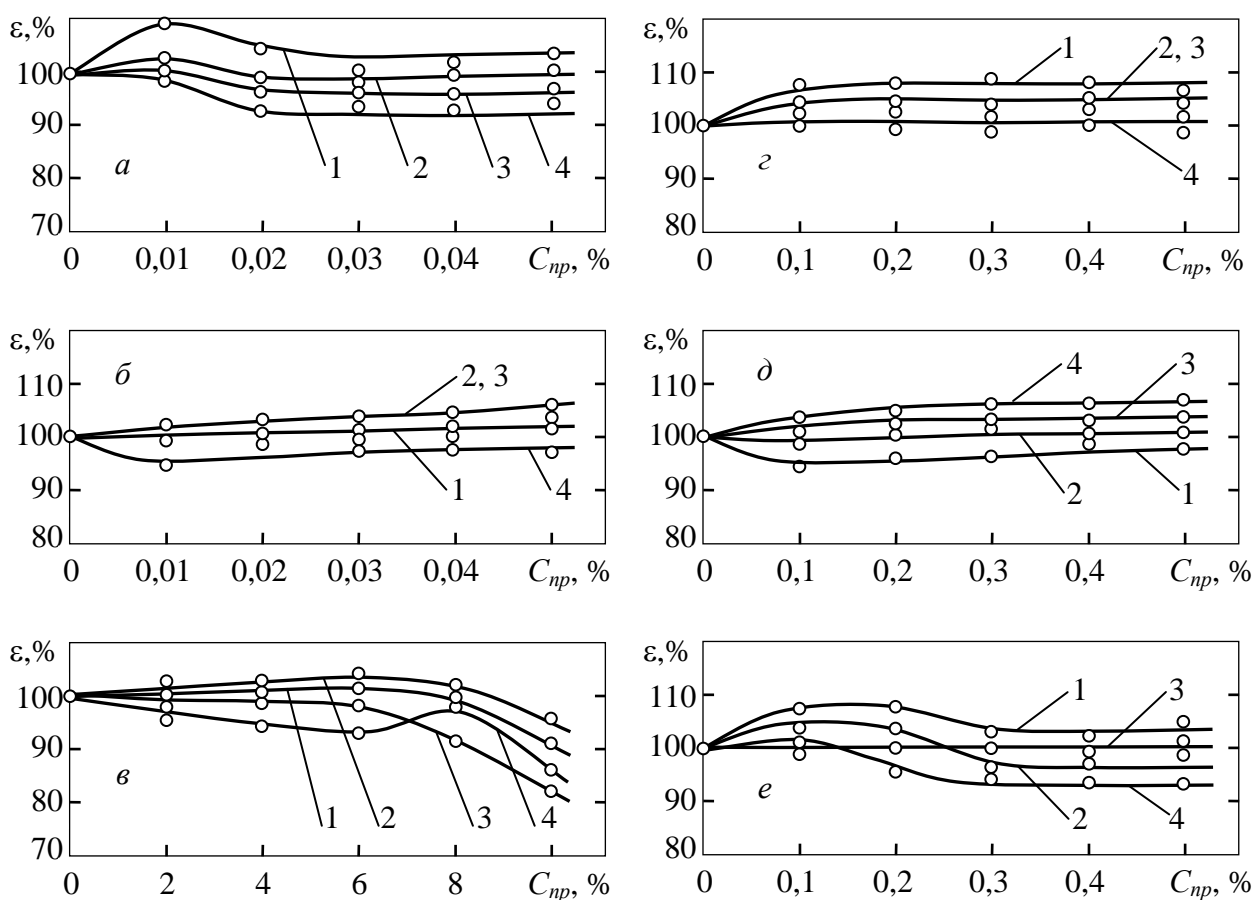


Рис. 1. Влияние примесей ($C_{np},\%$) S(a), P(б), SiO_2 (в), CaO (г), MgO (д), Al_2O_3 (e) на оптическую плотность ($\epsilon_{отн},\%$) атомов железа в пламени на различных высотах от устья горелки (содержание железа 70 мкг/мл):
1 – 7 мм; 2 – 17 мм; 3 – 27 мм; 4 – 37 мм

В качестве растворителя для образцов были рассмотрены: соляная, азотная, серная и смесь соляной и азотной кислоты, взятых в соотношении 1:3. Анализ нерастворённого остатка на спектрографе ИСП-30 в дуге переменного тока показал, что наилучшей с точки зрения более полного перевода железа в раствор является соляная кислота. С целью выбора наилучших условий растворения руды был проведён полный факторный эксперимент типа 2^2

[7-9]. Рассматривались факторы: величина навески и количество добавленной соляной кислоты (табл.1).

В качестве функции отклика была принята величина отклонения определений содержания железа атомно-абсорбционным пламенно-фотометрическим методом от химического метода (табл.2). Результаты показали, что оптимальные значения навесок проб должны составлять: 10 мг для концентрата, 20 мг для исходной руды и 30 мг для “хвостов”.

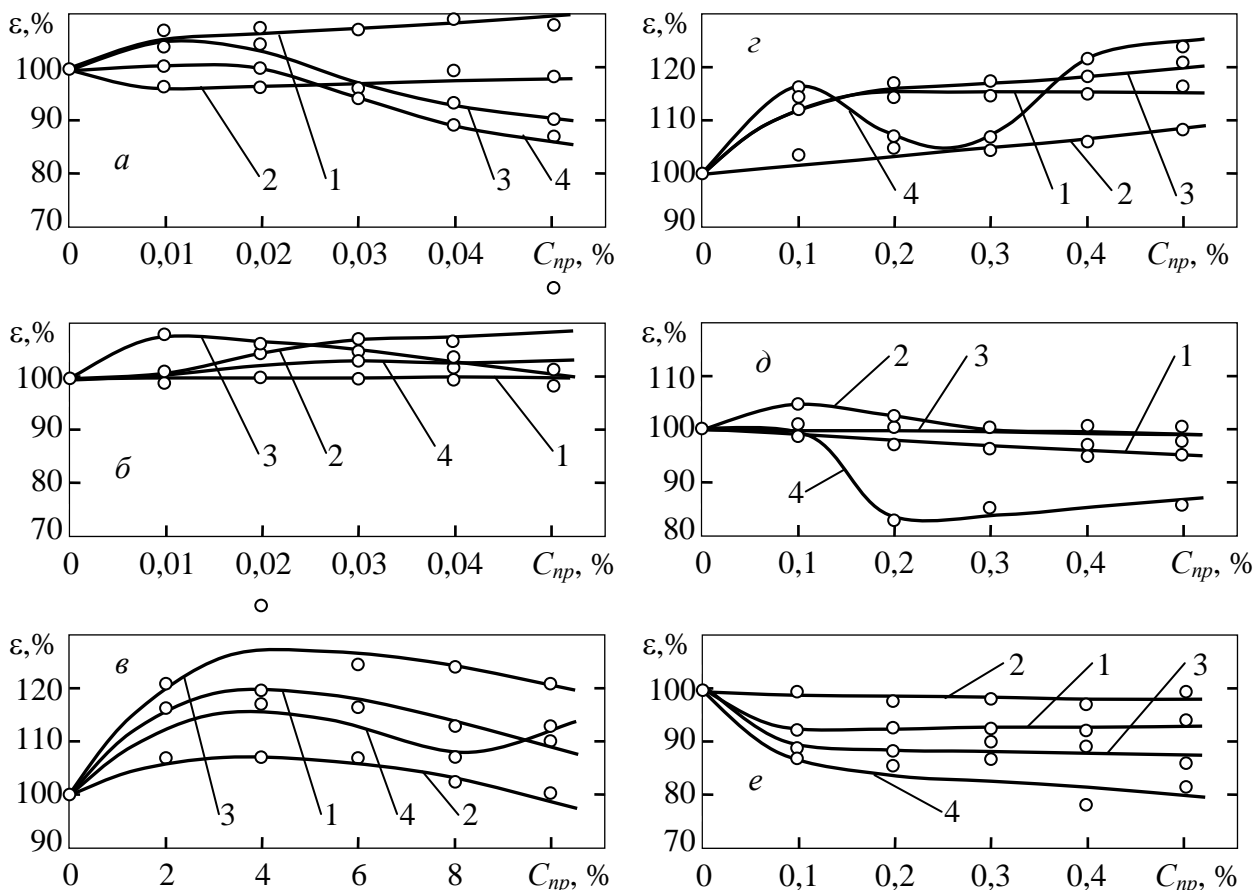


Рис. 2. Влияние примесей (C_{np} , %) S(а), P(б), SiO_2 (в), CaO(г), MgO(д), Al_2O_3 (е) на оптическую плотность ($\epsilon_{отц}$, %) атомов железа в пламени при различном соотношении давления воздуха в распылителе при расхода газа пропан –бутан 68,0 л/час (содержание железа 60 мкг/мл):
1 – 1,20 кГ/см²; 2 – 0,96 кГ/см²; 3 - 0,64 кГ/см²; 4 – 0,80 кГ/см²

Методика проведения анализа. Навески проб с известным содержанием железа: 15, 20, 25 мг для исходной руды; 5, 10, 15 мг для концентрата и 25, 30, 35 мг для “хвостов” помещают в химический стакан ёмкостью 50 мл. Приливают 5 мл соляной кислоты плотностью 1,17 г/см³. Раствор нагревают до температуры 90...95⁰С при одновременном перемешивании в течение 20...30 мин и фильтруют. Последний количественно переводят в мерную колбу ёмкостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

Полученные растворы фотометрируют и строят соответствующие градуировочные графики в координатах оптическая плотность – содержание железа в мкг/мл для определения железа в исходной руде, концентрате и “хвостах”.

Таблица 1

Условия эксперимента (концентрат)

Обозначение	Величина навески, мг x_1		Концентрация соляной кислоты, нормали x_2	
	Физическое значение, мг	Кодовое значение	Физическое значение, н	Кодовое значение
Основной уровень, x_{0i}	15	0	0,6	0
Интервал варьирования, h_i	10		0,6	
Верхний уровень, $x_{0i} + h_i$	25	+1	1,2	+1
Нижний уровень, $x_{0i} - h_i$	5	-1	0	-1

Таблица 2

План эксперимента и результаты измерений (концентрат)

Аналитическая линия железа, нм	Код	x_0	x_1	x_2	$x_{1,2}$	Отклики \bar{y}_n
248,3	1 (1)	+	-	-	+	1,38
	2	+	+	-	-	1,54
	3	+	-	+	-	1,42
	4	+	+	+	+	2,22

Подготовку анализируемых проб, в которых необходимо провести определение содержания железа, проводят по описанной выше методике. Навески проб, как это было установлено при помощи математического планирования эксперимента, составляют: 10 мг для концентрата, 20 мг для исходной руды и 30 мг для “хвостов”. Полученные растворы фотометрируют и так же строят соответствующие градуировочные графики в координатах оптическая плотность – содержание железа в мкг/мл.

Процентное содержание железа в пробах рассчитывают по формуле

$$C_{Fe} = \frac{C}{A} V \cdot 0,1\% ,$$

где C – содержание железа в растворе, мкг/мл; A – величина навески руды, мг; V – объём анализируемого образца, мл.

Заключение. Разработанный атомно-абсорбционный пламенно-фотометрический метод определения железа в продуктах процесса обогащения железных руд был применён к анализу реальных объектов горнообогатительных комбинатов.

В приведённой ниже таблице 3 показаны результаты некоторых из них. Видно, что относительная погрешность определения содержания железа в упомянутых образцах атомно-абсорбционным пламенно-фотометрическим методом не превышает 3...5 % по сравнению с химическим методом определения содержания железа.

Таблица 3

Сравнение результатов атомно-абсорбционного и химического методов определения железа в продуктах процессов обогащения руд

Объект	Шифр	Атомно-абсорбционное определение, %	Химический анализ, %	Относительная погрешность, %
Исходная руда	2811	Эталон	34,21	-
	12079	32,3	33,16	2,6
	4484	34,2	33,67	1,6
	1973	34,0	32,41	4,9
	13213	32,1	33,43	4,0
	7496	34,7	-	-
	4179	30,4	32,20	5,6
	1506	37,0	35,30	4,8
Концентрат	2812	Эталон	66,57	-
	12098	66,5	67,68	1,8
	4483	70,3	66,80	5,1
	1975	68,7	67,16	2,5
	14215	66,2	67,69	2,3
	7497	68,2	-	-
	4180	65,5	67,28	2,6
	1505	66,1	67,10	1,5
"хвосты"	2810	Эталон	16,19	-
	12096	12,0	12,21	1,8
	4485	15,0	14,20	5,6
	1974	12,6	12,24	3,0
	14214	11,8	12,14	2,7
	7498	12,7	-	-
	4178	11,6	12,06	3,8

Список литературы

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 782 с.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012 Т. 78, № 1-2. С. 14-24.
3. Дьяков А.О. Экспрессная оценка и оптимизация предела обнаружения в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.О.Дьяков, Б.В. Львов, Е.В. Новиков // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 2. С. 130-135.
4. Захаров Ю.А. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров, Р.В. Окунев, Д.С. Ирисов, Р.Р. Хайбуллин, С.И. Хасанова // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 414 – 422.
5. Барсуков В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. - М.: Машиностроение-1, 2004.- 171 с.

6. Барсуков В.И. Инструментальные способы повышения чувствительности пламенно-фотометрических методов анализа./ В.И.Барсуков // Вестник ТГТУ.- 1997.- Т. 3, №4 .- С.467-473.

7. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. “Наука”, М., 1971, 178 с.

8. Спирин Н.А., Лавров В.В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2004. - 257 с.

9. Налимов, В. В. Логические основания планирования эксперимента / В. В. Налимов, Т. И. Голиков . – 2-е изд., перераб. и доп . – М. : Metallurgia, 1981. – 152 с.

Барсуков Владимир Иванович – к.х.н., доцент кафедры “Физика” ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ). E-mail: phys@nnn.tstu.ru, Тел.: (4752)-63-03-69
Дмитриев Олег Сергеевич – д.т.н., профессор, зав. кафедрой “Физика” ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
Ляшенко Юрий Петрович - к.т.н., доцент кафедры “Физика” ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБОРА ПРОЧНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Проведено исследование кинетики набора прочности цементного камня при введении следующих добавок: микрокремнезем, наноразмерные частицы SiO₂, суперпластификатор. Выявлены составы с наилучшими показателями предела прочности при сжатии. Показано, что добавка наноразмерных частиц SiO₂ в сочетании с суперпластификатором изменяет кинетику гидратации на стадии образования коагуляционных структур, что приводит к увеличению прочности цементного камня.

Ключевые слова: цементный камень, предел прочности при сжатии, микрокремнезем, суперпластификатор, наноразмерные частицы SiO₂.

Artamonova O.V., Kukina O. B.

**RESEARCH OF KINETIC OF THE PROCESSES THE SET OF DURABILITY
THE MODIFIED CEMENT STONE**

A study of the kinetics of set strength of cement stone at the introduction of the following additives was conducted: microsilica, nanosized particles SiO₂, superplasticizer. The composition with the best index of set of durability of compressive strength was identified.

It is shown that the addition of nanoscale particles SiO₂ in combination with the superplasticizer changed kinetics of hydration at the formation of coagulation structures resulting is increase the strength of cement.

Keywords: cement stone, compressive strength, silica fume, superplasticizer, nano-sized particles of SiO₂.

Введение. В работах различных авторов [1 – 4] по нанотехнологиям строительных материалов показывается практическая полезность нанотехнологических приемов формирования структур, анализируется достигаемое улучшение технических характеристик материалов, но при этом одновременно просматривается необходимость обеспечения более высокого фундаментального уровня реализации научных положений нанопарадигмы и наноконцепции, уровень, который бы с достаточной полнотой раскрывал сущность механизмов и определял условия эффективного управления структурообразованием строительных композитов.

При рассмотрении и анализе общего эволюционного маршрута формирования твердого состояния вещества выделялись [5] его основные стадии – зарождение фазы, рост частиц, их агломерация, самопроизвольное и самоорганизованное превращение во времени, обозначались переходы между стадиями, и соответственно говорилось о явлениях и процессах молекулярного (ионного), топологического и морфологического отбора. Именно эти стадии и явления, их процессы могут быть рассмотрены в качестве «объектов» нанотехнологических воздействий с целью достижения эффектов модифицирования синтезируемых и конструируемых структур строительных композитов.

Для продвижения общих исходных оснований наномодифицирования структур строительных композитов в экспериментальной и инженерной технологической практике необходимо формализовать указанные стадии, явления и переходы эволюционного маршрута, качественно обозначив факторное пространство управления процессами и в последующем определив варианты возможных количественных решений [6].

В этой связи для основных явлений и процессов наномодифицирования структуры требуется определить критерии эффективности, отражающие влияние возможного модифицирования на показатели затрат времени (τ) и энергии в технологии (E_{nm}), на достигаемый уровень конструкционного и (или) функционального качества материала (\bar{R}).

Систематика эволюционного маршрута процессов гидратации в полиминеральных гидратационных системах твердения

Эволюция твердого вещества в реальной гетерогенной системе – это совокупность параллельных и последовательных явлений и процессов образования твердой фазы с прямыми и обратными, перекрестными связями. В каждой такой системе возникающие индивидуальные разности эволюционируют по-своему. В зависимости от условий структурообразование в целом может развиваться по отличающимся маршрутам, отдельные его стадии могут быть сокращены или вытеснены соседними, но в определяющей мере все типичные стадии и переходы присутствуют.

Систематика эволюционного маршрута процессов гидратации в полиминеральных гидратационных системах твердения представлена в табл. 1. Анализируя физико-химические процессы и факторы управления формированием микро- и наноструктуры полиминеральных гидратационных систем твердения [7] в рамках эволюционного маршрута обретения твердого состояния (табл. 2), авторы [6] предложили возможные способы нанотехнологического воздействия на стадии и переходы маршрута с позиции их кинетики.

Эволюционный процесс следует рассматривать в рамках кинетической теории формирования новой фазы, а поэтому с точки зрения факторов управления можно соотносить его: с температурой кристаллизации (T); удельной поверхностной свободной энергией кристаллов (σ); молярным объемом новой фазы (V_m); степенью пересыщения (γ); энергией активации перехода ионов, молекул из среды в центры кристаллизации ($E_{акт}$); интенсивностью вторичного зародышеобразования в объеме начальной фазы ($I_{см}$), которая связана с возможными дополнительно внесенными извне центрами кристаллизации, например, наноразмерными частицами добавок.

Таким образом, целесообразно экспериментально исследовать улучшение механических свойств полиминеральных гидратационных систем твердения, модифицированных различными добавками.

Экспериментальные исследования модифицирования структур полиминеральных (цементных) гидратационных систем твердения

Общая характеристика факторного пространства исследования представлена в табл. 3. Для формирования цементных образцов в зависимости от состава (табл. 3) использовали: цемент марки ПЦ 500 Д0 (Ц); микрокремнезем – побочный продукт производства серосилиция ОАО «Новолипецкого металлургического комбината» (МК); наноразмерные частицы SiO_2 (НРЧ) синтезированные золь-гель методом (методика синтеза подробно описана в работе [8]); суперпластификатор GLENIUM[®] ACE 30 (FM); техническую воду.

Анализ литературных данных, а также результатов собственных исследований (например, [2]) позволил установить, что при модифицировании цементного камня наиболее оптимальной является комплексная добавка, содержащая родственные по кристаллохимическому строению неорганические наночастицы (например, SiO_2) и суперпластификатор. Однако применение нанодисперсного модификатора на основе кремнезема может быть технологически затруднено, так как необходимо обеспечить его равномерное распределение по объему материала. Задача крайне сложная, поскольку наномодификаторы вводятся в количестве десятых и сотых долей процента по отношению к массе цемента. Данная проблема может быть решена в том случае, если добавку получают в водной среде, которая является водой затворения. При этом суперпластификатор, вводимый в комплексную добавку, выполняет двойную функцию: с одной стороны, стабилизирует рост коллоидных агрегатов кремнезема, а в дальнейшем решает технологическую проблему

равномерного распределения комплексной добавки в цементной системе при модифицировании[9].

Экспериментальные исследования кинетики набора прочности для различных модифицированных цементных систем представлены в табл. 4.

Таблица 1

Систематика эволюционного маршрута гидратационной (цементной) системы твердения

Стадия эволюционного маршрута	Исходные минералы	Физико-химические процессы и продукты гидратации			
		На поверхности твердой фазы		В межзерновом объеме	
				Жидкая фаза	Поры
Зарождение фазы	Лимитируются процессами растворения (кинетический контроль)	Начальный период (0 - 5 с)			
		C ₃ S	Протонизация недосыщенных атомов О в структуре C ₃ S; Конгруэнтное растворение C ₃ S и гидратация (твёрдо- и жидкофазная): $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ Осаждение на поверхности CSH пленки ПГ ($\delta \approx 0,8 \text{ нм}$, $\text{C/S} \approx 3$)	Адсорбционная вода (пленки $\delta \approx 3-10 \text{ нм}$), капиллярная и свободная вода в межзерновом объеме. Присутствуют ионы: OH^- , Ca^{2+} , CaOH^+ , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	-
		C ₃ A	Первичные продукты гидратации гексагональные гидроалюминаты кальция типа C ₄ AH _n	Присутствуют ионы: Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- , AlO_2^-	
		C ₄ AF	Гексагональная C ₄ (A,F)H ₁₃ и кубическая C ₃ (A,F)H ₆ фазы		
		Пред индукционный период (5 с – 30 мин)			
		C ₃ S	Перестройка (деформирование) структуры CSH ПГ во ВГ с выделением свободной извести: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,8 - 1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$; на поверхности зерна CSH (I) пленка ВГ ($\delta \approx 6 \text{ нм}$, $\text{C/S} \approx 2$) слой CSH за 30 минут ($\delta \approx 10 - 20 \text{ нм}$)	Формируется дисперсная система – золь Зародыши $\text{Ca}(\text{OH})_2 \varnothing = 5 - 10 \text{ нм}$	-
		C ₃ A	Гексагональные гидроалюминаты кальция типа C ₄ AH _n переходят в кубические гранатоподобные C ₃ AH ₆ : $\text{C}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ Гексагональные пластинчатые гидраты типа AFm – фазы: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 14\text{OH}^- \rightarrow [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Игольчатые AF _i – фазы: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12(\text{OH})^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ На поверхности зерна цемента образуется аморфный высокоалюминатный гель, по краям которого появляются зародыши этtringита	Зародыши этtringита $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ $l = 5 - 10 \text{ нм}$, $\varnothing = 0,1 - 0,2 \text{ нм}$	
		C ₄ AF	$\text{C}_4\text{AF} + \text{CSH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6(\text{A,F})\text{S}_3\text{H}_{32}$		
		C ₂ S	Через 15 с. образование С - S - Н мельчайших зародышей преимущественно на границе зерен, подвергшихся растворению. Только отдельные участки поверхности покрываются ПГ		

Продолжение табл. 1

Стадия эволюционного маршрута	Исходные минералы	Физико-химические процессы и продукты гидратации			
		На поверхности твердой фазы	В межзерновом объеме		
			Жидкая фаза	Поры	
Рост частиц	Лимитируются процессами растворения (кинетический контроль)	Индукционный период (30 мин – 2 ч) – начало схватывания			
		C ₃ S	Формирование вторичного гидрата, пленка ВГ ($\delta \approx 100$ нм, $C/S \approx 2$), с низкой удельной поверхностью $x\text{Ca}^{2+} + 2(x-1)\text{OH}^- + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightarrow (\text{CaO})_x - (\text{SiO}_2)_y - (\text{H}_2\text{O})_z$ CSH гель, частицы (волокна и столбики) растут радиально от поверхности силикатной фазы (морфологический тип I, II); Формирование третичного гидрата CSH с двумерными силикатными ионами $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Свободная вода с обычным химическим потенциалом Капиллярно-связанная вода с пониженным химическим потенциалом Адсорбционная структурированная вода Высокодисперсный $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Поликонденсация $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдров: $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} \rightarrow [\text{SiO}_3]_n$, $n = 3 - 6$	Капилляры $d \geq 100$ нм Капилляры $d = 10 - 100$ нм Нанопоры $d = 3 - 10$ нм
		C ₃ A	Через 1 ч на некотором расстоянии от зерен цемента фиксируются короткие, тупые прутки ($l \sim 250$ нм, $\varnothing \sim 100$ нм) – гидросульфалоуминаты кальция (C_6AH_{10} , C_3AH_6) $2\text{C}_3\text{A} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 4\text{Al}(\text{OH})_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow 3\{[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot (\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} + \text{Al}(\text{OH})_3$	Гексагональные пластинки C_2AH_8 и C_4AH_{19} Кристаллы этtringита $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ $l = 150 - 250$ нм, $\varnothing = 100$ нм Игольчатые AFt – фазы	
		C ₄ AF	C ₄ (A,F)H ₁₃ – гексагональные фазы		
Агломерация	Лимитируются процессами растворения (кинетический контроль)	Период ускорения (2 – 12 ч) – конец схватывания			
		C ₃ S	Начало интенсивной агрегации ассоциатов; через 4 часа поверхность цементных зерен полностью покрывается слоем CSH, наблюдается реорганизация внутри ТГ оболочки геля, CSH (II) взаимодействует с ионами $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, с поверхности поглощаются прутки гидросульфалоуминатной фазы, образуется аморфный (дендридоподобный) слой, морфологический тип III, в виде волокон, расходящихся от зерен цемента радиально или в виде фольговых образований, с развитой удельной поверхностью, ($\delta \approx 0,5 - 1$ мкм, $C/S \approx 1,6$); кластеры полосок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\varnothing = 10$ нм погружены в гель CSH; между зерном цемента и оболочкой зазор ($\delta \approx 1$ мкм), весь период оболочки являются проницаемыми	Свободная вода с обычным химическим потенциалом Капиллярно-связанная вода с пониженным химическим потенциалом Адсорбционная структурированная вода Массовая кристаллизация портландита $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ Образование пространственного каркаса портландита, уменьшение свободной энергии системы (более упорядоченная структура); выпадение из жидкой фазы различных по составу новообразований (процесс идет в «стесненных условиях» в условиях геля), что приводит к уменьшению форм гидратов	Капилляры $d \geq 100$ нм Капилляры $d = 10 - 100$ нм Нанопоры $d = 3 - 10$ нм
		C ₃ A	C ₃ AH ₆ $(\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кристаллы этtringита $l \approx 1 - 2$ мкм, $\varnothing = 0,1$ мкм	
		C ₄ AF	C ₄ (A,F)H ₁₃ – гексагональные фазы	На пространственной сетке AFt – фаз отлагается CSH	

Стадия эволюционного маршрута	Исходные минералы	Физико-химические процессы и продукты гидратации			
		На поверхности твердой фазы	В межзерновом объеме		
			Жидкая фаза + твердая фаза	Поры	
Самоорганизованное структурообразование	Лимитируется процессами диффузии компонентов (диффузионный контроль)	Период замедления (12 ч – 7 сут)			
		C ₃ S	Основная масса подвергается гидратации по двум механизмам: Образование и рост «внутреннего продукта» (морфологический тип IV), граница раздела распространяется в зерно, отсутствует диффузия молекул воды через «внутренний продукт»; Образование «внешнего продукта» за счет взаимодействия CSH с Ca(OH) ₂ с образованием оболочки гелевидных частиц CSH (II). Внешний и внутренний продукт (δ ≈ 10 мкм, C/S ≈ 1,6), между зерном цемента и оболочкой зазор (δ ≈ 0,5 мкм)	Свободная вода с обычным химическим потенциалом Капиллярно-связанная вода Адсорбционная вода Ca(OH) ₂ гексагональные пластины Ø = 10 – 100 мкм	Капилляры d ≥ 10 – 100 мкм Капилляры d = 100 – 1000 нм Нанопоры d = 10-20 нм
		C ₂ S	Через 1 сутки гидратация с образованием высокоосновных CSH (II)		
		C ₃ A	Через 18 ч вторичная гидратация с образованием длинных прутиков этtringита и алломоферритной фазы с образованием моносольфоалюмината кальция C ₆ AS ₃ H ₃₂ + 2C ₃ A + 4H → 3C ₄ ASH ₁₂ Образуется «внутренний продукт» – внутри оболочки в результате продолжающейся гидратации. Через 1 – 3 сут. Внутри оболочки в результате гидратации C ₃ A и фазовых превращений этtringита образуются гексагональные пластинки гидроалюминатных фаз	Кристаллы этtringита и AFt – фаз l ≈ 2 – 10 мкм	
		C ₄ AF	Вторичная гидратация		
		Период медленного взаимодействия (> 7 сут)			
		C ₃ S C ₂ S	Через 14 сут. Образующегося «внутреннего продукта» становится достаточно для заполнения зазора между зерном и оболочкой; «внешний продукт» становится более волокнистым. CSH внешний, волокнисто-игольчатый (C/S ≈ 2,6 - 2,7), в данной фазе присутствуют алюминатные фазы – включения. CSH внутренний, аморфно-кристаллический (C/S ≈ 1,7 - 2,0).	Свободная вода с обычным химическим потенциалом Капиллярно-связанная вода Адсорбционная вода Ca(OH) ₂ гексагональные пластины Ø = 100 мкм	Капилляры d ≥ 10 – 100 мкм Капилляры d = 100 – 1000 нм Нанопоры d = 10 – 20 нм
		C ₃ A	Кубический C ₃ AH ₆ , гиббсит Al(OH) ₃	Кристаллы этtringита и AFt – фаз l ≈ 2 – 10 мкм	
		C ₄ AF	C ₃ (A,F)H _n -фазы кубические, Fe(OH) ₃ Через 3 года Ca ₃ (A,F)H ₆ ; в десятилетнем возрасте C ₃ (A,F)H ₈ и гидрокарбоалюминат кальция C ₄ (A,F)·CO ₂ ·12H ₂ O		

Таблица 2

Физико-химические процессы и факторы управления формированием микро- и наноструктуры полиминеральных гидратационных систем твердения в рамках эволюционного маршрута обретения твердого состояния

Период гидратации цементной системы	Система	Систематика эволюционного маршрута гидратационной (цементной) системы твердения			
		Стадия	Физико-химические процессы	Факторы управления	Результат наномодифицирования
Начальный период (0-5 с)	Ц+В	Зарождения фазы	Смачивание, адсорбция, пептизация, образование линейных краевых дислокаций	$\gamma_{кр \rightarrow \Delta G_{кр}}$ $\gamma_{кр \rightarrow \Gamma_{кр}}$	Структурирование водызатворения; самопроизвольное диспергирование системы
Пред индукционный период (5с - 30 мин)	Ц+В		Физико-химическое растворение исходной фазы (зерна цемента) с образованием пересыщенного раствора; образование зародышей ПГ твердой фазы	$I_{ц}$ кристаллизации	Понижение энергии Гиббса процесса образования зародышей твердой фазы; ускоренное формирование молекулярного кластера
Индукционный период (30 мин – 2 ч)	Ц+В \Rightarrow ЦК (начало схватывания)	Рост частиц	Гидратация цементных зерен C_3S , C_3A , C_4AF , CaO , хемосорбция H_2O на активных центрах поверхности частиц, перестройка ПГ во ВГ на зернах цемента и в межзерновом пространстве, иммобилизация воды	$E_{акт}$ dV приращение объема новой фазы	Понижение энергии активации процесса гидратации, ускорение процесса передачи H^+ ионам, снятие поляризационных эффектов, регулирующих интенсивность протонизации вяжущего
Период ускорения (2 – 12 ч)	Ц+В \Rightarrow ЦК (конец схватывания)	Агломерация	Агломерация коллоидных частиц ВГ, кристаллизация и рост частиц $Ca(OH)_2$, образование пространственного каркаса портландита, коагуляция дисперсии и образование пространственного каркаса коллоидной структуры	$S_{уд}$ N_k ΔS раздела фаз $E_{аг}$	Формирование фрактальной сетки растворителя; ускоренное образование пространственного каркаса коагуляционной структуры
Период замедления (12 ч – 7 сут)	ЦК	Самоорганизованное структурообразование	Вторичная гидратация C_3A , C_4AF ; развитие пространственной коагуляционной структуры, перекристаллизация ВГ на поверхности цементных зерен в ПГ, начало срастания оболочек соседних зерен	Соотношение скрыто-кристаллических; Волокнисто-игольчатых; Пластинчато-призматических фаз	Изменение типа физико-химической адсорбции на границе раздела фаз; уменьшение объема системы (контракция)
Период медленного взаимодействия (> 7 сут)	ЦК		Коагуляционные контакты преобразуются в кристаллизационные, создание сплошного каркаса кристаллизационной структуры		Изменение структуры и свойств кристаллического сростка, цементирующего вещества

Характеристика факторного пространства

Используемые компоненты	Характеристика исходных компонентов	Варьируемые рецептурно-технологические факторы
Эталонная система		
Ц+В (1)	Цемент марки М500 ГОСТ 30515-97, ----- Вода дистиллированная ГОСТ 6709	1. Нормальная густота цементного теста; 2. Водоцементное отношение (В/Ц) = 0,33, 0,45
Модифицированные цементные системы		
Ц+В+НРЧ (2)	НРЧ: $m \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1. Массовая доля НРЧ: $\omega = 5 \%$ 2. В/Ц = 0,45
Ц+В+МК (3)	Микрокремнезем SiO_2	1. Массовая доля МК: $\omega = 12 \%$ 2. В/Ц = 0,45
Ц+В+СП (4)	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM)	1. Массовая доля СП: $\omega = 2 \%$ 2. В/Ц = 0,33
Ц+В+НРЧ+СП (5)	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM) ----- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марки ХЧ, ГОСТ 50418-992	1. Массовая доля НРЧ: $\omega = 5 \%$ 2. Массовая доля СП: $\omega = 2 \%$ 3. В/Ц = 0,33
Ц+В+МК+СП (6)	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM) ----- Микрокремнезем SiO_2	1. Массовая доля СП: $\omega = 2 \%$ 2. Массовая доля МК: $\omega = 12 \%$ 3. В/Ц = 0,33
Ц+В+НРЧ+МК+СП (7)	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM) ----- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марки ХЧ, ГОСТ 50418-992 ----- Микрокремнезем SiO_2	1. Массовая доля НРЧ: $\omega = 5 \%$ 2. Массовая доля МК $\omega = 12 \%$ 3. Массовая доля СП: $\omega = 2 \%$ 4. В/Ц = 0,33

Таблица 4

Результаты кинетики набора прочности цементного камня для различных систем

№	Используемые компоненты	Предел прочности при сжатии, МПа				
		1 сут.	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
1	Ц+В	6,4	20,5	35	37,5	51,4
2	Ц+В+НРЧ	4,6	9,6	13	15	16,7
3	Ц+В+МК	4,5	7,9	15,7	29,3	28,6
4	Ц+В+СП	5,6	6,8	23,6	38,7	55
5	Ц+В+НРЧ+СП	15,5	26,4	36	46,5	59,1
6	Ц+В+МК+СП	14,8	19,6	30,8	44	57,8
7	Ц+В+НРЧ+МК+СП	6,3	8	19,5	20,4	32,4

На рис. 1 - 3 представлена зависимость предела прочности при сжатии от времени твердения для различных систем.

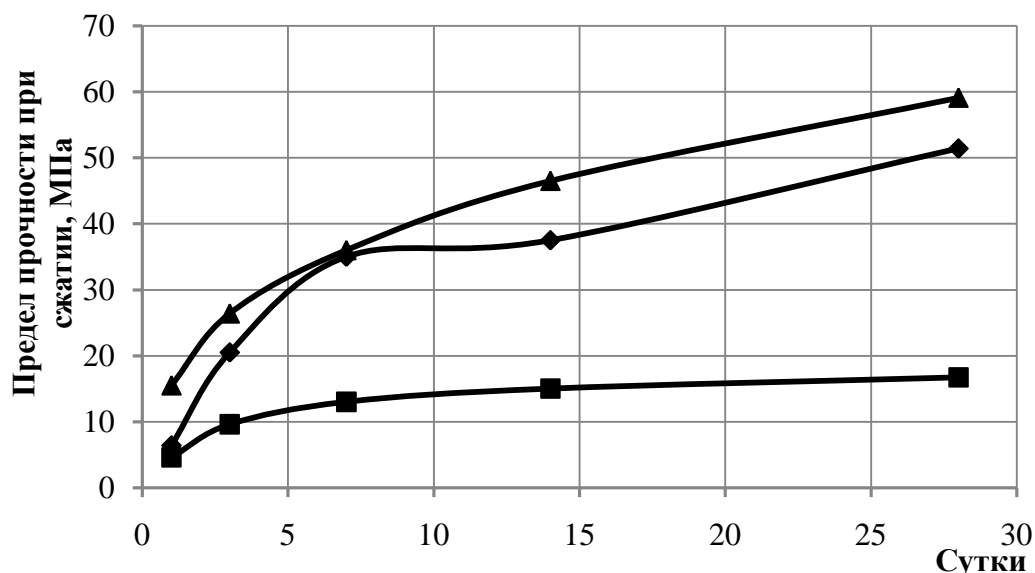


Рис. 1. Влияние НРЧ и системы НРЧ + СП на прочность от времени твердения:
▲ – система 5; ◆ - система 1; ■ – система 2 .

Согласно экспериментальным данным при сохранении водоцементного отношения 0,45 5 %-я добавка наноразмерных частиц кремнезема (система 2) заметно понижает прочностные показатели на протяжении всего периода твердения цементного камня (рис. 1) по сравнению с немодифицированной системой. Система, модифицированная НРЧ SiO₂ без суперпластификатора показала результат предела прочности на сжатие ниже, чем система 1 без модификаторов, что может говорить о сложности равномерного распределения данных дисперсных добавок по всему объему материала. Однако, с введением в систему 2-х% суперпластификатора, 5 % НРЧ (система 5) водоцементное отношение снижается, а прочность системы твердения увеличивается на 2 - 10 МПа.

Кинетика набора прочности для систем с МК приведена на рис. 2.

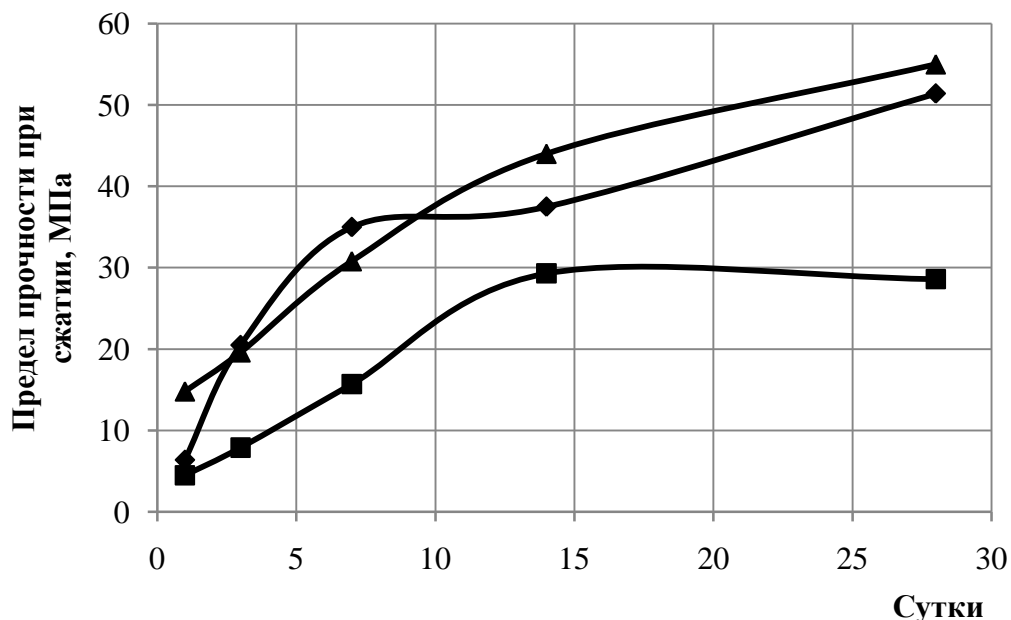


Рис. 2. Влияние МК и системы МК + СП на прочность от времени твердения:
▲ – система 6; ◆ - система 1; ■ – система 3 .

Согласно экспериментальным данным при сохранении водоцементного отношения 0,45, как и в предыдущем случае 12%-я добавка микрокремнезема(система 3) значительно понижает прочность при сжатии цементного камня (рис.2) по сравнению с системой 1 (Ц + В). А сочетание микрокремнезема с суперпластификатором(система 6) незначительно (на 2-8 МПа) повышает прочность и понижает В/Ц до 0,33.

Кинетика набора прочности систем с суперпластификатором представлена на рис. 3.

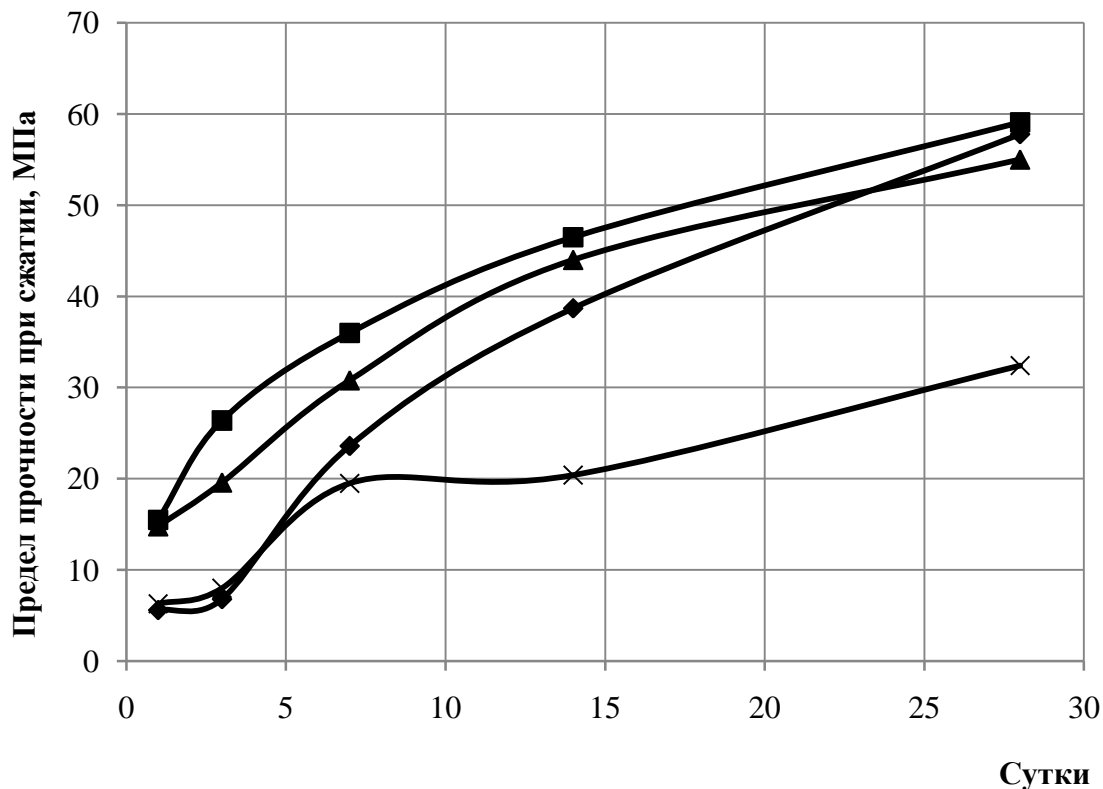


Рис. 3. Влияние суперпластификатора и различных систем с суперпластификатором на прочность от времени твердения:
▲ – система 6; ◆ - система 4; ■ – система 5; × – система 7.

При анализе характера кинетических кривых различных систем с использованием суперпластификатора можно утверждать, что при постоянном значении водоцементного отношения 0,33 совместное применение СП и НРЧ улучшает прочность цементного камня в большей степени, чем МК и СП. Однако, при введении комплексной добавки МК+НРЧ+СП (система 7) происходят деструктивные явления, которые приводят к изменению характера кинетики твердения и понижению прочности при сжатии цементного камня на 10 – 20 МПа.

Таким образом, согласно нашим экспериментальным исследованиям:самостоятельная добавка суперпластификатора(система 4) позволяет добиться более высоких прочностных характеристик цементного камня по сравнению с системой 1; наиболее высокие прочностные характеристики наблюдаются для системы НРЧ +СП.

Исходя из теоретических и экспериментальных исследований можно предположить, что механизм наномодифицирования может быть связан с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц, например, SiO₂ в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

Таким образом, технологические принципы наномодифицирования основываются на реализации следующих взаимосвязанных механизмов структурообразующего действия наноразмерных модификаторов [10]:

1) механизма, обеспечивающего 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 хемосорбционно связываемой ими воды уменьшать объем капиллярно-связанной и свободной воды, приводить к изменению реологических свойств цементного теста и бетонной смеси, к повышению их вязкости и пластической прочности;

2) механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и ускорения его;

3) механизма зонирования структуры твердения наноразмерными частицами (микрообъемы структуры твердения будут оказываться в поле энергетического, термодинамического влияния отдельных наноразмерных частиц, что может сопровождаться формированием организованной структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз);

4) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как субстанциональным признаком - химико-минералогическим составом частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной энергией).

Заключение. На основании обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований к наиболее эффективному технологическому приему наномодифицирования следует отнести использование комплексной добавки на основе наноразмерных частиц (например, SiO_2 стабилизированных современным суперпластификатором).

Список литературы

1. Баженов Ю. М. Нанотехнологии в строительстве и производстве строительных материалов // "Наносистемы в строительстве и производстве строительных материалов": сб. докладов участников круглого стола. МГСУ. Москва, 2007. С. 12 – 18.

2. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Коротких Д.Н. и др. Применение нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов научно - инженерная проблема, направление и примеры реализации // Строительные материалы. 2008. №2. С. 32 – 36.

3. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 101 – 104.

4. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // Международный конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. Воронеж. 2008. Т.1. Кн. 2. С. 424–429.

5. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1: общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82 – 95.

6. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 2: к проблеме концептуальных моделей наномодифицирования структуры // Строительные материалы. 2014. № 4. С. 73 – 84.

7. Пашенко, А.А. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. - Киев: Будівельник,- 1991.- 168 с.

8. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 152–162.

9. Артамонова, О.В. Исследование кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного комплексной нанодобавкой / О.В. Артамонова, О.Б. Кукина, М.А. Солохин // V международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", 26 – 29 ноября 2013 года, Москва. С. 638 – 640.

10. Коротких, Д. Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов/ Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М.Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. - 2009. - № 2. - С. 42 – 49.

Артамонова Ольга Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: Ol_artam@rambler.ru

Кукина Ольга Борисовна, к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00136@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 271-76-17.

УДК 547.56:621.039.327

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков, Чан Хай Данг, А.М. Хорохордин

Рассмотрен способ определения бисфенола А в эпоксидной смоле с применением гибридной методики, сочетающей тонкослойную хроматографию и цифровую цветометрию.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография (ТСХ), цифровая цветометрия, бисфенол А, эпоксидная смола

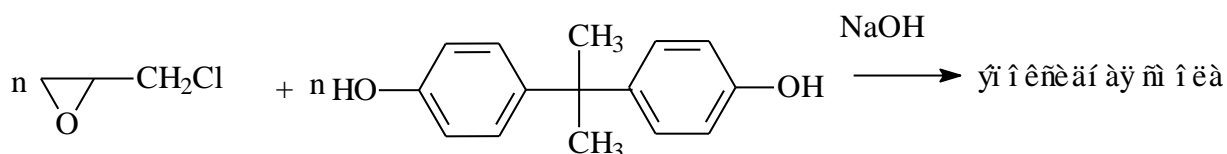
E.A. Khorokhordina, O.B. Rudakov, Tran Hai Dang, A.M. Khorokhordin

DETERMINATION OF BISPHENOL-A IN EPOXY BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

The technique to determine of bisphenol A using a hybrid methodology that combines thin-layer chromatography and digital colorimetry was considered.

Keywords: thin-layer chromatography (TLC), digital colorimetry, bisphenol A, epoxy resin.

Введение. Цветометрические методики все шире применяются в аналитической практике [1-7]. С помощью цифровой цветометрии можно контролировать концентрацию аналитов не только по параметрам цветности растворов аналитов [1,2,4], но и параметры цветности аналитов, сорбированных на твердой поверхности поризованных материалов [3,5,6,7]. Так, в работе [7] описана усовершенствованная методика контроля фенольного индекса в отделочных строительных материалах с применением тонкослойной хроматографии (ТСХ) в сочетании с цифровой цветометрией (ЦЦМ). Методика апробирована на модельных растворах и реальных объектах в анализе водных смывов с различных образцов отделочных материалов (обои, полимерная плитка, панели, линолеум). Актуальной эколого-аналитической задачей является разработка гибридных методик мониторинга экотоксикантов, в том числе фенольного типа. Поэтому тандем ТСХ – ЦЦМ был испытан для анализа эпоксидной смолы ЭД-20, которую активно применяют в строительной отрасли, на содержание в ней бисфенола А (БФА). Это вещество используется в течение 50 лет в качестве отвердителя в изготовлении полимеров и продуктов на основе пластмасс. Оно является важнейшим мономером в производстве эпоксидных смол [8], которые представляют собой продукты конденсации многоатомных фенолов, в частности БФА и эпихлоргидрина. Упрощенно реакцию получения эпоксидной смолы можно описать схемой:



Эпоксидные смолы представляют собой жидкие, вязкие или твердые прозрачные термопластичные продукты от светлого до темно-коричневого цвета. Они легко растворяются в ароматических растворителях, сложных эфирах, ацетоне, но не образуют пленок, так как не твердеют в тонком слое (пленка остается термопластичной).

Эпоксидные смолы в строительстве находят применение в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков, в лакокрасочных материалах, стеклопластике, для изготовления наливных полов. Они же используются в производстве эпоксидного клея, пропиточного материала вместе со стеклотканью для изготовления и ремонта различных корпусов, при изготовлении гидроизоляции помещений (пол и стены подвальных помещений, бассейны) и при изготовлении эмалей, лаков, шпатлевок и в качестве полуфабриката для производства других эпоксидных смол и добавок к ним [8]. В научной прессе развернулась дискуссия об умеренной или значительной вредности БФА [9]. В химической практике целесообразно контролировать соотношение БФА и других компонентов в реакции для получения оптимального по свойствам полимера. А значит, востребованы оперативные методики контроля над содержанием свободного БФА в конечном продукте.

Целью настоящего исследования стала разработка усовершенствованной методики определения БФА в эпоксидной смоле с применением ТСХ в сочетании с ЦЦМ.

В качестве объекта исследования выбрали эпоксидно-диановую неотвержденную смолу марки ЭД-20. В качестве реперного соединения выбрали фенол. Фенол и бисфенол А имели квалификацию х.ч. («Merck», Германия). Для извлечения БФА из смолы использовали смешанный растворитель, хорошо растворяющий смолу и БФА. Смешанные растворители, как правило, обладают эффектом синергизма при растворении веществ с относительно невысокой полярностью и умеренной гидрофильностью [10].

Результаты и их обсуждение. Результатом проведенных исследований стала процедура анализа, схема которого представлена на рис. 1.

Процедура анализа. С помощью стеклянной палочки брали навеску эпоксидной смолы ~ 0,5 г и помещали в сухую колбу емкостью 100 мл. По разности масс пустой колбы и с навеской определяли точную массу навески смолы. Затем пипеткой добавляли 10 мл бинарной смеси ацетонитрил–этилацетат (85:15 об.%) в колбу с навеской смолы. Колбу закрывали притертой пробкой и встряхивали 15 мин на орбитальном шейкере OS-20. После этого микрошприцом отбирали 5 мкл раствора для анализа методом ТСХ. Определение проводили на тонкослойной пластине марки Sorbfil (Краснодар), размером 12,5×5 см, сорбент – силикагель с зернением 5-12 мкм. Пластины помещали в стеклянную камеру с 30 мл подвижной фазы (хлороформ – этилацетат – уксусная кислота, 50:50:1). Для проявления хроматографических пятен БФА, как и фенола, применяли 2 цветных реакции: 1) 0,1 н. раствором KMnO_4 в разбавленной уксусной кислоте CH_3COOH (желтые пятна на розовом фоне); 2) смесь хлорида железа (III) и феррицианида (синие пятна) [3,7].

Для регистрации видеосигнала использовали портативный ручной сканер ION COPYCAT. Свежие изображения пятен сканировали и анализировали с помощью программы Adobe Photoshop (версия CS3). Полученные цветометрические данные представляли в виде лепестковых диаграмм (ЛД) с 6-ю осями в полярных координатах, отражающих значения интенсивности (F_i) цветовых координат в модели RGB в единой последовательности $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$, где индекс 1 и 2 относятся к 1-й и 2-й цветной реакции. Фигура ЛД, которую можно отнести к обобщенному идентификационному показателю, являются по своей сути вторичным цифровым сигналом. Его получали в программе Microsoft Excel, в которой реализован алгоритм расчета геометрических размеров ЛД – периметра и площади.

Идентификацию хроматографических зон осуществляли также по относительной скорости перемещения вещества на пластине (R_f). Для определения БФА использовали подвижную фазу хлороформ–этилацетат–уксусная кислота (50:50:1 об.%). Как видно из табл. 1, R_f основного компонента практически совпадает с R_f БФА и отличается от параметров удерживания низших фенолов, в частности, самого фенола.



Рис. 1. Блок-схема анализа эпоксидной смолы ЭД-20

Таблица 1.

Параметры удерживания фенола и БФА в элюирующей системе хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (50:50:1)

Вещество	R_f
Фенол	0,78
Бисфенол А (стандарт)	0,70
Фенольный компонент, выделенный из ЭД-20	0,68

Полученные из цифровых изображений параметры цветности двух реакций в виде ЛД подвергали морфометрическому анализу по методике, предложенной в работе [2]. На рис. 2 показаны построенные ЛД для фенола, БФА и фенольного компонента, содержащегося в образце эпоксидной смолы, а в табл. 2 приведены критерии подобия ε фигур ЛД, которые в статье [2] рекомендованы для дополнительной идентификации фенолов. Если размеры ЛД – периметр, или площадь зависят от концентрации аналита, то форма характеризует структуру вещества, как было установлено ранее [2]. Чем больше геометрические размеры ЛД, тем меньше концентрация. Однако БФА имеет 2 стерически незатрудненных гидроксильных группы, способных на цветные реакции, поэтому при одинаковых концентрациях ЛД фенола будет больше, чем ЛД бисфенола-А, что нами наблюдалось при построении градуировочных графиков. Как показывают величины коэффициентов ε для хроматографических пятен, полученных в одинаковых условиях (что важно для ЦЦМ), формы ЛД для БФА заметно отличается от эталонной формы ЛД фенола ($\varepsilon=0$) и близко к ε извлеченного из смолы идентифицируемого компонента фенольного типа, что указывает, как и величина R_f , на наличие в смоле свободного БФА, в котором, однако, присутствуют примеси других веществ, дающих те же цветные реакции, что и фенолы, возможно, это

гидроксibenзолы, или изомерные бисфенолы, для идентификации которых необходимы точные инструментальные методы, например, хромато-масс-спектрометрия.

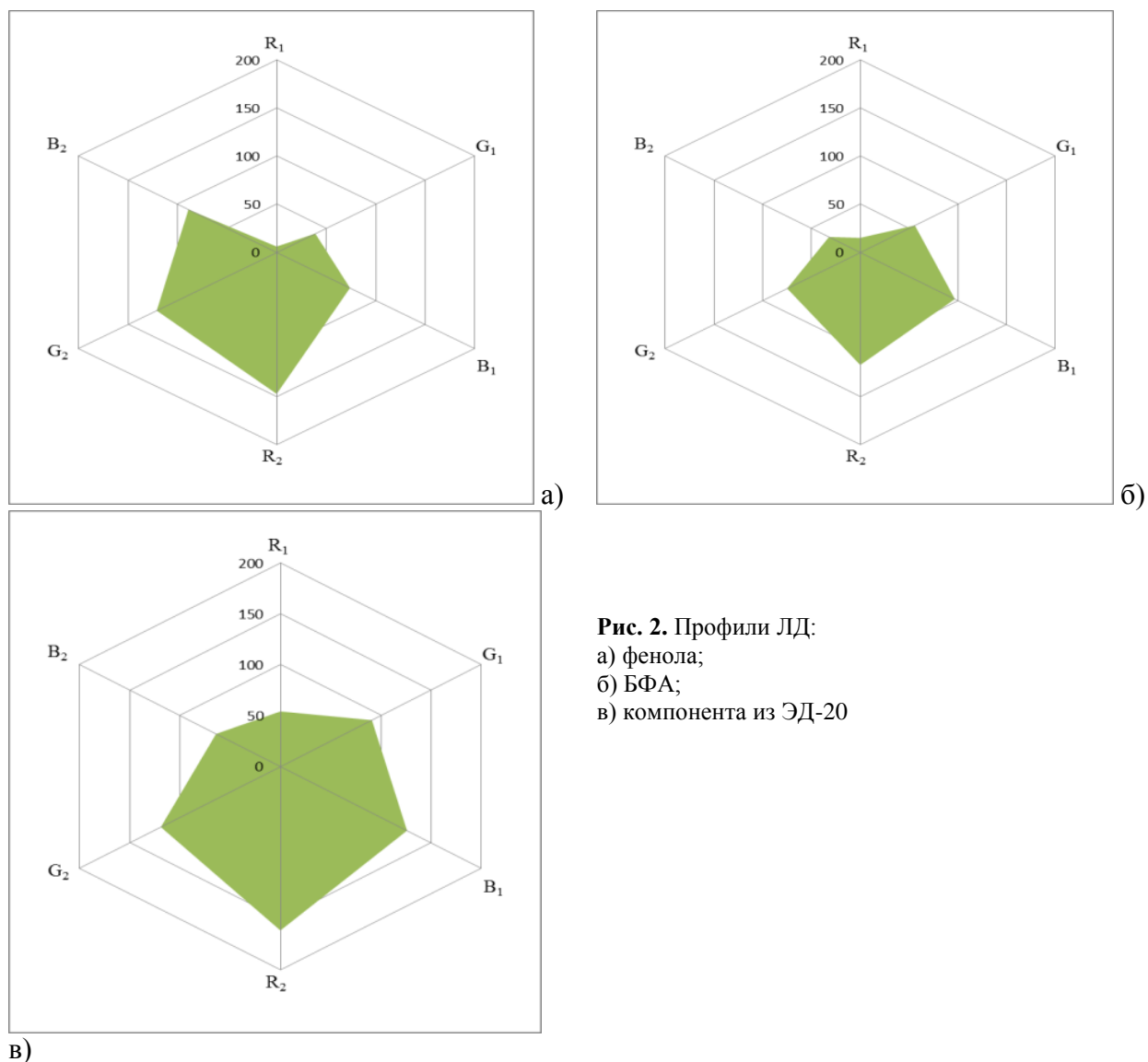


Рис. 2. Профили ЛД:
 а) фенола;
 б) БФА;
 в) компонента из ЭД-20

Таблица 2.
 Параметры подобия ϵ фигур ЛД для БФА, компонента из смолы ЭД-20 и фенола.

Вещество	ϵ
Фенол (эталон)	0,000
Бисфенол А	0,374
ЭД-20	0,369

В табл. 3 приведены результаты проверки правильности разработанного способа определения БФА в эпоксидной смоле методом ТСХ в сочетании с ЦЦМ методом «введено-найдено». Для сравнения приведены результаты проверки точности определения фенола в растворе смеси ацетонитрил-этилацетат (85:15).

Результаты определения концентраций гибридным методом ТСХ – ЦЦМ (n=5, P=0,95).

Вещество	Введено	Найдено			
		C(S), г/л	Относительная ошибка W, %	C(P), г/л	Относительная ошибка W, %
Фенол	0,10	0,102±0,004	4,2	0,092±0,007	7,3
Бисфенол А	0,10	0,088±0,008	9,5	0,088±0,011	9,1

Примечание: C(S) – концентрация, найденная по величине площади ЛД; C(P) – концентрация по величине периметра ЛД.

Выводы. Применение гибридного способа определения бисфенила А, сочетающего тонкослойную хроматографию и цифровую цветометрию повышает информативность хроматографического способа за счет увеличения количества регистрируемых аналитических сигналов. Наряду с параметрами хроматографического удерживания в идентификации учитываются интенсивности трех цветовых компонент двух цветных реакций, которые зависят не только от концентрации фенолов, но и их природы. Разработанная методика отличается элементарной простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа и может быть рекомендована для использования в малобюджетных цеховых лабораториях. В методике с применением тонкослойной хроматографии, в отличие от колоночной газовой или жидкостной хроматографии не требуется отделять смолу от раствора аналита с помощью экстракционных или сорбционных способов, так как смола остается на старте на пластине, применяемой одноразово.

Список литературы

1. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. ВГАСУ. Воронеж, 2013. 300 С.
2. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Головинский П.А., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий // Аналитика и контроль. 2012.– Т. 16, № 4. – С. 570-579.
3. Tran Hai Dang, Rudakov O.B., Khorokhordina E.A. Realization of the digital technologies in determination of phenols in water solutions by a method of a thin-layer chromatography // Tap chi khoa hoc & cong nghe (Journal of Science and Technology). – 2014. – V.16. – p. 167-170.
4. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Чан Хай Данг, Селиванова Е.Б. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов // Научный Вестник ВГАСУ. Серия:Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. – № 7. – С. 104-120.
5. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: -Красанд, 2009. - 264 с.
6. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана//Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 36-42.

7. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг. Тонкослойная хроматография и цветометрия в контроле фенольного индекса отделочных строительных материалов // Строительные материалы. 2014. – № 6. – С. 66-69.

8. Полимерные композиционные материалы: свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб. ЦОП «Профессия», 2011.- 560 с.

9. Жолдакова З.И., Сеницына О.О., Харчевникова Н.В. Современное состояние вопроса о токсичности бисфенола а при воздействии в дозах, близких к признанным безопасными // Токсикологический вестник. 2012. № 4. С. 19-25.

10. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитонов Л.А. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред // Журнал физической химии. 2007. т. 81. № 12. с. 2278-2283.

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

E-mail: chorochordina@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ.

E-mail: robi57@mail.ru. Tel: (473) 2-71-76-17.

Чан Хай Данг - аспирант кафедры химии Воронежского ГАСУ. E-mail: trandang299@gmail.com.

Хорохордин Алексей Митрофанович - руководитель Центра коллективного пользования Воронежского ГАСУ

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 614.84:544.45:691.115

Калач Е.В.

ДВУХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Разработана двухмерная модель процесса горения древесно-полимерного композита, учитывающая структуру и форму материала, характер его поджога, изменение формы образца в процессе горения. Модель позволяет исследовать различные стадии горения материала, найти минимальную концентрацию полимера, при которой композит становится негорючим. Разработана компьютерная программа для моделирования процесса горения.

Ключевые слова: моделирование, древесно-полимерный композит, горение, пожарная безопасность.

Kalach E.V.

TWO-DIMENSIONAL MODEL OF THE COMBUSTION PROCESS WOOD-POLIMERIC COMPOSITE MATERIAL

The two-dimensional model of process of burning of the wood--polymeric composite, considering structure and a material form, character of its arson, change of a form of a sample in the course of burning is developed. The model allows to investigate various stages of burning of a material, to find the minimum concentration of polymer at which the composite becomes nonflammable. The computer program for modeling of process of burning is developed.

Keywords: modeling, wood and polymeric composite, burning, fire safety.

Как известно, древесно-полимерные композиты (ДПК) являются перспективными конструкционными материалами, состоящими из цельной или фрагментированной древесины и полимерного связующего или пропитывающего вещества [1-5]. ДПК позволяют использовать отходы древесного производства (стружки, опилки), использовать низкоценную древесину. При изготовлении ДПК как правило производится формование древесно-полимерной массы в пластины различных типоразмеров, и прокат сложного профиля. Наиболее распространены ДПК двух видов: стружечно-полимерные композиты и пропитанная полимером древесина. Добавление полимера позволяет, как правило, снизить склонность древесины к горению, особенно при добавлении антипиренов.

Моделирование процесса горения ДПК, как и чистой древесины, является чрезвычайно сложной задачей, так как в модели необходимо воспроизвести комплекс физико-химических процессов, учесть структуру материала, воспроизвести переход материала одного типа в материал совершенно другого типа [6-8]. Разработка адекватных моделей процесса горения стала возможной только в последние годы, с появлением доступных суперкомпьютеров [8-9].

Цель данной работы заключалась в разработке метода моделирования процесса горения, учитывающего состав и структуру ДПК, исходную форму поджигаемого образца материала и изменение его формы в процессе горения.

В основу разработанной модели процесса горения взяли метод динамики частиц [6,9-11], который позволяет моделировать эволюцию различных сложных сред, в частности

имитировать изменение формы образца в процессе горения (рис. 1, а).

В рамках данного метода ДПК представляется состоящим из большого количества элементов малого размера и круговой формы. Элементы могут быть двух типов: древесина и полимер. Предлагаемая модель является двумерной: моделирование производится в вертикальной плоскости X–Z.

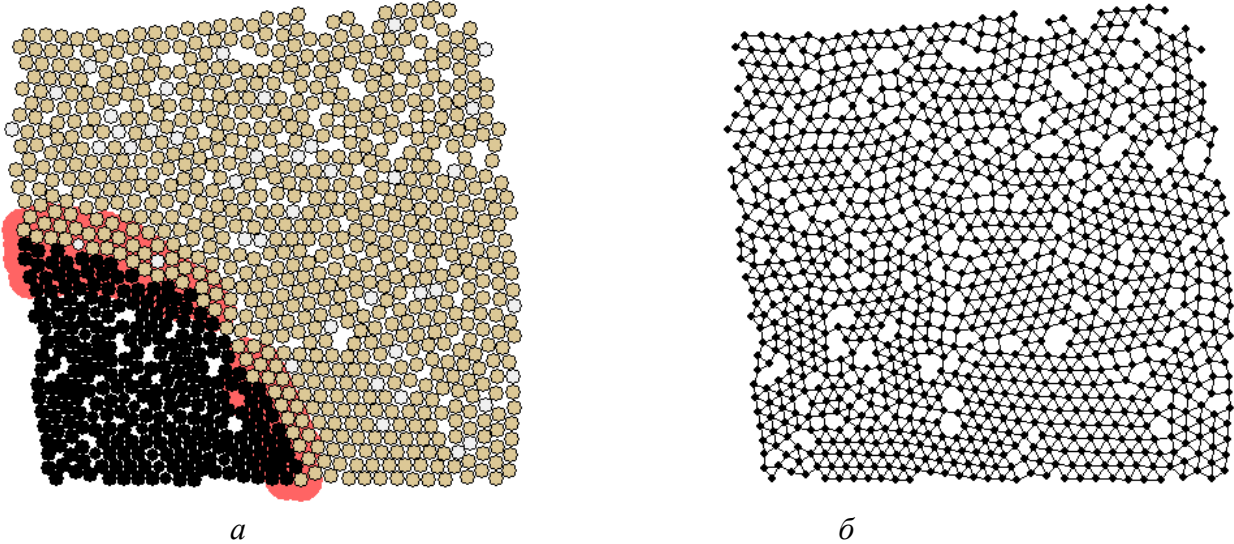


Рис. 1. Представление древесно-полимерного композита в модели (а) и соответствующая сетка для решения уравнения теплопроводности (б)

Механическое взаимодействие между двумя контактирующими элементами считается вязкоупругим. Уравнения движения элементов составляются на основе второго закона Ньютона:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\Sigma}} \left(\left\{ \begin{array}{l} c_{ij} \left(\frac{d_i + d_j}{2} - r_{ij} \right) \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} + k_{Bij} \left(r_{ij} - \frac{d_i + d_j}{2} \right) (v_{xi} - v_{xj}), \quad r_{ij} < \frac{d_i + d_j}{2} + \Delta d_B; \\ 0, \quad r_{ij} \geq \frac{d_i + d_j}{2} + \Delta d_B; \end{array} \right. \right); \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = -m_i g + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\Sigma}} \left(\left\{ \begin{array}{l} c_{ij} \left(\frac{d_i + d_j}{2} - r_{ij} \right) \frac{(z_i - z_j)}{r_{ij}} + k_{Bij} \left(r_{ij} - \frac{d_i + d_j}{2} \right) (v_{zi} - v_{zj}), \quad r_{ij} < \frac{d_i + d_j}{2} + \Delta d_B; \\ 0, \quad r_{ij} \geq \frac{d_i + d_j}{2} + \Delta d_B; \end{array} \right. \right), \end{array} \right. \quad (1)$$

где i – номер элемента; m_i и d_i – масса и диаметра i -го элемента; x_i, z_i – декартовы координаты элемента; t – время; N_{Σ} – количество элементов; j – номер элемента, возможно контактирующего с i -м элементом; c_{ij} и k_{Bij} – коэффициенты жесткости и вязкости взаимодействия элементов i и j ; r_{ij} – расстояние между центрами элементов i и j ; v_{xi}, v_{zi} – декартовы составляющие скорости i -го элемента; d_{ij0} – расстояние ограничения взаимодействия между элементами; d_B – расстояние ограничения взаимодействия между элементами g – ускорение свободного падения.

Численное интегрирование уравнений движения производится методом Рунге-Кутты второго порядка:

$$\begin{aligned} x_i^{\tau+1} &= x_i^{\tau} + v_{xi}^{\tau} \cdot \Delta t + a_{xi}^{\tau} \cdot (\Delta t)^2 / 2; \quad v_{xi}^{\tau+1} = v_{xi}^{\tau} + a_{xi}^{\tau} \cdot \Delta t; \\ z_i^{\tau+1} &= z_i^{\tau} + v_{zi}^{\tau} \cdot \Delta t + a_{zi}^{\tau} \cdot (\Delta t)^2 / 2; \quad v_{zi}^{\tau+1} = v_{zi}^{\tau} + a_{zi}^{\tau} \cdot \Delta t, \end{aligned} \quad (2)$$

где i – номер элемента, τ и $\tau+1$ – индексы текущего и следующего временного шага; Δt – шаг интегрирования по времени; x_i , v_i , a_i – координата, скорость, ускорение элемента.

Свойства компонентов ДПК (древесины, полимера) закладываются в механические свойства отдельных элементов. При этом свойства элементов определяются пятью параметрами: массой, диаметром, коэффициентами жесткости, вязкого трения, ограничения взаимодействия. Данные параметры рассчитываются по табличным значениям плотности, модуля упругости, предельной деформации при испытании на разрыв.

Перед началом компьютерного эксперимента по поджогу образца ДПК, элементы располагаются в области пространства квадратной формы (соответствующей размерам 2x2 см). Благодаря просчету механического движения элементов образец материала деформируется в процессе горения (рис. 1, а) и приобретает сложную форму, отличную от квадратной.

Количество элементов в предлагаемой модели составляет порядка 1010, однако может быть увеличено до 10^4 – 10^6 для решения более сложных задач, требующих высокого пространственного разрешения модели.

Моделирование распространения тепла в материале производится на основе решения уравнения теплопроводности, которое в общем виде записывается следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = (\nabla, \chi(\vec{r}, t) \nabla T(\vec{r}, t)) + Q(\vec{r}, t), \quad (3)$$

где $T(\vec{r}, t)$ – распределение температуры в пространстве и его изменение с течением времени; \vec{r} – радиус вектор исследуемой точки пространства; t – время; $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$ – дифференциальный оператор набла; x , z – декартовы координаты исследуемой точки пространства; \vec{i}, \vec{k} – единичные векторы в декартовом пространстве; $(\ , \)$ – скалярное произведение; $\chi(\vec{r}, t)$ – коэффициент температуропроводности вещества (в общем случае зависит от положения в пространстве и времени); $Q(\vec{r}, t)$ – изменяющееся с течением времени поле источников нагрева и охлаждения. Коэффициент температуропроводности может быть выражен через коэффициенты теплопроводности κ , теплоемкости c и плотность вещества ρ следующим образом: $\chi = \kappa / (c \cdot \rho)$.

Из-за чрезвычайной сложности уравнения (3), оно допускает аналитическое решение лишь в простейших, оторванных от реальности, случаях (одномерное приближение, строго прямоугольная форма образца, постоянный коэффициент χ и т.д.). Поэтому, для предлагаемой в настоящей работе универсальной модели горения, решение уравнения (3) ориентируется на использование сеточных конечно-разностных численных методов [3].

В модели используется нерегулярная сетка, узлами которой являются центры элементов (рис. 1, б). При использовании данной сетки на каждом шаге интегрирования τ производится расчет повышения температуры текущего элемента за счет перехода тепла от более нагретых соседних элементов по конечно-разностным формулам вида:

$$T_{Pi}^{\tau+1} = T_{Pi}^{\tau} + \chi_{ij} \frac{T_{Pj}^{\tau} - T_{Pi}^{\tau}}{r_{ij}} \Delta t, \quad (4)$$

где χ_{ij} – коэффициент передачи температуры от элемента j элементу i .

В ходе компьютерного эксперимента, в начальный момент времени производится "поджог" образца: нескольким элементам из левого нижнего угла образца придается температура $T_{П} = 500$ °С выше критической температуры, при которой начинается горение материала $T_{К} = 300$ °С. После "поджога", в зависимости от склонности образца к горению начинается постепенное распространение пламени от области поджога.

В модели считается, что каждый элемент материала обладает определенным запасом C_i химических веществ, которые высвобождаются при нагреве и поддерживают горение (являются источником теплоты). Параметр C_i в ходе горения каждого элемента уменьшается от 1 до 0 (элементы с $C_i = 0$ представляют собой "выгоревшие" элементы и отмечены на рисунках черным цветом). Горение каждого элемента начинается при превышении его температуры выше T_k . Для эффектного визуального представления процесса горения считается, что элемент окружен "пламенем", если его температура превышает 700°C .

В модели размер элементов d_i уменьшается при их сгорании, то есть с уменьшением концентрации горючих веществ C_i .

$$d_i = d_i(C_i) = d_1 + C_i \cdot k_d, \quad (5)$$

где d_1 – диаметр "выгоревшего" элемента; $(d_1 + k_d)$ – исходный диаметр элемента.

Скорость горения элемента считается пропорциональной температуре и подчинится уравнению:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_r T_i, \quad (6)$$

где k_r – коэффициент скорости горения.

В модели элементы полимера, по сравнению с элементами древесины, имеют более высокий коэффициент теплопроводности, более низкий коэффициент теплоотдачи при горении, сильнее уменьшаются в размерах при сгорании. Благодаря этим факторам даже при незначительной концентрации полимера (около 5 %) горение в ДПК не поддерживается.

Для реализации предлагаемого метода моделирования разработана компьютерная программа "Программа для моделирования процесса горения древесно-полимерного композита" на языке Object Pascal в интегрированной среде программирования Borland Delphi 7 (рис. 2)[6].

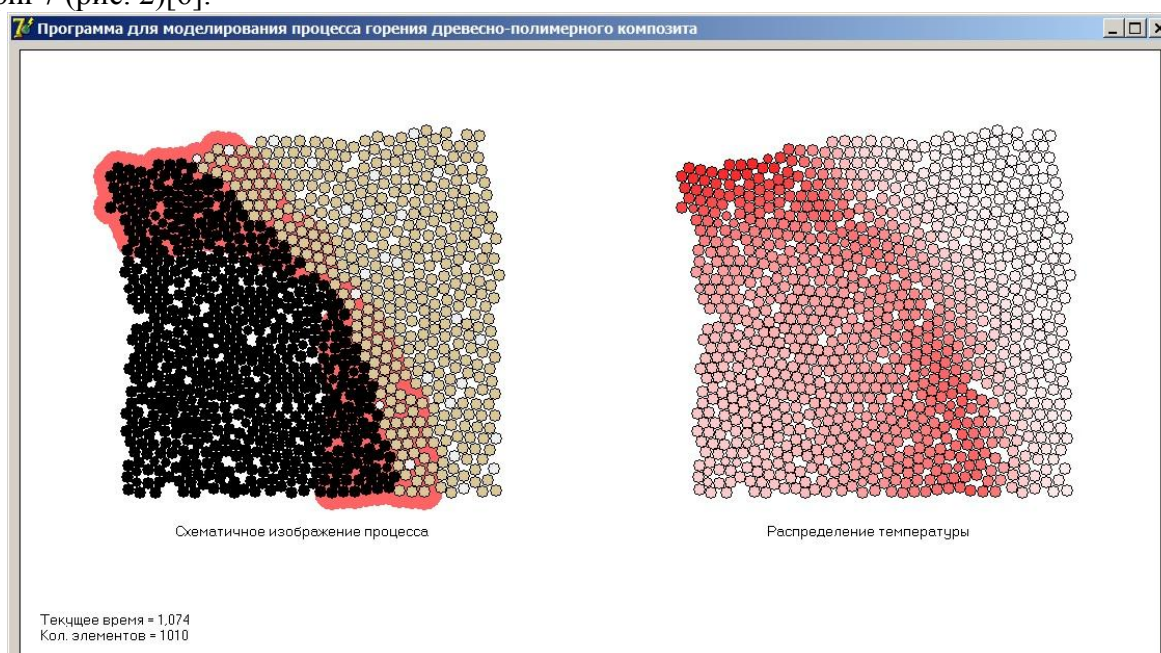


Рис. 2. Вывод результатов моделирования в "Программе для моделирования процесса горения древесно-полимерного композита"

Программа предназначена для моделирования процесса горения образца ДПК с заданным составом квадратной формы. В тексте программы могут быть заданы состав композита, геометрические параметры образца материала, физические и химические свойства компонентов, алгоритм поджигания образца. В процессе работы программа выводит схематичное изображение горящего или тлеющего образца, а также карту

распределения температуры в образце.

Визуальное сравнение результатов моделирования с реальными фотографиями горящих древесно-полимерных материалов позволяет утверждать, что модель с высокой адекватностью воспроизводит процесс горения. В частности, модель воспроизводит основные стадии горения объекта (рис. 3): начальный поджог (стадия 1 на рис. 3), начало распространения пламени (стадия 2), охват пламенем всего образца (стадия 3), полное прогорание образца (стадия 4). Теплофизические процессы в образце удобно оценивать по карте распределения температуры (рис. 3, правый ряд иллюстраций).

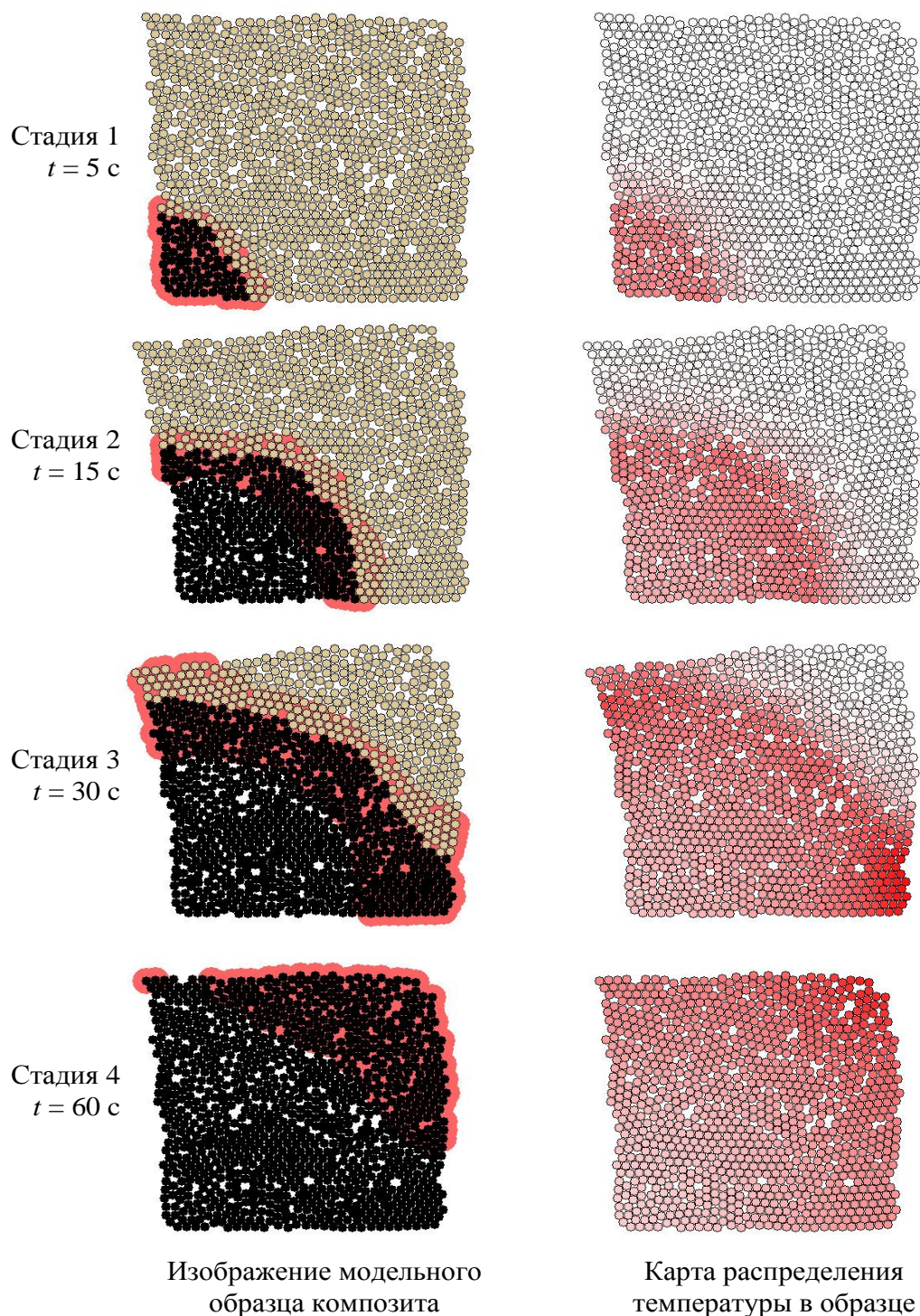


Рис. 3. Стадии горения чистой древесины в модели

Модель позволяет установить, при какой минимальной концентрации полимера с заданными свойствами в ДПК материал не является горючим. Для решения такой задачи была проведена серия компьютерных экспериментов по поджогу образцов ДПК с концентрацией полимера 20, 10, 6, 4 % (рис. 4).

Обнаружено, что при высокой концентрации полимера (более 4 %) устойчивого горения образца не происходит: с уменьшением концентрации полимера лишь увеличивается область начального тления материала. При этом из-за высокого содержания полимера и высокой его теплопроводности область горения быстро охлаждается и не происходит вовлечение в процесс горения соседних элементов материала. При концентрации же полимера менее 4 %, он практически не уменьшает способность древесины к горению, поэтому наблюдается устойчивое горение ДПК.

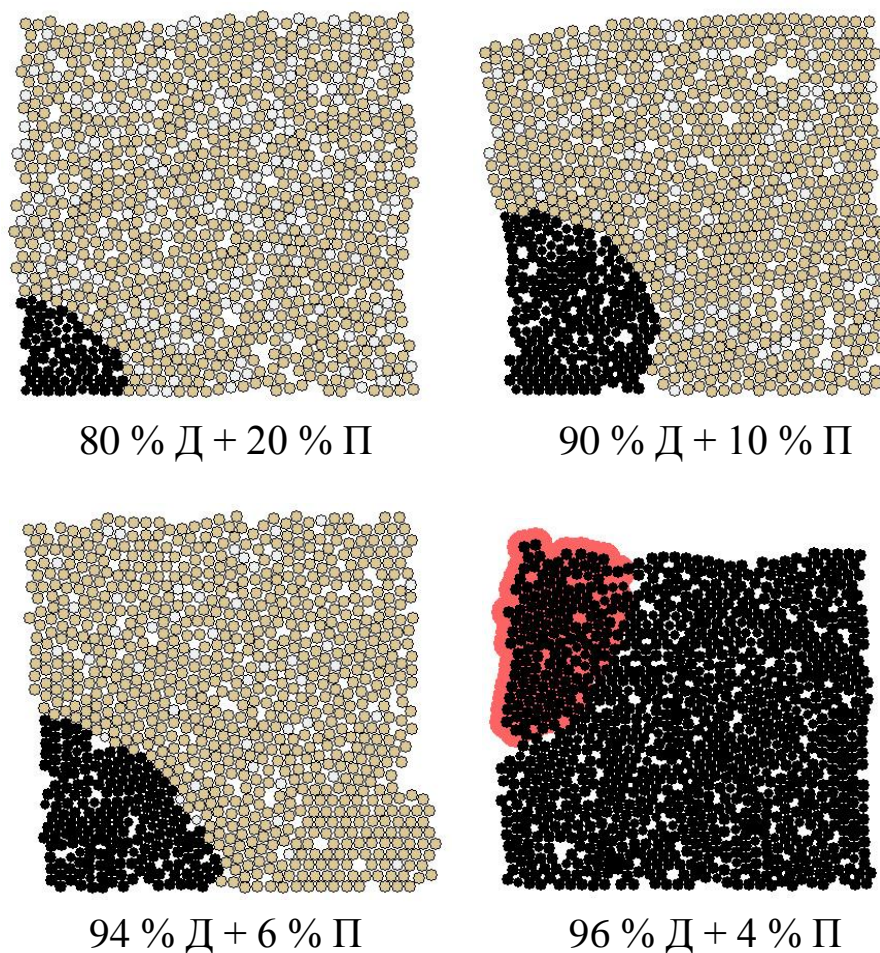


Рис. 4. Конечный результат моделирования углового поджога образцов ДПК различного состава (в подписях буква "Д" означает древесину, "П" – полимер)

Разработанная математическая модель горения является в высокой степени универсальной:

- позволяет моделировать ДПК различного состава и структуры;
- позволяет моделировать ДПК различной геометрической формы, в том числе сложные пространственные конструкции;
- позволяет воспроизводить механическое поведение объектов в процессе горения, в том числе деформацию и обрушение конструкций и сооружений.

В то же время в работе представлены только первые шаги в моделировании горения ДПК, и в настоящее время ведется работа по дальнейшему повышению адекватности

модели.

Заключение. Таким образом, разработана и апробирована двухмерная модель процесса горения древесно-полимерных композитных материалов, учитывающая структуру и форму материала, характер его поджога, изменение формы образца в процессе горения. Модель позволяет исследовать различные стадии горения материала, находить минимальную концентрацию полимера, при которой древесно-полимерный композит становится практически негорючим. Разработана компьютерная программа для моделирования процесса горения.

Список литературы

1. Ефимова Т.В., Ищенко Т.Л., Красиков А.И., Шаталова К.Д. Древесно-полимерный композит - перспективная новинка//Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 4-3 (9-3). С. 27-30.
2. Глазков С.С., Снычева Е.В., Альбинская Ю.С., Рудаков О.Б. Физико-механические и энергетические характеристики модифицированной древесины березы//Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 168-174.
3. Глазков С.С., Поляков В.А., Суровцев И.С., Рудаков О.Б. Экологически чистые композиты на основе вторичного полиэтилена и растительного сырья//Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2012. № 3. С. 112-118.
4. Глазков С.С. Строительные композиционные материалы на основе вторичных материалов промышленности//Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2009. № 2. С. 38-43.
5. Глазков С.С., Рудаков О.Б., Снычева Е.В. Анализ термодинамической совместимости наполнителя и связующего в древесно-полимерных композитах. Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 5. С. 102-106.
6. Калач А.В., Атапин А.А., Калач Е.В. Моделирование процесса горения древесно-полимерного композита//Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2014. № 3. С. 21-27.
7. Пузач С.В. Методы расчета тепломассообмена при пожаре в помещении и их применение при решении практических задач пожаровзрывобезопасности. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. – 336 с.
8. Пузач С.В., Абакумов Е.С. Модифицированная зонная модель расчета термогазодинамики пожара в атриуме // Инженерно-физический журнал, 2007. – Т. 80. – № 2. – С. 84-89.
9. Советов Б. Я., Яковлев С. А. Моделирование систем: учебное пособие – М.: Высш. шк., 1998. – 319 с.
10. Hoover W.G. Atomistic Nonequilibrium Computer Simulations // Physica A. – 1983. – Vol. 118. – P. 111-122.
11. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение тел с микроструктурой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 304 с.

Калач Елена Владимировна – к.т.н., доцент Воронежского института Государственной противопожарной службы МЧС России (Воронеж), E-mail: evkalach@gmail.com

УДК 504.03

Е.А. Жидко, А.О. Жидко, В.С. Муштенко

ПРОБЛЕМЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ХОЗЯЙСТВУЮЩИХ СУБЪЕКТОВ

Рассматривается современное состояние хозяйствующих субъектов как источника экологической опасности, их перспективные направления как элемента эколого-экономической устойчивости в реально складывающейся и прогнозируемой Геополитической, др. обстановке краткосрочного, среднесрочного и долгосрочного периодов XXI века.

Ключевые слова: экологическая безопасность, устойчивость, экологический менеджмент

Е.А. Zhidko, A.O. Zhidko, V.S.Mushtenko

PROBLEMS AND CURRENT STATE OF ENVIRONMENTAL SAFETY ECONOMIC ENTITIES

Describes the current state of economic entities as a source of environmental hazards, their promising areas as part of an ecological-economic sustainability in really developing and projected Geopolitical, and other setting short-, medium- and long-term periods of the XXI century.

Key words: environmental safety, sustainability, environmental management

Вступление России в ВТО предполагает соблюдение огромного комплекса экономических, правовых, социальных, экологических стандартов, которые коснутся буквально всех сфер экономической жизни [1-4]. Согласно требованиям ООН экологический аспект рассматривается как один из главных аргументов международного аспекта [5]. Требования пакета документов международного менеджмента должны рассматриваться в контексте Концепции органического роста. Это значит, что экологическая безопасность (ЭБ) является одним из главных аргументов глобальной безопасности и устойчивости развития планеты Земля, её регионов, их хозяйствующих субъектов (ХС).

На этом фоне сложилась практика пренебрежения нормами ЭБ руководителями ХС др. лицами, принимающими решения (ЛПР). При этом они явно не владеют информацией о возможных последствиях для них самих, руководимой ими организации, личности, общества, государства (ЛОГ). Такими последствиями являются: утрата конкурентоспособности как самого ХС, так и его продукции; развитие локального кризиса с угрозой его перетекания в другие сферы деятельности (например, социально-эколого-экономическую); угроза возникновения информационных конфликтов во внешней и внутренней среде ХС, их перерастания в международные, внутристрановые, корпоративные и межличностные «холодные» войны. И, если несовершенство норм, механизмов регулирования и санкций, предусмотренных нормативно-правовыми документами по ЭБ, позволяют злоумышленникам уйти от ответственности за свои противоправные действия, то их, рано или поздно, настигнет кара за ущерб, причинённый в других сферах деятельности (политической, нормативно-правовой, социально-эколого-экономической, технологической, информационной) [6,7].

В то же время пренебрежение требованиями по ЭБ несёт угрозы закономерного возникновения антропогенных катастроф, появления чрезвычайных ситуаций, необходимости предвидения которых и управления ими занимает особое место в Доктрине информационной безопасности (ИБ) России [8].

Учитывая независимость законов развития природы и общества от воли и сознания человека, следует в особую группу выделить угрозы возникновения природных катаклизмов, т.е. стихийных бедствий. Они несут, как правило, неприемлемые для общества последствия в виде разрушений народного хозяйства и гибели населения. Отсюда ущерб как функция:

- стратегий пренебрежения действующими нормами, стандартами и правилами обеспечения ЭБ ХС. Такая стратегия создаёт состояние напряжённости в обществе, грозит возникновением предкризисной ситуации;

- отсутствия учёта объективных законов развития природы и общества. Нежелание их познания и использования на практике также можно рассматривать как стратегию, которая несёт угрозу банкротства и гибели рассматриваемых ХС [9].

Например. В работе [7] показано, что в современных условиях основной режим работы ХС – стратегический паритет с конкурентами. Состояние ЭБ ХС целесообразно представить в виде ограничений на необходимые значения вероятностей (т.е. область их определения, Ω_p) достижения генеральной и частных целей ХС, его системы ИБ, их элементов по ситуации и результатам (т.е. по цели, месту, времени, диапазону условий и полю проблемных ситуаций [10]) в статике и динамике новых условий XXI века. На рис.1 представлена шкала оценки состояний ЭБ ХС [7].

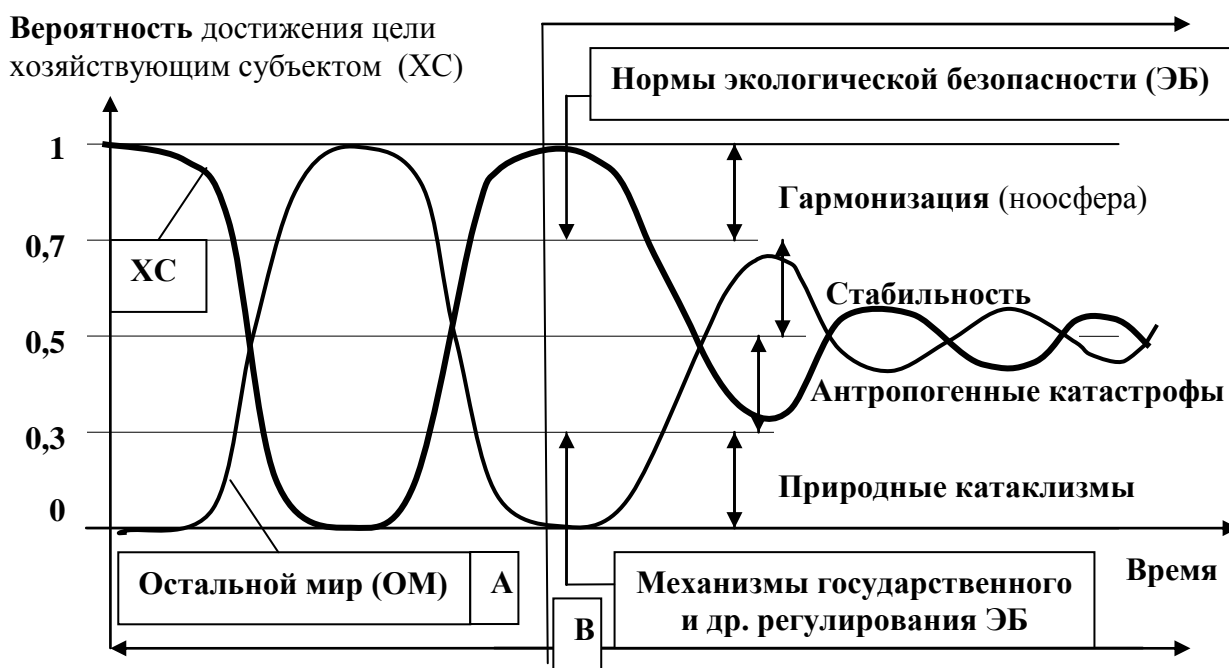


Рис. 1. Шкала оценки состояний экологической безопасности ХС

где: ХС – компания, элементы которой или она в целом относятся к объекту защиты; А – Система информационной безопасности (СИБ) ХС либо отсутствует, либо не эффективна; В – зона безопасного и устойчивого развития ХС в стабильно поддерживаемом режиме стратегического паритета и динамического равновесия с остальным миром в процессе состязательности с ним.

Согласно ей, область определения возможностей достижения целей, Ω_p , по обеспечению ЭБ исследуемого ХС устанавливается с помощью следующих правил:

- если $\Omega_p = 0,7 - 1$, то достигнута гармонизация в отношениях человека с природой и обществом. Производитель и его продукция обладают конкурентными преимуществами на внешних и внутренних рынках, что способствует получению им вполне определенной выгоды (в экономике ассоциируется с возможностями получения сверхприбыли);

- если $\Omega_p = 0,5 - 0,7$, то применяемые методы и системы обеспечения ЭБ отвечают действующим нормам, которые несут угрозу антропогенного воздействия на человека, общество и природу, но с приемлемыми последствиями. Производитель и его продукция сохраняют свою конкурентоспособность, но получение им необходимой выгоды существенно зависит от конъюнктуры рынков, как результата состязательности конкурирующих сторон. Отсюда угрозы упущенной выгоды;

- если $\Omega_p = 0,3 - 0,5$, то появляются угрозы антропогенного воздействия с неприемлемыми последствиями, следствием которых может стать утрата конкурентоспособности производителя и его продукции на внешних и внутренних рынках. Это несёт угрозу банкротства, развития кризиса, выхода из бизнеса, применения санкций к производителю с неприемлемыми для него последствиями;

- если $\Omega_p = 0 - 0,3$, то есть угроза гибели производителя и его продукции, как закономерный результат: либо природных катаклизмов, над которыми человек не властен; либо отсутствия адекватной реакции на названные выше угрозы и природные катаклизмы. И то, и другое несёт неприемлемый ущерб для ЛОГ, окружающей среде (ОС).

Тогда, предложенный в [7] путь достижения глобальной безопасности и устойчивости развития на основе долгосрочных скоординированных (по цели, месту, времени и диапазону условий) действий всех членов мирового сообщества (МС) в процессе его взаимодействия с природой в современных условиях возможен за счёт:

- проведения политик интеграции стран (их интеграционных блоков) в мирохозяйственные связи и глобализации экономики;

- создания мирового правительства на базе группы G20, наделения его функциями контроля и управления состоянием мировой экономики, включая необходимость выполнения требований по ЭБ в XXI веке;

- скоординированных действий группы G20 и Green Peas;

- реализации этих функций с учётом внутрисистемных и межсистемных связей систем социально-эколого-экономических и национальной безопасности отдельных стран (их интеграционных блоков) с МС;

- информационного мониторинга поля проблемных ситуаций, возникающих во внешней среде организации; контроллинга возможности появления поля проблемных ситуаций в её внутренней среде; диагноза состояния ХС и тенденций его развития по результатам исследования на логико-математических моделях взаимосвязанного функционирования и развития внешней и внутренней среды в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке [10,11];

- прогнозирования угроз устойчивому (антикризисному) развитию ХС, их источников и степени опасности [12];

- оценки вклада в них экологических угроз как функции информационных рисков в экологии, которые определяют эффективность мониторинга, контроллинга, правильность и своевременность постановки диагноза [10,11];

- прогнозной оптимизации адаптивных способов и средств обеспечения требований по безопасному устойчивому (антикризисному) развитию ХС в XXI веке, одним из главных аргументов которых становятся требования по ЭБ [7];

Таким образом, прогнозирование загрязнения, получение достоверной информации о состоянии ОС возможно только при условии наличия большого количества данных. В результате представляется возможным сформулировать рекомендации по путям решения проблемы глобальной оптимизации с учётом результатов проведенных исследований и экологического фактора [10-15].

В своём послании Федеральному собранию на 2014 год президент РФ поставил задачу создания современной эффективной системы управления в природоохранной сфере. Для чего необходимо уже сейчас решить следующие вопросы:

- оценить реальное состояние всех загрязнённых территорий и рассматривать результаты такой оценки как стартовый уровень для осуществления программ минимизации негативного воздействия на ОС и накопленного ранее экологического ущерба;

- разработать нормативы качества ОС с учётом особенностей состояния конкретных территорий;

- сформировать экологическое мышление у нашего гражданского общества, привить ему сознание о необходимости ведения здорового образа жизни, как одного из главных условий для решения демографических проблем;

- критерием оценки эффективности органов власти на местах должны стать показатели качества ОС как одного из главных аргументов качества жизни и социально-экономического развития территорий.

Ключевую роль в решении таких вопросов играет Концепция формирования стратегического видения перспективных направлений развития теории и практики обеспечения ИБ систем управления ХС [10]. Тем более, что предупреждение угроз возникновения чрезвычайных ситуаций в результате возникновения природных катаклизмов и антропогенного воздействия человека на ОС является приоритетной задачей, согласно требованиям Доктрины [8]. В интересах формирования приоритетных рядов внешних и внутренних ХС следует воспользоваться в комплексе SEET (социум, экология, экономика, технологии) и SWOT анализом в контексте:

«цель – ситуация – проблемы – решения – побочные эффекты»;

« намерения и действия – противодействие им – ответные меры – т.д.».

Для проведения таких исследований необходимо иметь научно методическое обеспечение (НМО) и научно-практическое обеспечение (НПО) ИБ ХС. Такое обеспечение должно базироваться на теоретических, эффективных (эмпирических) и эвентологических исследованиях с использованием системы моделей, координат и измерительных шкал в контексте: синтаксис, семантика, математическое моделирование (иерархические, функциональные и процессные модели) взаимосвязанного развития внешней и внутренней среды ХС [7].

Исследования на таких моделях должны обеспечить выбор ниш перспективных рынков, в которых ХС способны оставаться конкурентоспособными на мировом уровне в реально складывающейся и прогнозируемой Геополитической, др. обстановке краткосрочного, среднесрочного и долгосрочного периодов XXI века.

С этой целью следует воспользоваться в комплексе:

- *методами портфельного анализа* конъюнктуры рынка, складывающейся в рассматриваемых нишах с учётом влияния на них проводимых внешних и внутренних политик, адекватных им механизмов регулирования, человеческого, природного, др. объективных и субъективных факторов;

- известными *законами экономического управления ХС* по форме хозяйствования 4С (самокупаемость, самофинансирование, самоуправление, самостоятельность) [7], его адаптации к изменениям ситуации и результатов в статике и динамике условий XXI века по форме хозяйствования 5С (4С плюс самоопределение функциональной полезности ХС для его внешней и внутренней среды);

- НМО и НПО Программы исследований ИБ, базирующейся на Едином алгоритме и единой шкале оценки состояния (ЕШОС) ХС, их СИБ.

Согласно вышесказанному, такой алгоритм должен содержать общую программу выполнения операций над входными информационными потоками и специальные подпрограммы.

Анализ состояния вопроса глобальной оптимизации в экологической сфере показал, что она должна базироваться на формировании синергетического (т.е. мультипликативного, интеграционного) эффекта в результате интеграции системы экологического менеджмента (СЭМ) в общую систему управления (рис.2.) [13,14].



Рис. 2. Формирование синергетического эффекта в результате интеграции системы экологического менеджмента в общую систему управления ХС

Тогда в интересах глобальной оптимизации следует принять в качестве базового алгоритма анализа состояния защищённости ХС от угроз нарушения его ЭБ с критическими и/или неприемлемыми последствиями, алгоритм, представленный на рис.3.

Ключевым фактором в нём является экспертиза качества реально полученной исходной информации ХС. Приоритетной задачей в этом случае является предупреждение возникновения чрезвычайных ситуаций и ликвидация их негативных последствий.

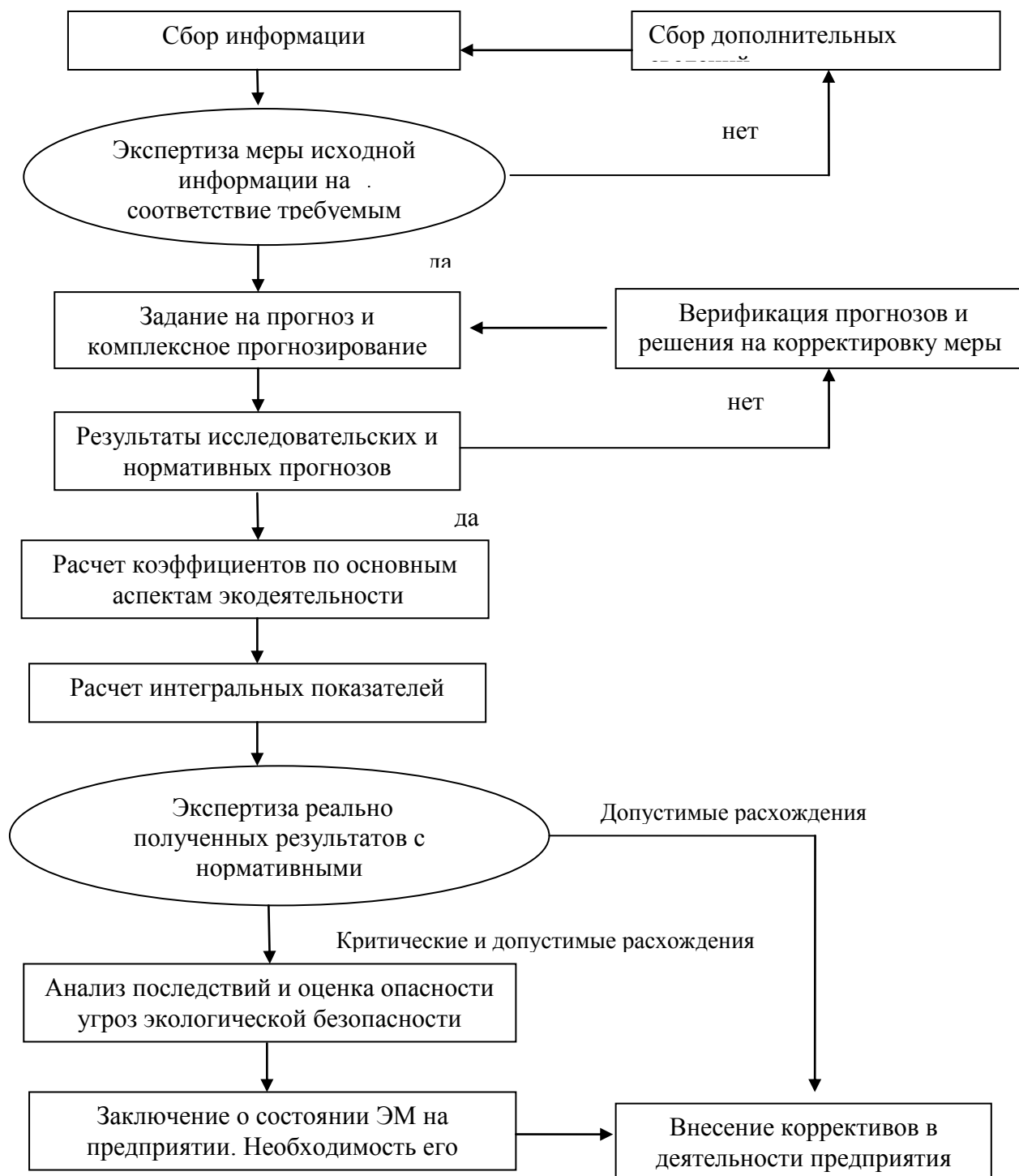


Рис. 3. Базовый алгоритм анализа состояния защищённости ХС от угроз нарушения его ЭБ

При необходимости внесения корректировок, согласно алгоритму рис. 3, устанавливается их сущность, отношения и атрибутика с помощью алгоритма, приведенного на рис. 4. В результате формируется СЭМ предприятия с учётом её влияния на повышение эффективности производства в интересах обеспечения конкурентоспособности на мировом уровне его самого и выпускаемой им продукции.

Список литературы

1. Конвенция о защите прав человека и основных свобод (ETS N 5) [рус., англ.] (Заключена в г. Риме 04.11.1950) (с изм. и доп. от 19.03.1985).
2. Международный стандарт ISO – 9000/2000 (серия стандартов качества). М.:Стандартинформ, 2012. ГОСТ ISO 9001-2011. Межгосударственный стандарт. Системы менеджмента качества. Требования (ISO 9001:2008, IDT) Quality management systems. Requirements (введен в действие с 1 января 2013 года Приказом Росстандарта от 22.12.2011 N 1575-ст).
3. ИСО 14004:96. Системы управления качеством окружающей среды. Руководство по созданию и методам обеспечения функционирования. Стандарты и качество. № 4, 1997.
4. ГОСТ Р ИСО 14001-98. Системы управления окружающей средой. Требования и руководство по применению. – М.: 1998. – 96 с.
5. Повестка дня ООН на XXI век. Принята Конференцией ООН по окружающей среде и развитию, Рио-де-Жанейро, 3–14 июня 1992 года.300с. ISBN:978-9211005097.
6. Барковская С.В., Жидко Е.А., Морозов В.П., Попова Л.Г. Интегрированный менеджмент XXI века: проектное управление устойчивостью развития: учебное пособие / С.В. Барковская, Е.А. Жидко, В.И. Морозов, Л.Г. Попова; Воронеж. гос. арх-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. -168 с.
7. Барковская С.В., Жидко Е.А., Морозов В.И., Попова Л.Г. Интегрированный менеджмент XXI века: парадигма безопасного и устойчивого (антикризисного) развития: монография/ С.В. Барковская, Е.А. Жидко, В.П. Морозов, Л.Г. Попова; Воронеж. гос. арх-строит. ун-т. –Воронеж, 2011. -168 с.
8. Доктрина информационной безопасности Российской Федерации (утв. Президентом РФ от 9 сентября 2000 г. N Пр-1895).
9. Жданов С.А. Основы теории управления предприятием: Учебник. – М.: Издательство «Финпресс», 2000. – 384 с.
10. Попова Л.Г., Барковская С.В., Жидко Е.А. Информационный мониторинг безопасности и устойчивости развития организации в XXI веке//Информация и безопасность. 2009. Т. 12. № 4. С. 497-518.
11. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Информационные риски в экологии XXI века: концепция управления//Информация и безопасность. 2010. Т. 13. № 2. С. 175-184.
12. Жидко Е.А., Манохин В.Я. Совершенствование организации управления экологическими рисками промышленного предприятия//Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2010. № 1. С. 13-17.
13. Жидко Е.А. Экологический менеджмент как фактор эколого-экономической устойчивости предприятия в условиях рынка: монография / Е. А. Жидко; Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования Воронежский гос. архитектурно-строит. ун-т. Воронеж, 2009.
14. Жидко Е.А. Менеджмент. Экологический аспект: Курс лекций / Воронеж, 2010.
15. Жидко Е.А. Управление техносферной безопасностью: учебное пособие/ Воронеж, 2013.

Жидко Елена Александровна – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: lenag66@mail.ru. Тел.8(910)345-46-13

Жидко Анастасия Олеговна – ВГАСУ, студентка 5 курса СФ.

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

УДК 614.841

А.М. Черепяхин

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ПОЖАРНУЮ ОПАСНОСТЬ.

Определены основные процессы, определяющие пожарную опасность бинарных растворителей. Предложены методы количественного описания зависимости динамики этих процессов от характеристик компонентов смеси и их концентраций, позволяющие сформулировать набор технических и организационных мер уменьшающих пожарный риск.

Ключевые слова: *пожарная опасность, температура кипения, температура вспышки, динамическая вязкость, регрессионная модель*

Cherepakhin A.M.

INFLUENCE OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF BINARY SOLUTIONS ON THEIR FIRE HAZARD.

The basic processes defining a fire hazard of binary solvents are defined. The algorithm of the quantitative description of dependence of dynamics of these processes from characteristics of mixture components and their concentration are offered. The algorithm allows formulating a set of the technical and organizational measures reducing fire risk.

Keywords: *fire hazard, boiling point, flash point, dynamic viscosity, regression model*

Количественное описание пожарной опасности многокомпонентных гомогенных систем требует построения математической модели зависимости свойств от концентрации компонентов и их характеристик. Как показано в работе [1] механизмом, запускающим цепь процессов, приводящих к образованию полей опасных факторов пожара является интенсивный переход растворителя в газовую фазу. Поэтому в первую очередь необходимо описание зависимости температуры кипения от концентрации компонентов. Дальнейшее развитие пожарной ситуации и пожара определяется температурой вспышки, динамической вязкостью и плотностью растворов [2]. Именно эти характеристики и будут подробно исследоваться в данной работе.

Модели, стоящие описание *ab initio*, сложны и дают лишь качественную картину явлений. Нейросетевые модели требуют практически недостижимых объемов эмпирической информации. Поэтому реальные модели строятся на базе регрессионного описания экспериментальных данных. Погрешность регрессионного описания содержит в себе три составляющие, методы оценки и минимизации которых принципиально отличаются. Во-первых, это экспериментальные погрешности, носящие в большинстве случаев, стохастический характер. Во-вторых – это погрешности, связанные с ограниченностью регрессионного базиса. И, в-третьих – это погрешности, определяемые методами расчета параметров регрессии.

При этом этап определения класса функций, на которых строится регрессия, является ключевым в процедуре построения модели. В частности, если свойства базиса (области определения и допустимых значений, наличие и число экстремумов, взаимосвязи между параметрами и другие) не отражают фундаментальных свойств моделируемой системы, сколь угодно точное определение параметров регрессии не позволит построить ее адекватное описание. Не улучшает ситуацию и увеличение точности и размеров эмпирических массивов.

В противоположность этому, учет в регрессионном базисе фундаментальных свойств описываемого явления позволяет даже на неполном массиве эмпирических данных построить описание, автоматически удовлетворяющее основополагающим принципам.

Поэтому на практике используются замкнутые базисы, которые должны удовлетворять двум требованиям. Во-первых, параметры регрессионного базиса должны обеспечивать полное отображение детерминированной части информации и сглаживание ее стохастической части. Во-вторых, класс функций, на которых строится базис, должен описывать основные свойства исследуемой системы. Среди всех свойств особое место занимают свойства симметрии, отражающие фундаментальные характеристики систем [2]. Поэтому формулировка свойств симметрии, определение на этой основе неизменных относительно преобразований симметрии параметров и формирование инвариантного относительно этих преобразований базиса являются обязательными этапами построения регрессионного описания, адекватного исследуемой системе. Учет свойств геометрической симметрии (инверсионной, трансляционной, ротационной, хиральной и др.) отдельных молекул и перестановочной симметрии атомов в молекуле нашел широкое применение в химии [3]. В многокомпонентных смесях возникает дополнительная, негеометрическая симметрия, связанная с перестановкой характеристик и концентраций компонентов, учет которой выполнен в работе [4].

Как показано в работе [4] согласованная перестановка свойств и концентраций компонентов гомогенной смеси не меняет характеристик системы, вследствие чего и регрессионный базис должен быть инвариантен относительно этого преобразования. В частности, в модели идеальных или бесконечно разбавленных растворов [5] физико-химические характеристики бинарной системы являются билинейными функциями концентраций n и свойств X_1, X_2 отдельных компонентов:

$$X^A = X_1 n + X_2 (1 - n), \quad (1)$$

где молярные концентрации компонентов $n \in [0, 1]$. Уравнение (1) удовлетворяет сформулированному свойству перестановочной симметрии. Физически аппроксимация (1) соответствует пренебрежению эффектами взаимодействия молекул различных компонентов. Однако точность такого приближения во многих случаях оказывается недостаточной для описания свойств реальных систем. Так, например, для ряда систем отклонение температуры кипения от билинейного закона Рауля превышает 10 К [6]. Кроме того, выражение (1) не описывает взаимное влияние различных характеристик гомогенной смеси, являющееся следствием эффектов сольватации. Это ставит задачу разработки методов учета эффектов взаимодействия молекул различных компонентов смеси, решению которой и посвящена данная работа.

Как показано в работе [4] эффекты сольватации позволяет учесть векторное обобщение равенства (1) вида

$$\mathbf{X}^A = \sum_{i=1}^k \mathbf{X}_i n_i, \quad (2)$$

где k – число взаимосвязанных характеристик, $\mathbf{X}_j = \{X_{j,1}, X_{j,2}, \dots, X_{j,m}\}$ вектор свойств j -того компонента смеси и молярные концентрации удовлетворяют условиям нормировки

$$\sum_{i=1}^k n_i = 1. \quad (3)$$

В работе [4] показано, что выделение в регрессионном базисе билинейных слагаемых (1) или (2) в виде

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X} - \mathbf{X}^A \quad (4)$$

позволяет достичь трех целей. Во-первых, если эффектами сольватации молекул смеси можно пренебречь, это слагаемое с достаточной для практических применений точностью описывает изотермы свойств, вследствие чего можно положить $\Delta X = 0$. Во-вторых, даже если эффекты межмолекулярного взаимодействия вносят существенный вклад в энергию системы, и аддитивное слагаемое не является определяющим, его учет значительно сужает класс аппроксимационных функций. Поскольку на границах интервала концентрации $[0;1]$ значения аддитивного слагаемого совпадают с параметрами компонента смеси, поправка на неаддитивность принимает на границах нулевое значение. Функция, обладающая этим свойством, имеет внутри интервала, по меньшей мере, один экстремум. Наконец, выделение поправки на неаддитивность позволяет определить относительный вклад эффектов межмолекулярного взаимодействия в энергию системы.

Количество взаимосвязанных характеристик и базис описания неаддитивной части ΔX определяется только описываемым свойством. В работе [4] показано, что число компонент вектора свойств не превышает двух. Полный перестановочно инвариантный базис описания изотерм представляет собой набор функций вида

$$\psi_{\beta}(n) = n(1-n)[(x-1)n+1]^{\beta} \quad (5)$$

при $\beta=1,2$. Параметр x описывает асимметрию положения максимума неаддитивной части ΔX относительно эквимолярного значения. Суперпозиция функций (5) с весами, определяемыми из условия совмещения положения максимума регрессионной функции ΔX и его экспериментального значения, позволяет описать зависимость изотерм физико-химических характеристик водно-органических и органо-органических растворов с достаточной для практических приложений точностью.

В работе [6] получен трехпараметрический базис описания изобар температур кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ вида

$$\Delta T_{\text{кип}} = \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \left[\frac{1}{2} + \frac{\arctan 10^3(n - n_e)}{\pi} \right] \frac{\pi}{2} \frac{n - n_e}{1 - n_e} \right], \quad (6)$$

где параметры ΔT_e , n_e , α определяются из условия наилучшего совпадения регрессионной модели с эмпирическими данными.

Таким образом, алгоритм регрессионного описания всех процессов образования полей опасных факторов пожарной ситуации и пожара разбивается на два этапа. На первом из них, вне зависимости от вида системы и процесса, в соответствии с уравнениями (1) или (4) происходит выделение аддитивной по концентрациям части. На втором этапе, в соответствии с особенностями рассматриваемой системы по формулам (5) или (6) описывается неаддитивный вклад в описываемый изопроцесс. Данный алгоритм позволяет определить параметры пожарной ситуации с достаточной для всех практических применений точностью и сформулировать набор технических и организационных мер уменьшающих пожарный риск и ущерб, возникающий при развитии пожара на объектах применения однокомпонентных и сложных растворителей.

Список литературы

1. Преображенский М.А. Снижение пожарного риска при применении бинарных органических растворов содержащих тетрахлорметан // М.А. Преображенский, О. Б. Рудаков, А.М.Черепяхин Материалы III Научно-практической конференции с международным участием «Техногенная и природная безопасность. ТПБ-2014». СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов. С. 68-72
2. Hargitai I., Hargitai M. Symmetry through the Eyes of a Chemist. Weinheim: VCH Verlagsgessell, 1985. 495 p.

3. Хохштрассер Р., Молекулярные аспекты симметрии, пер. с англ., М.: Мир, 1968, 377 с.
4. Preobrazhensky M. A., Rudakov O. B. Invariant description of experimental isotherms of physicochemical properties for homogeneous systems. Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 63, No. 3, pp. 1—11, March, 2014.
5. Schirmacher W. Theory of Liquids and Other Disordered Media A Short Introduction. Springer International Publishing Switzerland 2015, 167 p. DOI 10.1007/978-3-319-06950-0
6. Preobrazhenskii M. P. and Rudakov O. B. Dependences between the Boiling Point of Binary Aqueous–Organic Mixtures and Their Composition. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, Vol. 89, No. 1, pp. 69–72

Черепяхин Александр Михайлович – м.н.с. департамента науки и инноваций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

УДК 628.182

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Представлены данные о применении мембран для очистки природных вод от примесей органической природы и влиянии фульвокислот на физико-химические свойства анионообменных мембран

Ключевые слова: природные воды, очистка, ультрафильтрация, мембраны

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

USING OF MEMBRANES TO REMOVE ORGANIC SUBSTANCES

The data of the use of membranes for water purification from impurities of organic nature and fulvic acid influence on physico-chemical properties of the anion-exchange membranes are presented.

Keywords: natural waters, purification, ultrafiltration membranes

Введение. Постоянный мониторинг состояния биосферы дал основание многим исследователям для неутешительного вывода о повсеместном ухудшении качества воды природных источников [1]. Развитию тенденции ухудшения состояния водного бассейна способствует сброс не только неочищенных, но и очищенных сточных вод. Источником примесей в природных водах является также дождевая вода, так как резко возросло загрязнение воздуха. Например, по данным ряда авторов, в ней обнаружены флуорен, фенантрен, пирен и другие углеводороды. Значительное количество органических веществ попадает в поверхностные воды с туманами. Они оцениваются как среда, передающая загрязнения атмосферных экосистем наземным экосистемам, что выражается в повышении кислотности воды и возрастании содержания летучего и нелетучего органического и неорганического углерода.

Качество природной воды определяется гидрогеологическими условиями источника и степенью его промышленного и бытового загрязнения. Как правило, артезианские воды характеризуются практически постоянным содержанием органических веществ, чего нельзя сказать о водах открытых водоемов, так как качественный и количественный состав примесей в поверхностных источниках зависит от метеорологических условий и подвержен сезонным колебаниям.

Количество обнаруженных в воде примесей органической природы в настоящее время зависит от возможностей используемых приборов. Авторами [2] в питьевой воде поверхностного источника и подземного ручья обнаружено более 100 наименований примесей, среди которых весьма много хлорорганических соединений. В воде р. Делавэр нашли 116 органических веществ [3]. Большая их часть присутствует в количестве, не превышающем 1 мкг/дм³, но хлороформа в воде много больше.

В московской питьевой воде основные микрокомпоненты – нефтяные углеводороды, алифатические кислоты и фталаты [4], при хлорировании которых появляются хлорорганические соединения в количествах, иногда превышающих ПДК. Обнаружены алканы, олефины, карбоновые кислоты (всего более 150 веществ).

Номенклатура органических примесей природных вод не поддается полному учету, так как многие из них нельзя идентифицировать, даже несмотря на то, что возможности

аналитической химии чрезвычайно расширились в связи с появлением тонких инструментальных методов анализа.

Экспериментальная часть. Нами проведен анализ воды около 40 источников в разное время года. Результаты исследования некоторых из них представлены в табл. 1.

Из анализа полученных результатов следует:

Таблица 1

Содержание органических веществ в природных водах [5, 6]

Город	ПО, мг О ₂ /л	ГК, мкг/л	ФК, мкг/л	Ами- ноки- слоты мкг N/л	Амино- кислоты в гидро- лизатах, мкг N/л	Сахара, мкг/л	Слож- ные эфирь, мкг-экв/л	Карбо- новые кисл. мкг-экв/л
Запорожье	9,3	450	13500	4,3	83	-	142	16,0
Москва	9,0	440	13400	5,5	123	-	112	17,0
Таллин	4,8	260	5700	10,6	55	-	102	21
Воронеж	1,2	12	1700	7	68	-	85	13
<i>Июнь</i>	2,0	5,4	2400	22,2	146	640	92	10
<i>Апрель</i>	2,2	46	2400	27	55	840	90	8
<i>Декабрь</i>	1,2	10	1125	20	68	660	95	8,5
Р. Усманка,								
<i>Май</i>	9,2	205	14300	38	293	328	87	23
<i>Сентябрь</i>	13,8	500	16400	25	178	646	85	29
<i>Июль</i>	7,0	360	9680	39	295	632	-	23
Инютинка,	3,8	94	3050	-	-	-	-	-
<i>Март</i>								
С.-Петербург	7,4	540	13200	6	123	266	100	222
<i>Октябрь</i>	6,2	340	9850	8	42	570	100	21
<i>Февраль</i>	9,6	490	10000	11	40	780	75	20
Киев	1,0	<10	550	5,7	67,5	380	85	16,2
Рязань.артез.	0,9	<10	1070					13
Р. Ока	7,0	214	6600	49,5	234	760	-	19
Красноярск	2,2	57	2270	27	112	287	-	20,2
р. Вятка	4,9	165	4500	35	123	1265	17,5	32
<i>март</i>	16,4	840	26000	25,3	146	1260	24	32
<i>ноябрь</i>	12,1	1040	22400	18,0	135	1250	43	19,6
Р. Медянка	3,3	106	2950	24	137	980	41	10,7
<i>Октябрь</i>	16,0	388	18800	25,1	223	1255	32	18,2
<i>Ноябрь</i>	9,6	810	18400	10,7	108	650	44,5	14,4
Питкяранта,	9,2	362	9900	19	142	1620	32	6
<i>Март, октяб</i>	13,0	464	13800	19,3	106	840	12	13,5
Малин, май	9,9	720	3500	34,4	-	310	-	-
<i>Март</i>	9,9	522	12600	29	344	1550	55	23,5
<i>Октябрь</i>	9,5	326	9900	13,1	66,0	795	41	24
<i>Ноябрь</i>	6,1	338	11300	11,6	98	580	26	21
Зеленоград,								
<i>Май</i>	0,9	<10	4750	23,6	96,0	685	17,5	-
Успенск, май	7,0	700	6000	12,4	-	1300	-	-
Новгород								
<i>Январь</i>	11,5	730	4350	4,1	138	2010	-	98,6
<i>Апрель</i>	17,6	900	3000	-	-	2300	-	87,6
<i>Брянск</i>	4,7	-	-	-	-	1260	-	65,8

- в воде открытых водоемов веществ органического характера на порядок больше, чем в воде из артезианских скважин; фульвокислоты содержатся в артезианских водах даже при низкой окисляемости и в отсутствие гуминовых кислот;

- после кислотного гидролиза сухого остатка воды (при 120 °С в запаянных ампулах в течение 24 ч) определяется много аминокислот, что является результатом разрушения гумусовых веществ, которые содержат аминокислоты в качестве боковых цепочек.

Таким образом, в природных водах присутствуют как электролиты (например, ГК, ФК, органические кислоты), так и неэлектролиты (сахара, эфиры и т.д.).

Исследование взаимодействия ионообменных мембран с фульвокислотами. Из данных табл. 1 следует, что в природных водах преобладают фульвокислоты в качестве органической составляющей примесей. Их влияние на зернистые иониты оценено достаточно полно [7-9]. Однако относительно поведения анионообменных и катионообменных мембран в среде органических веществ сведений мало, а что касается влияния собственно фульвокислот – таких данных тем более недостаточно.

По нашим данным, как в исходной [5, 6], так и в предварительно подготовленной речной воде методами коагуляции и последующей сорбции макропористыми анионитами практически отсутствуют гуминовые кислоты, но в заметных количествах присутствуют фульвокислоты [10]. Они могут быть причиной изменения физико-химических свойств анионообменных мембран. В связи с этим представляет интерес исследование влияния собственно ФК на электрохимические характеристики анионообменных мембран.

В данной работе [11] нами использован электродиализный аппарат периодического действия с чередующимися мембранами МК-40 и МА-40 с расстоянием между ними 3 см. Приэлектродные камеры (первую и пятую) заполняли растворами соответственно 0,1 моль/л КОН и 0,05 моль/л KNO_3 ; вторую - 1 моль/л KNO_3 ; третью - дистиллированной водой; четвертую - раствором ФК, который постоянно перемешивали. Электродиализ раствора с содержанием 72 ммоль/л NaCl и 1,5 мг/л ФК проводили в гальваностатическом режиме в течение 60-90 мин при плотности тока $i=10 \text{ mA/cm}^2$.

В дилуате определяли содержание ионов натрия и хлорид-ионов. Уже через 60 мин концентрация NaCl с 72 ммоль/л снижалась до 8,0-8,3 ммоль/л. Однако со временем проявилась тенденция замедления процесса обессоливания и возрастания остаточного содержания соли в растворе при той же продолжительности электродиализа. Например, через 14 и 24 циклов работы ячейки оно повысилось до 10,1 и 13,2 ммоль/л.

Для определения чисел переноса противоионов в мембране проведен электродиализ чистого 0,1 моль/л раствора NaCl с мембранами исходной и бывшей в эксплуатации в течение 10 ч при $i=6,7 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 1).

Представлены данные, свидетельствующие о том, что за равные промежутки времени при одних и тех же условиях массоперенос хлорид-ионов через анионообменную мембрану МА-40, содержащую анионит ЭДЭ-10П, синтезированный на эпихлоргидриновой основе, после насыщения фульвокислотами за 10 ч работы, уменьшилось. Число переноса (\bar{t}_-) снизилось с 0,83 до 0,68. При этом электропроводность ($\bar{\chi}$) мембраны МА-40 уменьшилась с $22,7 \cdot 10^{-3}$ до $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В отсутствие других примесей изменение электрохимических свойств мембраны несомненно вызвано только наличием в ней фульвокислот.

Исследования поперечного среза мембраны под микроскопом показали, что ФК проникли практически на всю ее глубину: она приобрела характерную коричнево-бурую окраску, присущую фульвокислотам. На ИК-спектре работавшего образца появились новые полосы поглощения, отсутствующие в ИК спектре исходной мембраны, но имеющиеся в спектре поглощения ФК (рис. 2). Полосы поглощения в области 3010, 1600, 1510, 1455, 970-700 см^{-1} соответствуют бензольным кольцам с разной степенью замещения; 2907,

2855, 1440, 1370 см^{-1} - метильно-метиленовым группам; 3400, 1640, 1533 см^{-1} азотсодержащим группам; 1200 - ОН-группам фенолов и др. [12].

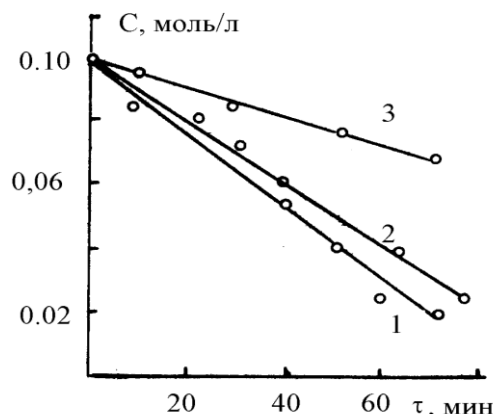


Рис. 1. Изменение концентрации C_1 -ионов в дилюате при электродиализе раствора 0,1 моль/л NaCl с исходной мембраной МА-40 (1); после контакта с раствором ФК в течение 10 ч (2); комбинированной с ультрафильтрационной мембраной УАМ-100 (3)

Следует особо отметить, что ФК в растворе были в протонированном (COOH) состоянии, о чем свидетельствовала интенсивная полоса поглощения карбоксильных групп при 1715 см^{-1} . В мембране же они находятся в виде карбоксилат-иона (COO^-): появились полосы поглощения при 1590 и 1400 см^{-1} . В связи с этим можно предположить, что анионитом ЭДЭ-10П, который входит в состав мембраны МА-40, ФК сорбированы по ионообменному механизму.

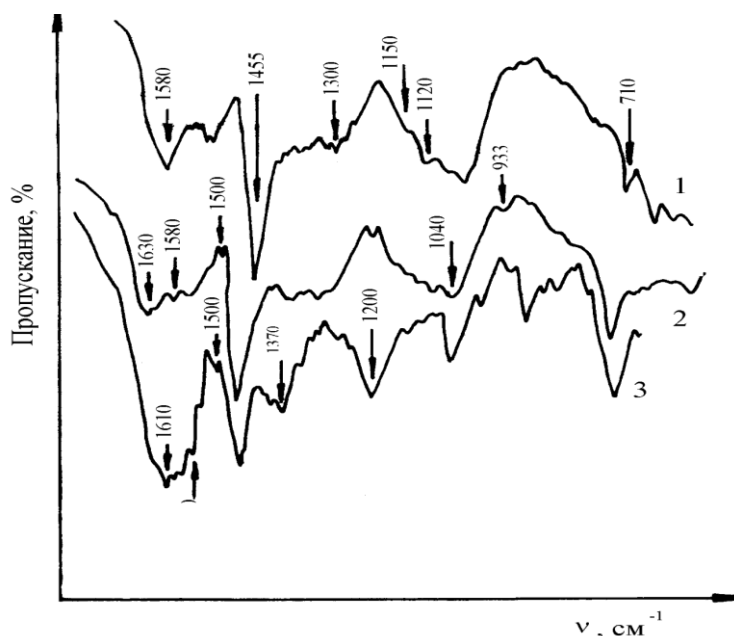


Рис. 2. ИК спектры поглощения мембраны МА-40 исходной (1), после контакта с фульвокислотами в течение трех (2) и 24 (3) часов

Такая возможность вполне реализуема в связи с тем, что использованные в работе фульвокислоты характеризуются величиной $pK_a=4,35$, что говорит о достаточной степени ионизации последних в нейтральных растворах. Так как анионит ЭДЭ-10П содержит не только низкоосновные, но и высокоосновные функциональные группы (до 20 %), вероятно, именно они участвуют в реакции обмена:



Для оценки возможной степени заполнения (F) мембраны МА-40 фульвокислотами и оценки влияния F на значения чисел переноса получена изотерма сорбции ФК с последующим измерением \bar{t}_{Cl^-} образцов мембраны. Величину F рассчитывали как отношение количества поглощенных ФК (a) к полной обменной емкости анионита ЭДЭ-10П по минеральным ионам. При расчете F исходили из того, что эквивалентная масса ФК, найденная нами ранее [6], равна 130 г/моль-экв.

Для определения величины a образцы мембраны площадью 37,8 см² помещали в растворы ФК с концентрацией 40-300 мг/л и в течение 19 суток выдерживали при температуре 20-22 °С. Величину сорбции фульвокислот (a) рассчитывали по изменению концентрации ФК в растворе. Изотерма сорбции (рис. 3) в координатах $a - C_p$ имеет выпуклый характер, что говорит о селективности анионита ЭДЭ-10П в отношении ФК.

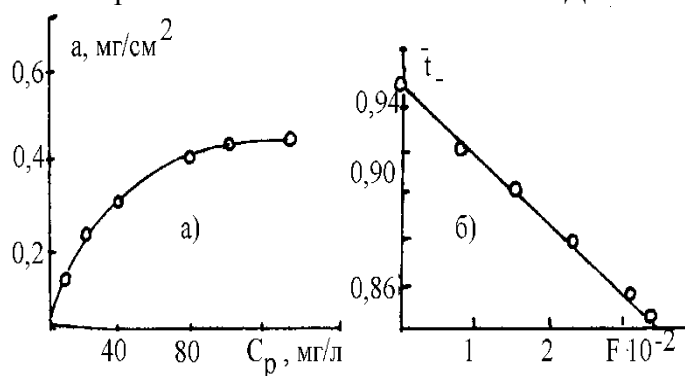


Рис. 3. Изотерма сорбции фульвокислот мембраной МА-40 (а) и зависимость чисел переноса Cl^- -ионов от степени ее насыщения ФК (б)

Изотерма аппроксимируется уравнением Ленгмюра. Найдена максимальная сорбция ФК: $K_2=19,8$ мг/г. Эти данные близки к полученным нами ранее: зернистым анионитом при равновесной концентрации ФК 100 мг/л поглощено 33,1 мг/г ФК, в то время как мембраной (с учетом содержания в ней 45 % полиэтилена в тех же условиях - 30,2 мг/г.

Измерена электропроводность мембраны при разной степени насыщения ее фульвокислотами. Видно (рис. 3), что число переноса Cl^- -ионов уменьшается линейно с увеличением сорбции фульвокислот мембраной.

Вода, подаваемая в электродиализные аппараты, может иметь разные значения рН в зависимости от технологии ее предварительной подготовки. Так, при рН исходной природной воды 6,5-7,5 после Н-катионирования значение рН снижается до 3 - 4; при Na-катионировании $pH \geq 8$. В связи с этим определены величины a , \bar{t}_{Cl^-} и $\bar{\chi}$ для образцов мембраны МА-40 после контакта с растворами ФК ($C=100 \pm 5$ мг/л) в течение 19 суток при рН 1÷10. Результаты этих исследований (табл. 2) показывают, что даже наименьшая зафиксированная величина сорбции ФК составляет, тем не менее ~ 25 % от максимальной, рассчитанной по уравнению Ленгмюра (19,8 мг/г).

Это значит, что корректировкой рН нельзя полностью устранить явление отравления мембраны ФК при электродиализе гумуссодержащих растворов. Выход по току (η) и

электропроводность мембраны изменяются антибатно по отношению к содержанию в ней ФК. При увеличении сорбции ФК мембраной до ~ 10 мг/г выход по току уменьшается всего на 7 %, однако электропроводность мембраны падает при этом более чем вдвое.

Таким образом, присутствие ФК в мембране даже в небольшом количестве ухудшает ее электрохимические характеристики. Уменьшение электропроводности мембраны обусловлено не столько блокировкой функциональных групп анионита, но, как оказалось, заменой подвижного минерального противоиона (С1-иона) малоподвижным анионом фульвокислоты. Снижение чисел переноса хлорид-ионов можно объяснить не только этой причиной, но также падением величины χ мембраны и уменьшением ее влагосодержания.

Таблица 2

Электрохимические свойства мембраны МА-40 после контакта с растворами фульвокислот

рН раствора фульвокислот	a , мг/г	$A \cdot 10^{-2}$, мг-экв/г	\bar{t}_{Cl}	$\bar{\chi} \cdot 10^{-3}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1,1	7,12	5,89	0,91	9,41
3,5	8,83	6,36	0,89	6,50
6,2	9,79	7,47	0,87	4,92
7,3	9,16	6,99	0,90	9,84
10,4	4,79	3,65	-	-
~ 7 (раствор NaCl)	0	0	0,94	22,7

Таким образом, присутствие ФК в мембране даже в небольшом количестве ухудшает ее электрохимические характеристики. Уменьшение электропроводности мембраны обусловлено не столько блокировкой функциональных групп анионита, но, как оказалось, заменой подвижного минерального противоиона (С1-иона) малоподвижным анионом фульвокислоты. Снижение чисел переноса хлорид-ионов можно объяснить не только этой причиной, но также падением величины χ мембраны и уменьшением ее влагосодержания.

При других исследованиях обнаружено согласование полученных данных с результатами работ [13, 14].

Природные воды всегда содержат некоторое количество органических веществ. **Применение ультрафильтрационных мембран** для удаления таких компонентов - одно из весьма перспективных направлений водоподготовки [15]. Анализ литературы о предочистке воды и ее деминерализации привел к любопытному выводу. С одной стороны, перед ОО проводится тщательная очистка воды от всевозможных примесей, среди которых не последнее место занимают гумусовые кислоты, с другой - обратно-осмотические мембраны сами используются для доочистки воды от органических веществ перед ее ионообменной деминерализацией. Создается впечатление, что столь нерациональный, но радикальный способ удаления органических примесей - следствие невозможности глубокой очистки воды от этих веществ другими методами.

Конечно, использование ОО для изоляции природной органики из воды весьма заманчиво, так как при этом снижается содержание не только примесей этой группы веществ, но также кремниевой кислоты (на 80 %) [16] и коллоидных частиц. В США (штат Флорида) ОО используется для предварительной очистки водопроводной воды перед хлорированием, чтобы предотвратить образование тригалогенметанов. В [17] с помощью аппарата ОО снижали содержание ООУ на 95 % (с 0,109 до 0,005 мг/л).

Резкое улучшение качества фильтрата зафиксировано и в [18] применением ОО, причем отмечается уменьшение количества в воде частиц с размерами $\geq 0,005$ мкм, что

весьма важно в производстве электронной техники. Подробное исследование возможности удаления гуминовых веществ методом ОО проведено в [19]. Показано, что гумат натрия лучше задерживается, чем растворенные ГК. При добавлении к водному раствору ГК соли NaCl коэффициент их задержания увеличивается при более низких концентрациях ГК в исходной воде ($ООУ < 7,5$ мг С/л).

Оказалось, что в этом аспекте многозарядные катионы эффективнее однозарядных. Добавки неорганических катионов, особенно Fe(III), обеспечивают эффективное удаление гумусовых веществ методом обратного осмоса. Причиной этого, на наш взгляд, является образование высокомолекулярных комплексов гумусовых веществ с металлами.

В ПНО “Полимерсинтез” (г. С.-Петербург) созданы трубчатые мембранные элементы, предназначенные для предочистки воды перед ее ионообменным обессоливанием [20]. Для избавления воды от органической фракции примесей используют более проницаемые мембраны – ультрафильтрационные и наномембраны. В [20] считают наиболее целесообразным применение УФ-мембран с диаметром пор 10-15 нм, причем наилучшие из них – УАМ -100 и УАМ-150. Эти образцы показали высокую эффективность очистки невской воды, но, отмечается в [21], производительность установки снизилась на 35-45 %.

Авторы работы [22], чтобы защитить УФ-мембраны от отравления органическими веществами, воду сначала пропускали через патронный фильтр, который улавливает частицы размером > 100 мкм. Эта мера, по мнению [22], достаточна, так как при дальнейшем контроле за обессоливающими анионитами падения их обменной емкости не обнаружено.

Этот вывод нам кажется весьма необоснованным, так как в этой же работе сообщается, что в воде исходной было 4,0 мг ООУ/л; после УФ-мембраны осталось 2,0; после ФСД - 0,1 мг ООУ/л. Из этого ряда цифр следует, что 50 % содержащегося ООУ оседает на ионитах в ФСД. Приведенные данные позволяют заключить, что идет активное поглощение примесей шихтой ФСД, поэтому падение емкости ионообменников неизбежно и является делом времени.

При испытаниях мембран «Владипор» обнаружены некоторые закономерности удаления фульвокислот из растворов: задержка вещества возрастает при увеличении давления, уменьшения диаметра пор и при росте концентрации ФК [23]. Последнее обстоятельство легко объяснимо: при увеличении концентрации образуются ассоциаты с большой молекулярной массой.

В [24], прежде чем направлять воду на УФ-мембранный аппарат для удаления органических примесей, ее вначале осветляют, затем хлорируют дозой Cl_2 примерно 0,3-0,5 мг/л и фильтруют через АУ, на котором задерживаются органические вещества и неиспользованный хлор. Затем для удаления коллоидной кремнекислоты и молекулярной растворимой “органики” применяют ультрафильтрационные мембраны с размером пор $< 0,1$ мкм.

В [25] считают пригодными для этих целей мембраны нового типа – умягчающие, или наномембраны, которые работают при сверхнизких давлениях. Такие мембраны мало отравляются и весьма перспективны для водоподготовки. В [26] показано, что методом нанофильтрации хорошо удаляются предшественники тригалогенметанов, то есть ГК и ФК. Молекулярная масса удаленных органических веществ составляет 500-10000. Наибольшая степень очистки от веществ с ММ 1000-5000.

В [26] приведены данные о тонкопленочной мембране Desal-5, которая занимает промежуточное положение между УФ- и ОО-мембранами. Она задерживает незаряженные молекулы с молекулярной массой 150-200. В зависимости от ионного состава воды мембрана может задерживать двухзарядные катионы и анионы, что позволяет использовать ее для удаления ионной жесткости и сульфат-ионов воды, как это делают с использованием наномембран.

Имеются сведения о принципиально новых многослойных мембранах, в том числе из полярных материалов, керамики, стали, углерода [27]. Это весьма важно в связи с возрастающей ролью мембранных процессов не только в крупномасштабных установках (опреснение, очистка сточных вод и др.), но и в малотоннажных установках (пищевая промышленность, биотехнология и др.).

В [28] считают наиболее перспективным решением очистки воды вообще и перед установками ОО в частности, применение патронных фильтров. Об эффективности применения таковых перед установками ОО указано также в [29].

Для целей опреснения и очистки воды используют мембраны из ацетата целлюлозы [30], поливинилпиридина, поливинилового спирта, полиэтиленфталата, этилцеллюлозы, полиакрилонитрила и его сополимеров, фосфорсодержащих эфиров целлюлозы, полиолефинов, полиуретанов и других полимеров [31].

Нашедшие широкое применение в промышленности ацетатцеллюлозные мембраны задерживают, как оказалось, преимущественно длинноцепочечные алифатические соединения, хотя в воде присутствуют ароматические углеводы и изомеры алифатических рядов [32].

Предложено для обработки мутных и цветных вод использовать фильтры, обработанные растворами различных реагентов (глиноземом, растворами хлорного железа, железного купороса, алюмосиликатов и др.) [33]. Модификацию можно осуществить на кварцевом песке, керамзите, полистироле и др. Обработка загрузки производится через 1-2 фильтроцикла при скорости фильтрации 5-12 м/ч.

Нередки работы по испытаниям микрофильтрации воды для удаления органических веществ [34, 35]. Так, описаны результаты исследований, проведенных с целью определения возможности замены песчаных, угольных фильтров микрофильтрующими установками [34].

Принципиальная возможность использования керамических фильтрующих элементов для очистки воды с использованием или без импульсной промывки фильтрующих элементов показана в [35, 36].

Их применение, на наш взгляд, может быть полезным не только для подготовки особо чистой воды, но и питьевой: керамические мембраны, отличающиеся от распространенных в настоящее время полимерных мембран тем, что они инертны по отношению к очищаемой среде, могут быть стерилизованы химическими реагентами или паром. Они в состоянии работать при высоких температурах и высоких значениях рН.

Высокий результат получен на установке для получения особо чистой воды, в которой использованы два последовательно соединенных обратноосмотических модуля Seradest Beta и модуля доочистки Seralpur Delta: концентрация общего органического углерода меньше 0,003 мкг/л и удельное сопротивление $\rho > 18$ МОм·см [37]. До 99,5 % коллоидных частиц и бактерий удалял мембранный блок из полых волокон спиральной намотки [38].

Показана возможность очистки природных вод от гуминовых веществ электромембранным методом [39]. При наложении внешнего электрического поля на электромембранную систему происходит очистка от гумуса в камере обессоливания за счет переноса его через пористую диафрагму. Установлено, что эффективность очистки максимальна при рН 3,5-7,0. Отметим, что данная работа проведена на гуминовых веществах, выделенных из бурого угля [40].

Для очистки воды от органических примесей иногда используются установки обратного осмоса (ОО) как самостоятельная стадия ее обработки, однако основное назначение баромембранных процессов – деминерализация растворов. Расширяющееся распространение установок обратного осмоса в технологии водоподготовки выявило необходимость отдельного рассмотрения вопросов очистки воды перед подачей в такие аппараты.

Нельзя не отметить разный уровень понимания проблемы предподготовки воды перед деминерализацией мембранными методами. Если в [41] отмечается, что для успешной работы опреснительной аппаратуры содержание взвешенных веществ не должно превышать 1,5 мг/л, то в [42] считают возможным подавать в аппараты воду без какой-либо очистки даже при перманганатной окисляемости воды до 5 мг O₂/л.

В [43] показано, что фильтры тонкой очистки должны быть обязательным элементом схемы предочистки воды перед обессоливанием любыми методами. Опыт эксплуатации установок обратного осмоса (ОО) выявил причину их неудовлетворительной работы: недостаточность схемы предочистки воды. Были сделаны выводы о необходимости более тщательной ее подготовки перед аппаратами обратного осмоса [44, 45].

Выводы. Для получения обессоленной воды высокого качества необходимо добиваться глубокой очистки исходной воды от гуминовых веществ. Эта мера позволит защитить зернистые иониты и анионообменные мембраны от влияния органических веществ гумусовой природы. Мембранные способы удаления примесей целесообразно применять в качестве последней ступени обработки воды, и предварительно ее освобождать от основной массы загрязнений другими физико-химическими способами.

Список литературы

1. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. Гос. океанографического ин-та. - 1950. - Вып. 17 (29). - Л.: Гидрометеиздат, 1950. - 290 с.
2. Dyke K. Van. Test Stand desing and testing for a pressed carbon block water lifter / K. Van. Dyke, R. Kuennen // Amer. Lab. - 1986. - Vol. 18, № 9. - P. 1118-1130.
3. Cairo P. R. Desing and operational experiences with activated carbon adsorbers / P. R. Cairo // Proc. 41st Ind. Waste Conf. - West Lafayet. - 1987. - № 7-8. - P. 289.
4. Третьякова Н.Ю. Хроматомасс-спектрометрический анализ органических веществ в московской питьевой воде / Н.Ю. Третьякова // Международный симпозиум "Проблемы экологии в химическом образовании": Тез. докл. - М., 1990. - С. 121.
5. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии. Автореф. дисс. доктора хим. наук. - Воронеж, 2003. - 350 с.
6. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод. - Воронеж: изд-во ВГУ, 2001. 165 с.
7. Мазо А.А., Грановская Г.Л., Славинская Г.В. К вопросу о «старении» ионитов // Проблемы получения особо чистой воды. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1971. - С. 65 – 68.
8. Славинская Г.В., Зеленева Л.А. Причины «старения» анионита АВ-17 при обессоливания воды // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1980. - Вып. 13. - С. 85 – 88.
9. Мазо А.А., Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. О требованиях к чистоте реагентов для ионообменного обессоливания воды на предприятиях электронной техники // Электронная техника. - 1977. - № 6. - С. 47-51.
10. Славинская Г.В., Зеленева Л.А., Кузнецова Н.С. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Межвуз. сб. науч. трудов: Теория и практика сорбционных процессов. - 1983. - Вып. 16. - С. 101–105.
11. Славинская Г.В., Шапошник В.А., Пилкина О.И., Стрижак Н.П., Кузнецова Н.С. Изменение электрохимических свойств анионообменной мембраны МА-40 в водных растворах фульвокислот // Химия и технология воды. 1989. - Т. 11, № 9. - С. 813-816.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. - 259 с.

13. Славинская Г.В., Стрижак Н.П. Электрохимические свойства анионообменной мембраны МА-40 в растворах водных фульвокислот // Мембранная технология и ее использование в народном хозяйстве. Тез. докл. науч.-тех. конф. Челябинск. 1989. С. 39-41.
14. Гребенюк В.Д., Стрижак Н.П., Славинская Г.В. Реверсивный электродиализ растворов, содержащих гумусовые кислоты // Химия и технология воды. 1987. - Т. 9, № 6. - С. 524-525.
15. Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K. Ultrafiltracyjne usuwanie kwasow humusowych z roztworow wodnych w obecności soli mineralnych // Ochr. srod. - 1996. - N 1. - С. 31-34.
16. Мартынова О.И. Оптимизация водного режима и химического контроля на электростанциях США // Теплоэнергетика. – 1987. –312. – С. 69-72.
17. Saw J.A. Colloidal silica removal by ultrafiltration // Proc.47th Int. Water Conf. - Pittsburgh, Pa, Oct. 27-29, 1986. – Pittsburgh, Pa. s.a. – P. 281-285
18. Снижение эксплуатационных расходов при получении воды высокой степени чистоты. Larson R.E., Walker D.R. Test data indicate significant saving in operating costs for ultrapure water production // 12th Annu. Conf. Water Supply Improv. Assoc, Orlando, Fla, May 13-18. – 1984. – P. 1-11.
19. Удаление растворенных гумусовых веществ методом обратного осмоса // Removal of dissolved humic substances from water with a reverse osmosis membrane // Sci. total Environ. – 1992. - N 117. - P. 543-550.
20. Поворов А.А., Козлов М.П., Лещев В.П.. Ультрафильтрационная очистка воды пред ионным обменом//Теплофизика и гидродинамика процессов кипения и конденсации. Тез докл. II Всеросс. конф. – Рига. – 1988. – С. 169.
21. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Гордеев В.И. Удаление органических примесей из природных вод ультрафильтрационными и микрофильтрационными мембранами // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 3. – С. 40-43.
22. O'Brien Timothy C., Kasper Joel R. Operating and startup experience with an ultrafiltration system for makeup demineralizer pretreatment // "Proc. Amer. Power Conf. Vol. 48. (48th Annu. Meet.), Chicago, Ill., Apr. 14-16, 1986". – Chicago, Ill., 1986.- P. 1053-1059.
23. Коагуляционное удаление фракционированных растворимых ионогенных органических веществ из водных растворов / М.И. Медведев, Е.А., Цапюк, Ю.М. Медведев, Ю.А. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1986. – 8, № 4. – С. 32-36.
24. Strauss Sheldon D. Water treatment for hight-pressure system // Power. – 1985. -129, N 6. - P. 1-16.
25. Committee report: membrane desalting technologies // J. Amer. Water works Assoc. – 1989. – Vol. 81, N 11. – P. 30.
26. Comstock D.L. Desal-5 membrane for water softening // Desalination. – 1989. – Vol. 76, N 1-3. – P. 61-72.
27. Haggin J. Membranes play growing role in smale-scale industrial processing // Chem. and Eng. News. – 1988. – Vol. 66, N 28. – P. 25-32.
28. Morris N. So you want clean process water? // Water Serv. – 1985. – Vol. 89, N 1068. – P. 61-63.
29. Prabhakar S., Parta R.N. Operational experience of reverse osmosis plants for drinking water in Indian villages // Desalination. – 1987. – Vol. 65. – P. 361-372.
30. Котов В.Д., Рябушкин А.В. Большакова В.А. и др. Обратный осмос – перспективный метод очистки жидкостей. - Обзор НИИТЭХИМ, сер. Промышленных химических волокон. – М., 1999. – 150 с.
31. Кременевская Е.А. Мембранная технология обессоливания воды. - М.: Энергоатомиздат, 1994. - 158 с.

32. Коваленко А.И., Манк В.В., Кульский Л.А. Спектрометрические исследования содержания органических веществ в шахтных водах // Химия и технология воды. – 1980. –Т. 2, № 2. – С.133-141.
33. Западнов В.А., Ломакина Г.М., Пшеничный С.А. Применение волоконных ультрафильтров в технологии ультрачистой воды//Тез. док.IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей . -27-29 мая 1987 г, Москва. - 1987. - С. 256-260.
34. Горлов Е.А., Леполовский С.И., Кардашина Л.Ф. Применение микрофльтрации для очистки природной воды // Хим. и техн. очистки воды Урал. региона / РАН Академия технол. наук РФ. - Екатеринбург, 1995. - С. 70-73.
35. Кардашина Л.Ф., Горлов Е.А. Роль микрофльтрации при полученной обессоленной воды // Химия и технол. очистки воды Урал. региона // РАН. Акад. технол. наук РФ. - Екатеринбург, 1995. - С. 51-69.
36. Керамические мембраны для процессов микро- и ультрафльтрации // Бюл. "Новые технологии". - 1995. - N 5. - С. 12-14.
37. Reinstwasser pur // Chem. Ind. - 1996. - 119, N 5. - С. 47.
38. Cross John .Water purification: pretreatment, deionisation and membrane processes // Chem. Technol. Eur. - 1994. - 1, N 3. - С. 24-28.
39. Шапошник В.А., Миль Б.Е., Стрыгина И.П., Зубец Н.Н. Получение обессоленной воды марки В мембранными методами // Тез. док.IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей . - 27-29 мая 1987 г, Москва. - 1987.- С. 1-9.
40. Криворучко А.П., Шендрик О.Р., Пономарев М.И. Оценка возможности использования метода электромембранного разделения для предварительной очистки воды от гумуса // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, № 5. – С. 390-392.
41. Пилипенко А.Т., Вахнин И.Т., Гороновский И.Т. Комплексная переработка минерализованных вод. – Киев: Наукова Думка, 1984. - 283 с.
42. Comstock D.L. Desal-5 membrane for water softening//Desalination. – 1989. – Vol. 76, N 1-3. – P. 61-72.
43. Парыкин В.С., Власова С.А. Опыт длительной эксплуатации электродиализной установки // Электрические станции. – 1990. - № 9. – С. 87-89.
44. Marquardt K., Dengler H., Hoffman H.10 Jahre Betriebverfahren bei der Herstellung von vollentsalztem Wasser mit dem Umkehrosiose – Verfahren // WGB Kraftwerkstechn. – 1987. – 67, N 11. – S. 1095-1096.
45. Gross J. The use of reverse osmosis systems to purify water for industrial and medical applications // Filtech Conf., London. – 1983. – P. 128-137.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@mail.ru.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru.

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

УДК 542:691

Е.А. Хорохордина, О.Б. Кукина

ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬСТВУ. К 70-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ХИМИИ ВОРОНЕЖСКОГО ГАСУ

Рассмотрены этапы становления химических дисциплин и научно-исследовательских работ на кафедре химии Воронежского архитектурно-строительного университета. Дана информация о кадровом составе кафедры химии, о ее современном потенциале и перспективных исследованиях в области прикладной химии и строительного материаловедения.

Ключевые слова: кафедра химии, профессорско-преподавательский состав, научные направления

E.A. Khorokhordina, O.B. Kukina

CHEMISTRY FOR BUILDING. TO THE 70TH ANNIVERSARY OF THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY OF VORONEZH STATE UNIVERSITY OF ARCHITECTURE AND CIVIL ENGINEERING

Reviewed the stages of formation of chemical disciplines and research work at the Department of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering. Given information about the personnel of the Department of chemistry, about its present capacity and future research in the field of applied chemistry and building materials.

Keywords: Department of chemistry, teaching staff, research areas

В октябре 2014 г. исполнилось 70 лет со дня образования строительного-технологического факультета и специальности "Производство строительных материалов, изделий и конструкций" в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете. Большое значение при подготовке специалистов инженеров-технологов и бакалавров по направлению «Строительство» имеет преподавание общей, физической, органической, коллоидной и аналитической химии.

Кафедра химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета была создана в 1944 г. Вся организационная работа была возложена на первого заведующего кафедрой, специалиста в области технологии синтеза фосфатов, аммония и калия, кобальта и никеля, кандидата хим. наук, доцента М.М. Быкова. Он был выпускником ВГУ, до 1944 г. заведовал кафедрой неорганической и аналитической химии Краснодарского химико-технологического института. В труднейших условиях послевоенных лет формировался кадровый состав и материально-техническая база кафедры химии. В период становления кафедры химии на ней работали доцент Н.М. Тарасова, преподаватели В.И. Уточкин, М.И. Проскурин, ассистенты Л.М. Кудинова, Р.М. Бабич.

В 1953 году заведующей кафедрой была избрана кандидат химических наук, доцент, специалист в области коллоидной химии О.В. Нейман.

Благодаря огромному организаторскому таланту, неистощимой энергии О.В. Нейман, на кафедре были созданы специализированные лаборатории, оснащенные оборудованием и современными приборами.

У преподавателей возникла возможность подготовки в целевой аспирантуре. В учебном процессе появились новые спецкурсы. В 1954 г. на кафедру пришла работать Г.В. Либерман, Сталинский стипендиат ВГУ, принимавшая участие в работе по созданию первой атомной бомбы в СССР (г. Челябинск). В состав кафедры входили: доценты – О.В. Нейман, Н.М. Тарасова; ст. преподаватели – Г.В. Либерман, Л.М. Кудинова, М.И. Беликова; ассистенты – Р.М. Бабич, Н.Н. Буренина, Т.Г. Целиковская, Т.А. Левина, Ж.А. Нечпаева, А.В. Лапшова, М.М. Аболь. Расширились возможности для научно-исследовательской работы. В 1968 году сотрудники кафедры впервые приняли участие во Всесоюзной конференции по коллоидной химии.



Быков Митрофан Михайлович



Тарасова Надежда Михайловна



Нейман Ольга Владимировна



Либерман Генриэтта Викторовна

С 1969 по 1974 годы кафедрой заведовала доцент Г.В. Либерман. В годы ее заведования значительно повысился уровень преподавания общей и неорганической химии. Студенты стали изучать химию с элементами квантовой механики и химической термодинамики. Это был период становления учебного процесса на уровень современного развития науки и образования. Были написаны и изданы ряд учебных пособий. Сотрудники кафедры успешно участвовали в работе всероссийских и международных симпозиумов. Состав кафедры включал следующих сотрудников: доценты О.В. Нейман, Н.М. Тарасова, старшие преподаватели Л.М. Кудинова, Р.М. Бабич, Н.Н. Буренина, Т.Г. Целиковская, Е.А. Левина, Ж.А. Нечпаева, М.И. Беликова, А.В. Лапшова, По конкурсу были приняты кандидаты химических наук В.В. Шаталова, Л.Г. Барсукова, О.Р. Сергуткина, В.В.

Заречанская, Г.Г. Кривнева и другие. Большую работу по оснащению занятий реактивами и оборудованием проводила лаборант Р.Г. Черепихина.



Барсукова Лариса
Георгиевна



Кривнева Галина Георгиевна



Шаталова Валерия
Валентиновна



Беликова Мария Ильинична



Тарановская Светлана
Ивановна



Черепихина Раиса Георгиевна

С 1974 по 1990 гг. кафедру возглавляла доктор хим. наук, профессор, специалист в области неорганической химии, участница Великой Отечественной войны А.П. Перова. Под ее руководством на кафедре разрабатывалось научное направление «Изыскание антигололедных реагентов для размораживания и предотвращения смерзаемости грунтов и карьерных заполнителей цементобетона». Большое внимание уделялось воспитательной работе со студентами, шло оснащение учебного процесса техническими средствами обучения и современными приборами. Были созданы учебно-методические комплексы, пополнилась техническая база.

С 1990 по 2004 годы кафедрой руководила кандидат химических наук, доцент О.Р. Сергуткина. Новшеством стало внедрение в учебный процесс рейтинговой системы оценок знаний. Преподаватели кафедры ежегодно участвовали в вузовской конференции по учебно-методическим вопросам. В коллектив пришли кандидаты химических наук О.В. Слепцова, Г.Ю. Вострикова, О.В. Артамонова. С увеличением объемов строительства и использования в регионе множества отходов различных производств, а также по рекомендации члена-корреспондента Российской академии архитектурны и строительных наук профессора,

доктора техн. наук Е.М. Чернышова кафедра приняла решение выбрать приоритетным направлением «Прогнозирование свойств сырья при разработке и развитии теории синтеза и конструирования структур строительных композитов».



Перова Алевтина Прокопьевна



Состав кафедры химии в 1978 г.: слева направо: 1-ый ряд доц. О.Р. Сергуткина, ст. лаборант Р.Г. Черепахина, зав. кафедрой А.П.Перова, ст.преподаватель В.В.Шаталова; 2-ой ряд: ассистенты: канд. хим. наук М.И.Беликова, Г.Г. Кривнева, С.И. Тарановская, доц. Л.Г. Барсукова; 3-ий ряд: зав. лабораторией Л.И.Безрядина, лаборант В.И.Алехина



Чернышов Евгений Михайлович



Сергуткина Октябрина Романовна

В 1998 г. заведующей кафедрой химии доцентом О.Р. Сергуткиной была открыта аспирантура. В 2002 г. под руководством проф. Е.М. Чернышова и доц. О.Р. Сергуткиной состоялась защита кандидатской диссертации асс. О.Б. Кукиной.

С 2004 года кафедрой руководит доктор химических наук, профессор О.Б. Рудаков.

Со стремительным развитием современной науки в XXI веке, возросла активность профессорско-преподавательского и аспирантского контингента кафедры в исследовательской работе. За последние 15 лет на кафедре прошли обучение 20 аспирантов, из которых 7 успешно защитили кандидатские диссертации. Так, под руководством проф. О.Б. Рудакова в 2008 году защитила кандидатскую диссертацию асс. Е.А. Хорохордина, в 2009 – О.В. Байдичева и А.М. Григорьев, в 2010 – Фан Винь Тхинь, в 2013 – И.Г. Кудухова. Под руководством проф. Г.В. Славинской в 2010 г. защитила кандидатскую диссертацию О.В. Куренкова. В 2012 г. под руководством проф. А.В. Калача защитил кандидатскую диссертацию А.М. Чуйков.



Состав кафедры химии в 1998 г.: 1-ый ряд слева направо: доц. С.И. Тарановская, доц. Л.Г. Барсукова, доц. М.И.Беликова, доц. О.Р. Сергуткина, доц. В.В.Шаталова, доц. В.В. Заречанская; 2-ой ряд: асс. О.Б. Кукина, ст. лаборант Р.Г. Черепихина, ст. преп. И.В. Анохина, зав. лаб. Л.И. Безрядина, ст. преп. И.И. Грекова, доц. Г.Г.Кривнева, лаб. Е.Ю. Куликова.



Рудаков Олег Борисович

С 2006 года на кафедре химии активно работает докторантура под научным консультированием проф. О.Б. Рудакова. С 2006 по 2014 гг. на кафедре проводили и проводят исследования в рамках 7 докторских диссертаций. В 2011 году защитил докторскую диссертацию доц. С.С. Глазков, в 2013 году - доц. Е.А. Подолина. В докторантуре повышают квалификацию доценты Артамонова О.В. (научный консультант Чернышев Е.М.), Хорохордина Е.А., Преображенский М.А., Калач Е.В., Никитина С.Ю. (научный консультант Рудаков О.Б.).

Совместно с кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций было открыто направление подготовки бакалавров «Химия, физика и механика материалов». Важнейшим отличительным признаком нового направления «Химия, физика и механика материалов» является междисциплинарный характер обучения, позволяющий подготовить исследователей-материаловедов, способных наиболее эффективно работать «на стыке наук» и находить оригинальные и быстрые решения первостепенных материаловедческих задач. Другим отличительным признаком направления «Химия, физика и механика материалов» является фундаментальная направленность в подготовке исследователей-материаловедов, получающих глубокие знания в области математики и механики, физики и химии. Практические навыки научно-исследовательской работы приобретаются студентами под руководством индивидуальных кураторов с 1-го курса обучения, а также на конкретных производствах в период стажировок — на старших курсах.

Сегодня на кафедре химии проводятся современные междисциплинарные исследования, направленные на получение новых классов функциональных конструкционных материалов, связанных с развитием приоритетных направлений науки в России. К фундаментальным и прикладным научным исследованиям кафедры химии относятся:

- изучение взаимосвязи состава со строением, структурой и свойствами строительных материалов;
- управление структурой и эксплуатационными свойствами строительных материалов, в том числе в условиях экстремального воздействия различных сред;
- развитие теоретических положений материаловедения, физико-химических аспектов создания строительных материалов нового поколения;
- развитие новых поколений наноматериалов и нанотехнологий;
- создание новых типов функциональных материалов;
- применение методов нелинейной динамики к решению материаловедческих задач.

На кафедре химии работают следующие научные направления исследований:

- Развитие теории и основ конструирования строительных наноструктурированных композитов нового поколения – руководитель д.т.н., проф., академик РААСН Е.М. Чернышов.
- Наноструктуры и нанотехнологии неорганических систем и строительных композитов – руководитель к.х.н., доцент О.В. Артамонова.
- Анализ органических соединений методами ВЭЖХ, ТСХ, ГЖХ; изучение органических компонентов стройматериалов – руководители д.х.н., проф. Рудаков О.Б. и д.к.х.н., доцент Е.А. Хорохордина.
- Синтез и химические превращения макромолекул; структура и свойства полимеров, многокомпонентных полимерных систем; наночастицы и супрамолекулярная химия – руководитель д.т.н., профессор С.С. Глазков.
- Техногенные продукты и их использование в строительных материалах – руководитель к.т.н., доцент Кукина О.Б.

В 2014 г. состоялись первые защиты выпускных бакалаврских работ, и кафедра химии стала выпускающей.

Кафедра обладает высоким научным потенциалом, обеспечиваемым наличием кадров высшей квалификации, обширной базой фундаментальных научных знаний, накопленным опытом практического решения сложных проблем, арсеналом современных экспериментальных методов исследования физических и физико-химических процессов в различных системах (РФА, ДТА, сканирующая электронная микроскопия и др.). Совместно со специалистами Центра коллективного пользования Воронежского ГАСУ и ведущими кафедрами сотрудниками кафедры химии ведутся научно-исследовательские и договорные работы.



Состав кафедры химии на 2013 г: 1-ый ряд слева направо: доц. О.Б. Кукина, асп. И.Г. Кудухова, доц. О.В. Слепцова, доц. Е.А. Хорохордина, доц. О.Р. Сергуткина, доц. Л.Г. Барсукова, зав. лаб. Р.Г. Черепихина, доц. Е.В. Калач, доц. Г.Ю. Вострикова. 2-ой ряд: доц. О.В. Артамонова, ведущий инж. Е.Ю. Гущина, проф. С.С. Глазков, проф. А.В. Калач, зав. каф. О.Б. Рудаков, доц. Г.Г. Кривнева, проф. Г.В. Славинская, инж. Е.В. Бабкина.



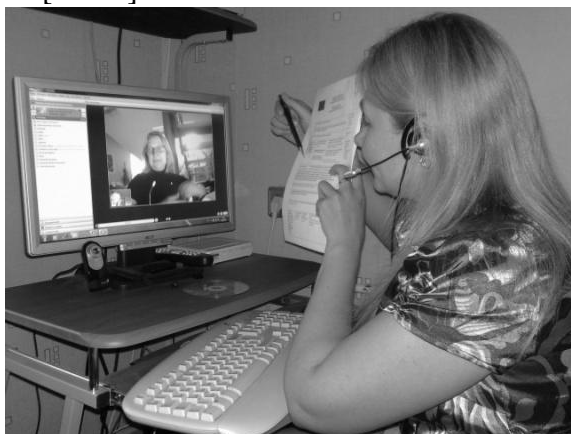
Выполнение НИР студентами направления: «Химия, физика и механика материалов»

Преподаватели и студенты активно участвуют в работе российских и международных научных конференций, публикуются в престижных журналах и академических изданиях. Только за последние 10 лет сотрудники, аспиранты и докторанты кафедры опубликовали около 600 статей, в отдельные годы из под пера наших ученых выходило до 120 статей в научных изданиях и в материалах тезисов.

Сотрудники кафедры О.Б. Кукина, О.В. Артамонова, заведующая лабораторией Р.Г. Черепихина принимают активное участие в процессе по внедрению в учебно-исследовательский процесс инновационных дистанционных образовательных технологий.

В настоящее время на кафедре работают три профессора д.х.н. О.Б. Рудаков, д.х.н. А.В. Калач, д.т.н. С.С. Глазков., доценты: к.х.н. О.В. Артамонова, к.х.н. Е.А. Хорохордина, к.х.н. к.т.н. О.Б. Кукина, Г.Ю. Вострикова, к.х.н. Н.А. Ходосова, к.х.н. Е.Г. Давыдова. Обеспечение и организацию учебного процесса осуществляют заведующая лабораторией Р.Г. Черепихина, инженер I кат. Е.В. Бабкина, вед. инженер Е.Ю. Гущина, техник М.А. Шведова.

Итогом учебно-методической работы преподавателей кафедры за период с 2004 по 2014 гг. стало издание 64 учебных пособия и методических указаний, наиболее важные из которых приведены в библиографическом списке [1-16]. Существенный вклад в копилку научных монографий Воронежского ГАСУ стали труды наших ученых [17-25]. В связи с большой долей прикладных исследований разработки кафедры химии отражены в целой серии патентов на изобретение [26-37].



Доцент О.Б. Кукина проводит занятие со студентами по скайпу



Состав кафедры химии в настоящее время: 1-ый ряд слева направо: проф. О.Б. Рудаков, проф. А.В. Калач, проф. С.С. Глазков, доц. доц. О.В. Артамонова, доц. Е.А. Хорохордина, доц. О.Б. Кукина, доц. Г.Ю. Вострикова. 2-ой ряд: доц. Н.А. Ходосова, доц. Е.Г. Давыдова, зав. лаб. Р.Г. Черепихина, ведущий инж. Е.Ю. Гущина, инж. Е.В. Бабкина, техник М.А. Шведова.

Таким образом, кафедра химии успешно развивается, адаптируясь к современным условиям, имеет широкий спектр научных исследований, представляющих интерес не только для строительного материаловедения, но и для экологической безопасности в строительстве и ЖКХ, пожарной безопасности, безопасности в техносфере, общей и органической химии, химии композитов и полимеров, химии воды и растворов, аналитической и физической химии.

Список литературы

1. Кукина О.Б., Слепцова О.В., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Аналитическая химия. ВГАСУ. Воронеж, 2014. 160 с.
2. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Полянский К.К. Биомолекулы: свойства, роль в биохимии человека, технологии получения. ВГАСУ. Воронеж, 2013. 149 с.

3. Куренкова О.В., Славинская Г.В., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Основы наук о жизни. ВГАСУ. Воронеж, 2013. 66 с.
4. Рудаков О.Б., Сизова Е.И. Научные публикации. Качество и количество (научно-методические материалы). ВГАСУ. Воронеж. 2013. 52 с.
5. Калач А.В., Тарханов А.К., Рудаков О.Б., Никишина А.И., Алексеева Е.В. Общая физика в задачах. Механика. Молекулярная физика и термодинамика. Электричество и магнетизм. ВГАСУ. Воронеж. 2012. 181 с.
6. Подолина Е.А., Небольсин А.Е., Костромин Н.П., Рудаков О.Б., Харитонов Л.А. Аналитическая химия. Методы контроля и анализа веществ. Электросталь, 2012. 132 с.
7. Барсукова Л.Г., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Химия органических соединений. Лабораторный практикум. Воронеж, 2012. 85 с.
8. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Барсукова Л.Г. Лабораторный практикум по химии. ВГАСУ. Воронеж, 2011. 124 с.
9. Сергуткина О.Р., Артамонова О.В., Барсукова Л.Г., Кривнева Г.Г., Кукина О.Б., Рудаков О.Б. Лабораторный практикум по химии. Учебное пособие. ВГАСУ, Воронеж, 2011, 108 с.
10. Подолина Е.А., Толешов А.К., Фролов А.В., Чибенёв Н.Н., Кудинова А.В., Небольсин А.Е., Рудаков О.Б., Жучков А.В. Неуправляемые горение и взрывы. Ч. 1. Учебное пособие. М.: ЭПИ НИТУ МИСиС, 2010. – 139 с.
11. Подолина Е.А., Толешов А.К., Фролов А.В., Чибенёв Н.Н., Кудинова А.В., Небольсин А.Е., Рудаков О.Б., Жучков А.В. М.: Неуправляемые горение и взрывы. Ч. 2. Учебное пособие. ЭПИ НИТУ МИСиС, 2010. – 108 с.
12. Говоров В.И., Плотников В.М., Толешов А.К., Подолина Е.А., Небольсин А.Е., Рудаков О.Б. Теоретические основы горения и взрыва. Учебное пособие. М.:ЭПИ МИСиС, 2008, 85 с.
13. Подолина Е.А., Небольсин А.Е., Костромин Н.П., Рудаков О.Б., Харитонов Л.А. Аналитическая химия. Методы контроля и анализа веществ. Учебное пособие. ЭПИ (филиала ГТУ МИСИ), г. Электросталь, 2008, 164 с.
14. Рудаков О. Б., Артамонова О.В., Барсукова Л.И., Калач А.В., Кривнева Г.Г., Славинская Г.В., Сергуткина О.Р. Вопросы прикладной химии в строительном материаловедении. Учебное пособие для студентов и магистрантов всех специальностей. Воронеж, ВГАСУ. 2007. 168 с.
15. Подолина Е.А., Небольсин А.Е., Кудинова А.В., Рудаков О.Б., Рощупкин В.М. Теория горения и взрыва. Сборник задач и упражнений. ЭПИ МИСиС, г. Электросталь, 2006, 97 с.
16. Барсукова Л. Г., Грекова И.И., Заречанская В. В., Кривнева Г.Г., Кукина О. Б., Рудаков О.Б., Сергуткина О.Р., Слепцова О.В., Тарановская С.И. Лабораторный практикум по химии. Воронеж, ВГАСУ 2005. 174 с.
17. Долгонос А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. Воронеж, ВГАСУ. 2013. 400 с.
18. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. Воронеж, ВГАСУ 2013. 300 с.
19. Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов. Саарбрюккен. LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 240 с.
20. Рудаков О.Б., Королькова Н.В., Полянский К.К., Котик О.А., Рудакова Л.В. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей. Лань. Санкт-Петербург, 2011. 576 с.

21. Полянский К.К., Рудаков О.Б., Подпорошникова Г.К., Хрипушин В.В., Верзилина Н.Д. Натуральные и искусственные подсластители. Свойства и экспертиза качества. Дели Принт. Москва, 2009. 252 с.
22. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (меланоидины). Дели Принт. М., 2008. 246 с.
23. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. Дели Принт. М., 2005. 312 с.
24. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Востров И.А., Федоров С.В., Приданцев А.А., Филиппов А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Водолей. Воронеж, 2004. 528 с.
25. Артамонова О.В. Нанокерамические материалы на основе ZrO_2 , стабилизированного IN_2O_3 . теория и эксперимент. Саарбрюккен. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 116 с.
26. Селеменев В.Ф., Ломова Т.С., Болотов В.М., Рудаков О.Б. Назарова А.А. Способ оценки качества антоцианового красителя, полученного бескислотным способом. Патент РФ №2306557 от 20.09.2007.
27. Глазков С.С., Семенова Л.К., Борисов Ю.М., Рудаков О.Б. Способ изготовления торцевых шашек для паркета. Патент РФ на изобретение №2327559 от 27.06.2008.
28. Щербаков С. Я., Полянская Н.К., Рудаков О.Б., Карпов С. И., Рудакова Л. В. Способ диагностики заболеваний роговицы. Патент РФ №2324183 от 10.05.2008.
29. Харитонов Л.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитонов И.Д. Способ определения дигидроксibenзолов в водных растворах. Патент РФ на изобретение № 2315994 от 27.01.2008.
30. Блажко В.А. Шебашева Е.Г., Плотников Л.Н., Каливградиян Э.С., Лещева Е.А., Рудаков О.Б. Состав для лечения воспалительного процесса в пародонте. Патент РФ на изобретение № 2323711 от 10.05.2008. В.А.
31. Харитонов Л.А., Калинкина С.П., Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Попова О.В. Способ концентрирования резорцина из водных растворов. Патент РФ №2324675 от 20.05.2008.
32. Никитина С.Ю., Никитин А.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Устройство для парофазного анализа твердой пробы. Патент РФ №2339034 от 20.10.2008.
33. Харитонов Л.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Харитонов Е.И. Способ определения антиоксидантов фенольного типа в растительном масле. Патент на изобретение RUS 2360244 02.04.2008.
34. Шмицько Е.И., Блажко В.А., Плотников Л.Н., Спасибухов Ю.Н., Шалеев О.Н., Рудаков О.Б. Способ получения высокопрочного гипса для стоматологии. Патент на изобретение RUS 2382003 28.03.2008.
35. Селеменев В.Ф., Харитонов Л.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Дурицын Е.П. Способ определения фенола в водном растворе. Патент на изобретение RUS 2415414 25.08.2009.
36. Леденев А.А., Усачёв С.М., Перцев В.Т., Рудаков О.Б., Барсукова Л.Г. Комплексная добавка для бетонной смеси. Патент на изобретение RUS 2443648 28.05.2010.
37. Никитина С.Ю., Никитин А.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Ионообменный фильтр для очистки этанола. Патент на полезную модель RUS 106132 22.02.2011.

Хорохордина Елена Алексеевна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ. Тел.: (473) 271-76-17.

E-mail: chorochordina@mail.ru.

Кукина Ольга Борисовна - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ. Тел.: (473) 271-76-17.

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru.

ПЕРСОНАЛИИ

К 75-летию профессора В.Ф. Селеменова



Крупному ученому в области ионообменной хроматографии и аналитической химии, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Владимиру Федоровичу Селеменову 20 октября 2014 г. исполнилось 75 лет.

Владимир Федорович родился 1939 г. в Белгородской области в семье учителей. Закончив школу с серебряной медалью, В.Ф. Селеменов в 1957 г. поступил на химический факультет Воронежского государственного университета, с которым жизнь связала его навсегда. После окончания учебы на химическом факультете В.Ф. Селеменов начал работу в проблемной лаборатории, а затем поступил в аспирантуру к известному ученому и видному организатору науки, профессору, ректору Воронежского университета В.П. Мелешко. Первые исследования молодого ученого были связаны с проблематикой сорбции красящих веществ анионообменными смолами [1,2], итогом исследований стала кандидатская диссертация, защищенная В.Ф. Селеменовым в 1972 г.

Выбор ионообменных процессов, ионообменных сорбентов в качестве объектов исследований в научной карьере оказался судьбоносным для В.Ф. Селеменова. Он развил методологию исследования ионного обмена с применением инфракрасной спектроскопии, успешно применил этот метод для изучения макроскопических и микроскопических свойств ионообменников, разработал способы расчета энергий водородной связи в ионообменнике и величин энтальпии [3,4]. Были найдены подходы в решении аналогичных задач с применением термического метода анализа [5]. Научно обоснованные и экспериментально подтвержденные разработки в этой области позволили количественно изучать гидратацию и определять физико-химические характеристики ионообменных материалов. Обобщение этих разработок вылилось в докторскую диссертационную работу, которую В.Ф. Селеменов успешно защитил в 1993 г.

В качестве сорбатов и аналитов, выделяемых сорбционными и хроматографическими методами из объектов и матриц природного происхождения Владимир Федорович выбрал физиологически активные вещества: аминокислоты, фосфолипиды, меланоидины, витамины и др. [5,10]. В более поздних исследованиях В.Ф. Селеменов со своими учениками стал обращать внимание на фармацевтический анализ, на контроль экотоксикантов в объектах окружающей среды [6-8], в частности, под его началом стали разрабатываться методики аналитического контроля физиологически активных веществ химическими сенсорами [9]. Результаты его научной деятельности опубликованы в многочисленных публикациях (около 1400), только в РИНЦ их зарегистрировано 700, среди них полтора десятка монографий, более 40 учебных пособий и более 30 авторских свидетельств СССР и патентов на изобретения Российской Федерации.

В 1995 г. В.Ф. Селеменову присуждено ученое звание профессора, а в 2007 г. – почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации». С 1998 г. он

работает заведующим кафедрой аналитической химии ВГУ. Владимир Федорович – член диссертационных советов на химическом факультете Воронежского государственного университета, член Научного совета РАН по аналитической химии. В 2001г. он создал журнал «Сорбционные и хроматографические процессы», и является его главным редактором. Этот научный журнал пользуется популярностью среди исследователей, входит в перечень ВАК и в настоящее время занимает 39 позицию в рейтинге РИНЦ среди 71 отечественного научного журнала химического профиля.

Важным результатом его научно-педагогической деятельности является подготовка 28 кандидатов и 8 докторов наук.

Владимир Федорович в молодости активно занимался легкой атлетикой. Он многократный чемпион Воронежской области в беге с препятствиями, в беге на средние дистанции, кандидат в мастера спорта. Ведущую роль играет его деятельность в военно-патриотическом клубе «Память». Преподаватели и студенты ВГУ и других учебных заведений преодолели бегом многие тысячи километров по десяткам маршрутов – местам боевой славы, всего состоялось 80 агитпробегов. Из городов-героев бегуны клуба «Память» еще не побывали с агитпробегом только в г. Мурманске [11]. Недавно вышла книга мемуаров В.Ф. Селеменова, которую он назвал «Химия на бегу» [12], в которой нашли отражение как события из научной и педагогической работы юбиляра, так и общественная, спортивная и воспитательная сторона его многогранной деятельности.

От имени сотрудников кафедры химии, управления научной деятельности Воронежского ГАСУ, как ученик и личный друг Владимира Федоровича поздравляю его со знаменательной датой, желаю ему здоровья, дальнейших творческих успехов и талантливых учеников!

Список литературы

1. Селеменов В.Ф. Ионнообменные методы очистки веществ. Воронеж: ВГУ, 1984. – 371 с.
2. Селеменов В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (меланоидины). Дели Принт. Москва, 2008. – 246 с.
3. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
4. Славинская Г.В., Селеменов В.Ф. Фульвокислоты природных вод. Воронеж: ВГУ, 2001. – 165 с.
5. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. – 156 с.
6. Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М., Стелайт, 2002. – 300 с.
7. Рудаков О.Б., Селеменов В.Ф. Физико-химические системы сорбат – сорбент элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ, 2003. – 300 с.
8. Селеменов В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. – 160 с.
9. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменов В.Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж, Научная книга. 2011. – 240 с.
10. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменов В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Воронеж: Изд-во «Водолей», 2004. – 527 с.
11. Память / Сб., посвященный 65-летию Победы в Великой Отечественной войне и 30-летию клуба «Память» ВГУ // Под ред. В.Ф. Селеменова. Составители: В.Ф. Селеменов, В.Г. Клюев, О.В. Гришаев и др. Воронеж: ВГУ, 2010. – 307 с.
12. Селеменов В.Ф. Химия на бегу. Воронеж: Научная книга. – 390 с.

Рудаков О.Б.

ЧЕРНЫШОВ ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ



Доктор технических наук, профессор, академик Российской академии архитектуры и строительных наук. В 1960 году с отличием окончил Воронежский инженерно-строительный институт по специальности "Производство строительных изделий и конструкций". С 1960 г. – инженер, старший инженер научно- исследовательского сектора института; с 1963 по 1966 гг. – аспирантура ВИСИ; в 1967г. защитил кандидатскую диссертацию; с 1967 г. – ассистент, старший преподаватель, с 1970 г. – доцент, в 1983 – 1991 гг. – заведующий кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов. В 1989 г. защитил докторскую диссертацию; в 1991 – 2006 гг. проректор по научной и инновационной работе ВГАСУ; с 1979 г. – научный руководитель Проблемной лаборатории силикатных материалов и конструкций. В 1994 году избран членом-корреспондентом, в 2002 году – академиком

Российской академии архитектуры и строительных наук. С 1994 г. – руководитель академического научно – творческого центра "Архстройнаука" Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; с 2004 г. – председатель президиума Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук.

Автор более 400 научных работ, в том числе 6 монографий, 10 авторских свидетельств и патентов.

Отмечен медалью «Ветеран труда» (1987 г.), нагрудными знаками «Почетный работник высшего профессионального образования России» (1998 г.), « Почетный дорожник России» (2003 г.), «Почетный строитель России» (2004 г.), «За заслуги перед Воронежским ГАСУ» (2005 г.), «Правительства Москвы -В.Г.Шухов» (2006 г.), «Гражданский инженер С-Петербургского ГАСУ» (2011 г.), удостоен дипломами «Почетный профессор Пензенского государственного университета строительства и архитектуры» (2006 г.), «Почетный профессор Волгоградского архитектурно-строительного университета» (2009 г.), «Международной Ассоциации строительных высших учебных заведений» (2010 г.), «Почетный академик Международной академии наук Экологии и Безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ)» (2010 г.), номинанта телевизионной премии Правительства Воронежской области «Лидер года» в номинации «Наука» (2013 г.), лауреат премии Администрации Воронежской области в области науки (2005, 2007 гг.), награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2010 г.), орденом Российского Союза строителей «За заслуги в строительстве» (2011 г.), лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники за 2012 год, удостоен Знака отличия «За заслуги перед Воронежской областью» (2013 г.).

Славчева Г.С., Артамонова О.В.

ШМИТЬКО ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ



Доктор технических наук, профессор. Возглавляет одно из направлений научной материаловедческой школы Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, созданной в середине прошлого века профессором Помазковым В.В. Направление ориентировано на исследование тех процессом тепло- и массопереноса в строительно-технологических процессах, какие в наибольшей степени определяют структуру и свойства многих строительных композитов. По возглавляемому направлению защищены 8 кандидатских и одна докторская диссертации, опубликовано более 220 научных работ, 4 монографии. Но самое главное – это внедрение научных разработок в производство. За свою предыдущую творческую жизнь научные разработки, выполненные Евгением Ивановичем внедрены более чем на 20 предприятиях. В 1987 году им получена государственная премия за широкое внедрение энергосберегающих режимов тепловой обработки железобетонных шпал на предприятиях Министерства строительных материалов

СССР.

В настоящее время Евгений Иванович также активно сотрудничает с предприятиями и поэтому пользуется большим авторитетом у производителей.

Несмотря на большую научную занятость основное свое время Евгений Иванович отдавал учебному процессу. Студент всегда у него был на первом месте. Изданы десятки весьма ценных методических и учебных пособий. Некоторые из них стала состоянием многих строительных вузов России и получили высокую оценку.

Наиболее значимые труды Шмитко Е.И.

Научные труды

1. Шмитко Е.И. Исследование вопросов твердения силикатного ячеистого бетона в крупноразмерных изделиях: автореф. дис.... канд. техн. наук – М., 1968. – 20 с.
2. Шмитко Е.И. Деформации газосиликатных панелей в процессе их запаривания// Строительные материалы. – 1968.- № 10. – с.19-20.
3. Шмитко Е.И., Федин А.А. Теоретические предпосылки процесса запаривания крупноразмерных изделий их силикатного ячеистого бетона// крупноразмерных Материалы совещания по ячеистому бетону. – М.: [б.и.], 1969. – с. 128-131.
4. Шмитко Е.И., Дибров Г.Д. Некоторые вопросы трещинообразования в ячеистых бетонах// Республиканская конференция по долговечности конструкций из ячеистых бетонов. – Таллин: [б.и.], 1972. – с. 102-104.
5. Шмитко Е.И., Ковалев С.К. Эффективность тяжелых бетонов на золо-шлаковых материалах Славянской ГРЭС// Проблемы комплексного использования отходов промышленности в народном хозяйстве: материалы республиканской научной конференции. - Киев.: [б.и.], 1972. – с. 186-192.
6. Шмитко Е.И., Ковалев С.К. Применение отходов горно-обогатительных комбинатов и зол электростанций в производстве строительных материалов// Материалы республиканской научной-технической конференции. - Киев.: [б.и.], 1973. – с. 47-49.
7. Шмитко Е.И., Сергеев А.М., Дибров Г.Д., Ковалев С.К. Применение местных материалов в строительстве. – Киев: Будевильник, 1974. – 282 с.

8. Шмитько Е.И. Управление структурой цементного камня в поризованном бетоне параметрами тепловлажностной обработки// Сборник трудов 4-го всесоюзного совещания по гидратации и твердению вяжущих. – Львов: [б.и.], 1981. – Б.с.
9. Шмитько Е.И., Пятов В.И. Внедрение термосных экономических режимов тепловой обработки железобетонных шпал// Промышленность строительных материалов: экспресс-информация. Серия 3: Промышленность сборного железобетона. – М.: ВНИИЭСМ, 1985. – вып. 5. – Б.с.
10. Шмитько Е.И. Новые представления о значении капиллярных сил в напряженном состоянии бетонных изделий при тепловлажностной обработке// Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1987. - №6.- С. 62-66.
11. Шмитько Е.И., Черкасов С.В. О формировании структуры и свойств долговечности ячеистого бетона в процессе тепловой обработки изделий// Республиканская научно-техническая конференция по долговечности конструкций из ячеистых бетонов. - Таллин. : [б.и.], 1987. – Б.с.
12. Шмитько Е.И., Святская Т.Г., Марков А.И., Черноусенко Г.И. Моделирование значений прочности бетона в изделиях для АСУТП// Материалы научно-технической конференции посвященной 60-летию ВИСИ. – Воронеж:[б.и.], 1991. – С. 82-83.
13. Шмитько Е.И. Управление процессами твердения бетона в свете решения проблем энергосбережения // Строительные материалы. – 1992.- № 11. – С.7-11.
14. Шмитько Е.И. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил// Строительные материалы. – 1993.- № 8. – С.26-29.
15. Шмитько Е.И. О влиянии влажностного фактора на процессы начального структурообразования в цементном тесте// Известия вузов. Строительство. – 1994. - №11. - С. 75-81.
16. Шмитько Е.И. Управление процессами твердения и структурообразования бетонов (вопросы управления, закономерности твердения и структурообразования под влиянием влажностного и температурного факторов, инженерно-технологические задачи): автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1995. – Б.с.
17. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Важинский А.Т. Роль внутренних сил в процессах раннего структурообразования керамических формовочных масс // Известия вузов. Строительство. – 1998. - №11.- С. 63-68.
18. Шмитько Е.И., Перцев В.Т., Головинский П.А. Роль дисперсности и влажности в процессах образования дисперсно-зернистых систем // Известия вузов. Строительство. – 1998. - №6.- С. 45-650.
19. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Важинский А.Т. Исследование вклада внутренних сил в процессе структурообразования моно- и полиминеральных керамических формовочных масс // Известия вузов. Строительство. – 1999. - №6.- Б.с.
20. Шмитько Е.И., Перцев В.Т., Колесник О.В., Тарановская С.И. Межфазные процессы при формировании структуры газонаполненных бетонов // Известия вузов. Строительство. – 1999. - №5.- С. 52-55.
21. Шмитько Е.И., Важинский А.Т. Некоторые предложения по переводу механических прессов для формирования керамического кирпича полусухим методом в автоматизированном режиме работы // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы пятых академических чтений РААСН. – Воронеж:[б.и.], 1999. – с. 605-609.
22. Шмитько Е.И., Суслов А.А. Оценка величины вклада внутренних сил дисперсной глинистой системы в процессе полусухого прессования изделий // Современные

- проблемы строительного материаловедения: материалы пятых академических чтений РААСН. – Воронеж:[б.и.], 1999. – с. 462-465.
23. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Никулин А.Д., Важинский А.Т. Кирпичным заводам – новые модернизированные механические пресса // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2000. - №9. – с. 18.
 24. Шмитько Е.И., Чернышов Е.М., Перцев В.Т. Управление процессами технологии, структурой и свойствами бетонов: монография. – Воронеж :[б.и.], 2002. – 343 с.
 25. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Турченко А.Е. Управление процессами раннего формирования структуры керамических материалов // Строитель. – 2003. - №2.- с.7
 26. Шмитько Е.И., Перцев В.Т. Усиление инженерной подготовки студентов специальности ПСК за счет междисциплинарных комплексов // Высшая и средняя профессиональная школа в России и за рубежом: библиографический указатель. – М.: НИИВО, 2004. – Вып.2, п. 3. – с.3.
 27. Шмитько Е.И., Перцев В.Т., Крылова А.В., Верлина Н.А. Бетонные и растворные смеси для восстановления мостовых конструкций // Известия вузов. Строительство. – 2005. - №1.- С. 20-26.
 28. Шмитько Е.И., Верлина Н.А., Смотров В.И. управление структурой бетона через влажностный фактор// Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2005. - №11. – с. 14-16.
 29. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М. Новый способ повышения эффективности процесса сушки керамических изделий // Строительные материалы. – 2006.- № 7. – с.20-22.
 30. Шмитько Е.И., Перцев В.Т., Головинский П.А. Межфазные явления в процессах формирования структуры дисперсно-зернистых материалов // Проблемы строительного материаловедения и новые технологии. - Белгород :[б.и.], 2007. – Б.с.
 31. Шмитько Е.И., Титова М.В. Управление структурой дисперсно-зернистых материалов с учетом дисперсности и внутренних сил // Строительные материалы. – 2007.- № 8. – С.72-73.
 32. Шмитько Е.И., Золотарева Н.Л., Пояркова Т.Н. Устойчивость газовой фазы и структура поризованного бетона // Строительные материалы. – 2007.- № 4. – С.20-22.
 33. Шмитько Е.И., Золотарева Н.Л., Пояркова Т.Н. Зависимость свойств пены газонаполненных строительных систем от технологических факторов/ Научный вестник. Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. Серия: Строительство и архитектура. - Воронеж: [б.и.], 2009. – №3. - с. 56-60.
 34. Шмитько Е.И., Золотарева Н.Л., Рудаков О.Б. Применение критерия SloqP для априорной оценки дифильных свойств новых соединений ПАВ, применяемых в производстве поризованных бетонов // Строительные материалы и изделия: межвузовский сборник научных трудов. - Магнитогорск:[б.и.], 2008. –Б. с.
 35. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М. Оптимизация режимов сушки сырца керамического кирпича при контактно-диффузном способе // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. - №7-8. – С. 69-73.
 36. Шмитько, Е.И., Н.А. Верлина, М.Х. Таман Особенности процессов твердения цементосодержащих систем в условиях пониженной влажности // Журнал ПГС. – М. 2010. - № 9. - С. 31 – 33.
 37. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Козодаев С.П., М.Х.А. Мохти Эффективность применения побочного продукта аммиачного производства в качестве противоморозной добавки в цементный бетон // Научный вестник. Воронежский

государственный архитектурно-строительный университет. Серия: Строительство и архитектура. - Воронеж: [б.и.], 2010. - № 3 (19). – С. 68 - 72.

38. Шмитько Е.И., Бедарев А.А. Оптимизация структуры газосиликата с применением мультипараметрической модели // Строительные материалы – 2013. - №4 – Б.с.
39. Шмитько Е.И., Резанов А.А., Бедарев А.А. Мультипараметрическая оптимизация структуры ячеистого силикатного бетона // Инженерно-строительный журнал. – 2013. - №3(38).
40. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Верлина Н.А. Особенности структурообразования бетонов с модифицирующими добавками различных типов // Бетон и железобетон. – М. – 2013. - №2.

Учебно-методические издания

1. Шмитько Е.И., Никулин А.Д., Зуев Б.М. Проектирование предприятий по производству строительных материалов и изделий. – Санкт-Петербург: Проспект науки, 2006. – 352 с.
2. Шмитько Е.И., Шаталова В.В., Суслов А.А. Химия цемента и вяжущих веществ. – Санкт-Петербург: Проспект науки, 2006. – 206 с.
3. Шмитько Е.И. Процессы и аппараты технологии строительных материалов и изделий: учебное пособие. – Санкт-Петербург: Проспект науки, 2010. – 735 с.

Авторские свидетельства и патенты

1. Шмитько Е.И., Ковалев С.К. Бетон на золошлаковых отходах Славянской и Мироновской ГРЭС и изделия из него: ТУ 69 УССР- [Б.м.]: Минсельстрой, 1972. – Б.с.
2. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Важинский А.Т. Механический пресс для полусухого формирования сырца кирпича в два этапа за один ход прессующего инструмента: патент 2116194 Российская Федерация: МИК⁶ В 28 В 3/08; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. - № 96115772; заявлено 27.06.98; опубликовано 27.07.98, Бюл. №21. – Б.с.
3. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М., Важинский А.Т. Способ сушки отформованного кирпича-сырца: патент 2274621 Российская Федерация: МПК СО4В 33/00; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. - № 2004116165/03; заявлено 07.06.04; опубликовано 20.04.06, БИ. №11. – 4с.
4. Шмитько Е.И., Блажко В.А., Плотников Л.Н., Спасибухов Ю.Н., Рудаков О.Б. Способ получения высокопрочного гипса для стоматологии: патент 2382003; опубликовано 20.00.10, Бюл. №5. – 5с.

Власов В.В.

**ВЛАСОВ ВИКТОР ВАСИЛЬЕВИЧ – ДЕКАН
СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ВОРОНЕЖСКОГО ГАСУ**



Власов Виктор Васильевич – заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций, декан Строительно-технологического факультета (СТФ) с 2010 г., кандидат технических наук, профессор. СТФ организован в мае 1944 года и отмечает в этом году свой 70-летний Юбилей. Он был создан для подготовки специалистов принципиально новой строительной квалификации - инженеров-строителей-технологов по специальности «Производство строительных изделий и деталей» (ПСИД) для работы на предприятиях строительной индустрии. Первый прием на факультет составил 15 человек. За время существования факультета на его кафедрах подготовлено свыше 20

докторов наук и более 100 кандидатов наук. Профессорско-преподавательский состав факультета бережно сохраняет и приумножает добрые традиции факультета: новаторский подход к организации и совершенствованию учебного процесса, постоянный поиск новых методов повышения качества подготовки молодых специалистов, развитие научных исследований, преданность своему делу. Благодаря этому факультет имеет хорошие перспективы для дальнейшего развития. Немалую лепту внес в дело развития СТФ Виктор Васильевич. Он прекрасный педагог, которого уважают и любят все преподаватели и студенты факультета. В.В. Власов 20 лет является ученым секретарем специализированного диссертационного совета, долгое время возглавлял управление подготовки кадров высшей квалификации Университета. Он очень скрупулезно и ответственно относится не только к педагогической, административной, но и к научно-исследовательской работе.

Избранные труды Власова В.В.

1. Гончарова Н.С., Перцев В.Т., Власов В.В., Рудаков О.Б. Высококачественные бетоны на основе местных сырьевых материалов, модифицированные нанотрубками//Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2012. № 2. С. 46-54.
2. Загоруйко Т.В., Перцев В.Т., Власов В.В. Разработка композиционных термостойких материалов для повышения огнестойкости железобетонных конструкций//Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2012. № 2. С. 62-68.
3. Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г., Власов В.В. Высокопрочное гипсоцементноцеолитовое вяжущее//Строительные материалы. 2010. № 2. С. 53-55.
4. Власов В.В., Барсукова Л.Г., Кривнева Г.Г. зависимость процессов структурообразования известьсодержащих вяжущих от щелочной составляющей силикатных и алюмосиликатных компонентов//Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2010. № 1. С. 100-105.
5. Власов В.В., Барсукова Л.Г., Кривнева Г.Г., Баутина Е.В. Структурные изменения ячеистого силикатного бетона в ограждающих конструкциях после длительной эксплуатации//Строительные материалы. 2008. № 1. С. 18-19.

Рудаков О.Б.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чернышов Е.М. Некоторые итоги развития научных исследований в области системно - структурного строительного материаловедения и технологий (к 70-летию открытия специальности инженер–строитель–технолог в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете).	3
Тутов Е.А. Перспективы хромогенных композитных покрытий для “умных” окон.	18
Головинский П.А. Теоретические основы технологии переноса экситонов между наносистемами.	23

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Дмитриев О.С., Худяков В.В., Дмитриев А.О. Технологические проблемы производства толстостенных изделий из конструкционных стеклопластиков.	32
Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И. Дифференцированная активация алюмосиликатов для создания экологичных клеевых композиций.	41
Стородубцева Т.Н. Использование в композите древесины при производстве несущих опорных конструкций (шпал)	46
Глазков С.С., Кукина О.Б., Будасов С.Б., Черепяхин А.М. Разработка комплексной стабилизирующей добавки для цементогрунтов.	53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Шмитько Е.И., Верлина Н.А. О некоторых физико-химических аспектах процессов структурообразования бетонов с участием воды.	59
Кочев А.Г., Сергиенко А.С. Решение задачи по расчету температурных полей оконных откосов зданий.	67

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Барсуков В.И., Дмитриев О.С., Ляшенко Ю.П. Атомно-абсорбционная пламенная спектрофотометрия как метод контроля объектов горнообогачительной промышленности.	77
Артамонова О.В., Кукина О.Б. Исследование кинетики набора прочности модифицированного цементного камня.	83
Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Чан Хай Данг, Хорохордин А.М. Определение бисфенола А в эпоксидной смоле методом тонкослойной хроматографии	92

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Калач Е.В. Моделирование процесса горения древесно-полимерного композита	100
Жидко Е.А., Жидко А.О., Муштенко В.С. Проблемы и современное состояние экологической безопасности хозяйствующих субъектов.	107
Черепяхин А.М. Влияние физико-химических параметров бинарных растворов на их пожарную опасность.	115
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Применение мембран для удаления органических веществ.	119

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Хорохордина Е.А., Кукина О.Б. Химия строительству. К 70-летию кафедры Химии Воронежского ГАСУ	130
--	-----

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков О.Б. К 75-летию профессора В.Ф. Селеменова	140
Славчева Г.С., Артамонова О.В. Чернышов Евгений Михайлович	142
Власов В.В. Шмитько Евгений Иванович	143
Рудаков О.Б. Власов В.В. - декан Строительно-технологического факультета ВГАСУ.	147



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет»**

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

E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Тел. +7(473)292-66-64, м.т. 8-952-958-06-64

Центр коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова

Начальник ЦКП Хорохордин Алексей Митрофанович

Лаборатория физико-химических исследований

ОБОРУДОВАНИЕ

Анализатор гранулометрический FRITISCH (Германия)
Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator (Россия)
Порошковый рентгеновский дифрактометр ARLX'TRA (Швейцария)



ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Измерение размеров и формы частиц. Измерение трехмерной
топологии и параметров микрорельефа поверхности
Проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов в
области химии, минералогии, материаловедении, черной и цветной
металлургии, машиностроении, фармакологии.
Проведение химического анализа воды

Лаборатория грунтоведения, механики грунтов и инженерной геологии

ОБОРУДОВАНИЕ

Комплект Оборудования «ГЕОТЕК» (Россия)
Шкаф сушильный, весы электронные, водонагреватель
Конус Васильева, эксикаторы, бюксы, фарфоровые ступки,
выпаривательные чаши, секундомер, набор сит, дистиллятор,
пикнометры, тигли, мерные цилиндры, ареометр



ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Компрессионные испытания образцов грунта вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН
Испытание образцов грунта методом одноплоскостного среза
Испытание образцов грунта в условиях трехосного сжатия вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН.
Проведение инженерно-геологических изысканий при проектировании и строительстве зданий и
сооружений, автомобильных дорог, аэродромов и других объектов строительства

Лаборатория строительных материалов и технологий



ОБОРУДОВАНИЕ

Тепловизор FLIR B425 (Швеция)
Гидравлическая испытательная система INSTRON Satec 1500HDX (Великобритания)
Универсальная напольная электромеханическая испытательная система INSTRON 5982 (Великобритания)
Эмиссионный спектрометр СПАС-02 (Россия)
Испытательная система для динамических и статических испытаний INSTRON 8802 (Великобритания)
Маятниковый электромеханический копер (Великобритания)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Обследования в строительстве и энергетике
Проведение испытаний материалов на растяжение, сжатие и изгиб с усилиями до 1500 кН
Испытания на сжатие, изгиб в статическом и динамическом режимах
Анализ химического состава металлов и сплавов
Испытание на удар образцов Шарпи и Менаже.
Определение морозостойкости и теплопроводности строительных материалов

Дорожная лаборатория

ОБОРУДОВАНИЕ

Вибростол ВСА, прибор CRT-IND Соорет, плотномер динамический КП-150 (Россия)
Анализатор асфальта выжиганием АВА 7/35, смеситель МЛА-30 (Россия)
Дуктилометр ДАФ-980, аппарат Фрааса, пенетрометр ПН-10Б (Россия)
Термокриостат ТКС-20, аппарат АТВО-20, прибор КИШ-20 (Россия)
Пресс Uniframe 70-T0108/E, полочный барабан КП 123Ф, печь, морозильный ларь, комплект весов, комплект сит (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Испытание вяжущих и заполнителей для асфальтобетонов
Определение физико-механических свойств асфальтобетона



ОБОРУДОВАНИЕ

Ферроскан PS 200 HILTI (Швейцария)
Испытательная система INSTRON 600 KN (Великобритания)
Силовой пол с домкратом 200 т (Россия)
Стенды для исследования напряженно-деформированного состояния оснований и фундаментов (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Определение расположения арматуры в конструкциях
Испытание строительных конструкций на изгиб с усилием до 60 т
Исследование напряженно-деформированного состояния строительных конструкций
Измерение перемещений и напряжений в основаниях и фундаментах

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного
университета

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
2014, выпуск 2 (9)**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

*Подписано в печать. 24.12.2014. Формат 60x84 1/8. Уч. - изд. 18,8 л. Усл. - печ. л. 18,9.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №*

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского ГАСУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84